



# Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: “Síntesis y Reactividad Química”

Complejos semisandwich de Rutenio(II)  
con ligandos alenilideno o alquenilfosfina:  
Reactividad frente a nucleófilos.

**Isaac García de la Arada**

**Tesis Doctoral**

**2014**





## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: COMPLEJOS SEMISANDWICH DE RUTENIO (II) CON LIGANDOS ALENILIDENO O ALQUENILFOSFINA: REACTIVIDAD FRENTE A NUCLEÓFILOS	Inglés: HALF-SANDWICH RUTHENIUM (II) COMPLEXES BEARING ALENYLLIDENE OR ALKENYLPHOSPHANE LIGANDS: REACTIVITY TOWARDS NUCLEOPHILES
2.- Autor	
Nombre: ISAAC GARCÍA DE LA ARADA	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

### RESUMEN (en español)

En el presente trabajo se recoge la síntesis de nuevos complejos semisandwich indenilo y *p*-cimeno de rutenio(II) y el estudio de la reactividad de estos complejos centrado en la activación de alquinos terminales y la incorporación de ligandos hemilábiles alquenilfosfina en la esfera de coordinación del metal.

En el *Capítulo 1* se describen nuevos compuestos carbeno y alenilideno obtenidos mediante la activación de alquinos terminales por el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$  (**1.1** y **1.2**). Se estudia a continuación la reactividad de los compuestos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}] [\text{PF}_6]$  (**1.3** y **1.5**) frente a distintos nucleófilos. Se observa cómo, en función de las propiedades estéricas y electrónicas de los restos  $\text{R}^1\text{R}^2$  del alenilideno y del nucleófilo empleado, la regioselectividad del ataque nucleófilo es diferente. Así, de forma general los nucleófilos aniónicos atacan al  $\text{C}_\gamma$  de la cadena carbonada y los neutros pueden atacar al  $\text{C}_\alpha$  o al  $\text{C}_\gamma$ ; si bien, en algunos casos, se observa una isomerización posterior desde el derivado alquinilo al derivado alenilo, termodinámicamente más estable. Una reactividad diferente se observa al emplear alilfosfinas como nucleófilos, aislando los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C=CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}] [\text{PF}_6]$  (**1.21** y **1.22**) que contienen un nuevo ligando coordinado  $\kappa^3(\text{C,C,C})$ .

En el *Capítulo 2* se aborda la síntesis de nuevos complejos semisandwich de rutenio(II) con los ligandos alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP)



coordinados  $\kappa^1(P)$  y  $\kappa^3(C,C,C)$ . Las pruebas realizadas sobre estos compuestos confirman el comportamiento hemilábil de las alquenilfosfinas como ligandos. En este *Capítulo* se recogen también reacciones de ataque nucleófilo con reactivos aniónicos, los cuales se adicionan al doble enlace coordinado del ligando alquenilfosfina. En el caso del empleo de tiolatos se pueden obtener nuevos ligandos coordinados  $\kappa^3(P,C,S)$ . También se establece una comparación entre los fragmentos metálicos estudiados  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})(PPh_3)]$  y  $[Ru(\eta^5-C_9H_7)(PPh_3)]$ , cuyas diferentes propiedades electrónicas dan lugar a ciertas diferencias en la reactividad observada.

Finalmente, en el *Capítulo 3* se estudia el ataque de nucleófilos neutros  $P$ -dadores sobre los complejos  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})\{\kappa^3-(P,C,C)-R_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$  (**2.3** y **2.4**) y  $[Ru(\eta^6-C_9H_7)\{\kappa^3-(P,C,C)-R_2PCH_2CH=CH_2\}(PPh_3)][BPh_4]$  (**2.9**) descritos en el *Capítulo* anterior. Se han empleado para ello fosfitos y fosfinas, cuyas distintas propiedades electrónicas dan lugar a reactividades diferentes. Así, los fosfitos  $\pi$ -aceptores como nucleófilos se coordinan al centro metálico por apertura de la olefina. Sin embargo, las fosfinas terciarias generan diastereoselectivamente nuevos ligandos rutenafosfaciclo con sustituyentes fosfonio por ataque de las mismas sobre la cara no coordinada de la olefina. En la mayoría de los casos el isómero obtenido es el cinéticamente estable, observándose una evolución hacia el isómero de control termodinámico, permitiendo así la obtención selectiva de cada uno de los diastereoisómeros posibles.



## RESUMEN (en Inglés)

This work presents the synthesis of new indenil and *p*-cymene semisandwich ruthenium(II) complexes. The study of their reactivity is focused on alkyne activation and the coordination of hemilabile alkenylphosphane ligands to the metal centre.

In *Chapter 1* new carbene and allenylidene complexes are described, obtained through terminal alkynes activation by the compound  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (**1.1** and **1.2**). The reactivity of complexes  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.3** and **1.5**) towards different nucleophiles is explored. Steric and electronic properties of both the allenylidene chain and the nucleophile affect to the regioselectivity observed in the process. Thus, it is generally observed that anionic nucleophiles tend to attack to the  $\text{C}_\gamma$  of the allenylidene while neutral nucleophiles may perform a  $\text{C}_\alpha$  or  $\text{C}_\gamma$  attack. However, in some cases a migration from the alkynyl to the allenyl derivate, thermodynamically stable, is observed. A different reactivity is observed employing allylphosphanes as nucleophiles and new complexes  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.21** and **1.22**) are obtained with a new  $\kappa^3(\text{C,C,C})$  coordinated ligand.

*Chapter 2* tackles the synthesis of new semisandwich ruthenium(II) complexes bearing allyldiphenylphosphane (ADPP) and allyldiisopropylphosphane (ADIP) ligands coordinated  $\kappa^1(\text{P})$  and  $\kappa^3(\text{C,C,C})$ . The hemilability of these alkenylphosphanes in those complexes has been confirmed. This *Chapter* also introduces nucleophilic attack reactions with anionic reagents, which add to the coordinated olefin of the alkenylphosphane ligand. The use of thiolates as nucleophiles may allow the formation of new  $\kappa^3(\text{P,C,S})$  ligands.

Both organometallic fragments  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{PPh}_3)]$  and  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)]$  are studied so we can establish a comparison between them. Their different electronic properties lead to some differences in reactivity towards nucleophiles.

Finally, in *Chapter 3* nucleophilic attack with neutral P-donor reagents to complexes  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.3** and **2.4**) and  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-$



$C_9H_7$ )  $\{\kappa^3-(P,C,C)-R_2PCH_2CH=CH_2\} (PPh_3)[BPh_4]$  (**2.9**) is studied. Phosphites and phosphines were employed to this purpose and their different electronic properties lead to different reactivities.

Thus,  $\pi$ -acceptor phosphites coordinate to the metal centre opening the olefin. By contrast, tertiary phosphanes give rise to the diastereoselective formation of new ruthenaphosphacycles with a phosphonium substituent, produced by attack of the phosphane to the non-coordinated face of the olefin.

In most cases the kinetic diastereoisomer is obtained and it evolves to the thermodynamically stable isomer. This process allows us to isolate either of the two possible diastereoisomers selectively.

SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA



## Abreviaturas

ADIP	Alildiisopropilfosfina
ADPP	Alildifenilfosfina
<sup>n</sup> Bu	n-butilo
<sup>t</sup> Bu	<i>Tert</i> -butilo
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Ciclopentadienilo (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
Cp*	Pentametilciclopentadienilo (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dppe	1,2-Bis(difenilfosfino)etano
dppm	1,1-Bis(difenilfosfino)metano
eq	Equivalentes
E/M	Espectrometría de Masas
ESI	Electrospray Ionization
Et	Etilo
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
Hz	Hertzios
Ind	Indenilo (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup> )

IR	Infrared Spectroscopy
d	Débil
m	Media
f	Fuerte
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Metilo
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoide Plot
<i>p</i> -cim	<i>para</i> -cimeno ó 4-isopropiltolueno ( <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Me)
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
<sup>i</sup> Pr	<i>Iso</i> -propilo
PTA	1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano
py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete
sa	Singlete ancho
d	Doblete
dd	Doble doblete
t	Triplete
c	Cuatriplete
sept	Septuplete
m	Multiplete
t.a.	Temperatura ambiente
Tf	Trifluorometanosulfonato
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Tp	Hidrurotris(pirazolil)borato

# Índice

Introducción general	1
Capítulo 1. Complejos alenilideno de rutenio(II). Reactividad frente a nucleófilos.	7
1. I. Introducción	9
1. II. Discusión de resultados	25
1. II. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores con ligando fosfito: Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Et ( <b>1.1</b> ); R = Me ( <b>1.2</b> )).	29
1. II. 2 Activación de alcoholes propargílicos y alquinos terminales.	30
1. II. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]$ $[\text{PF}_6]$ ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph, Ph}$ , R = Et ( <b>1.3</b> ), R = Me ( <b>1.4</b> ); $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ , R = Et ( <b>1.5</b> )).	30
➤ Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)]$ $[\text{PF}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>1.4</b> · $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	33
1. II. 2. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Ph}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ $[\text{PF}_6]$ ( <b>1.6</b> ) y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ $[\text{PF}_6]$ ( <b>1.7</b> ).	37
1. II. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ $[\text{PF}_6]$ ( <b>1.8</b> ).	39
➤ Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ $[\text{PF}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>1.8</b> · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).	41
1. II. 3 Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos aniónicos O y S-dadores.	43
1. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1.9</b> ).	43
1. II. 3. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{SR})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me ( <b>1.10</b> ), <sup>i</sup> Pr ( <b>1.11</b> ), <sup>t</sup> Bu ( <b>1.12</b> )).	45
1. II. 3. C Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SR})=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me, ( <b>1.13</b> ); R = <sup>i</sup> Pr ( <b>1.14</b> ); R = <sup>t</sup> Bu ( <b>1.15</b> )).	46

1. II. 3. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SMe})=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1.16</b> ).	48
1. II. 4	Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos neutros N y P-dadores.	50
1. II. 4. A	Reacciones con $\text{PMe}_3$ . Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}(\text{PMe}_3)\text{R}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph, Ph}$ ( <b>1.17</b> ); $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ ( <b>1.18</b> )) y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{PMe}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.19</b> ).	50
1. II. 4. B	Reacciones con $\text{P}(\text{OEt})_3$ : Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.20</b> ).	53
1. II. 4. C	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.3</b> ) frente a alilfosfinas. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{C}, \text{C}, \text{C})\text{-}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$ ( $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ ( <b>1.21</b> ), $\text{R} = \text{Ph}$ ( <b>1.22</b> )).	55
	➤ Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{C}, \text{C}, \text{C})\text{-}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6] \cdot \text{CHCl}_3$ ( <b>1.21</b> · $\text{CHCl}_3$ ).	58
1. II. 4. D	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.5</b> ) frente a alilfosfinas.	61
	➤ Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>1.27</b> · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).	64
<b>1. III.</b>	<b>Parte experimental</b>	67
	➤ Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.	69
1. III. 1	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]$ ( $\text{R} = \text{Et}$ ( <b>1.1</b> ); $\text{R} = \text{Me}$ ( <b>1.2</b> )).	72
1. III. 2	Activación de alcoholes propargílicos y alquinos terminales.	74
1. III. 2. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph, Ph}$ , $\text{R} = \text{Et}$ ( <b>1.3</b> ), $\text{R} = \text{Me}$ ( <b>1.4</b> ); $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ , $\text{R} = \text{Et}$ ( <b>1.5</b> )).	74
1. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Ph}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.6</b> ).	77
1. III. 2. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.7</b> ).	78
1. III. 2. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( <b>1.8</b> ).	80
1. III. 3	Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos aniónicos O y S-dadores.	81
1. III. 3. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}(\text{OMe})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1.9</b> ).	81
1. III. 3. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}(\text{SR})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ ( $\text{R} = \text{Me}$ ( <b>1.10</b> ), $\text{}^i\text{Pr}$ ( <b>1.11</b> ), $\text{}^t\text{Bu}$ ( <b>1.12</b> )).	82

1. III. 3. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SR})=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me, <b>(1.13)</b> ; R = <sup>i</sup> Pr <b>(1.14)</b> ; R = <sup>t</sup> Bu <b>(1.15)</b> ).	85
1. III. 3. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SMe})=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ <b>(1.16)</b> .	89
1. III. 4	Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos neutros P-dadores.	90
1. III. 4. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{PMe}_3)\text{R}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> = Ph, Ph <b>(1.17)</b> ; R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> = C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <b>(1.18)</b> ).	90
1. III. 4. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{PMe}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ <b>(1.19)</b> .	92
1. III. 4. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ <b>(1.20)</b> .	93
1. III. 4. D	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{C},\text{C},\text{C})\text{-C}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$ (R = <sup>i</sup> Pr <b>(1.21)</b> , R = Ph <b>(1.22)</b> ).	95
1. III. 4. E	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (R = <sup>i</sup> Pr <b>(1.23)</b> , R = Ph <b>(1.24)</b> ).	97
1. III. 4. F	Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2)=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ <b>(1.25)</b> .	99
1. III. 4. G	Caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{C},\text{C},\text{C})\text{-C}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$ <b>(1.26)</b> y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ <b>(1.27)</b> .	100
<b>Capítulo 2.</b>	<b>Complejos semisandwich de rutenio(II) con ligandos hemilábiles alilfosfina. Reactividad frente a nucleófilos aniónicos.</b>	<b>103</b>
<b>2. I.</b>	<b>Introducción.</b>	<b>105</b>
<b>2. II.</b>	<b>Discusión de resultados.</b>	<b>121</b>
2. II. 1.	Síntesis y caracterización de los complejos precursores con alilfosfinas: Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = <sup>i</sup> Pr <b>(2.1)</b> ; R = Ph <b>(2.2)</b> ).	125
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ <b>(2.2)</b> .	127
2. II. 2.	Estudio de la hemilabilidad de los ligandos alilfosfina en los complejos <b>2.1</b> y <b>2.2</b> .	129
2. II. 2. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr <b>(2.3)</b> ; R = Ph <b>(2.4)</b> ).	129
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ <b>(2.3)</b> .	133

2. II. 2. B	Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.5); R = Ph (2.6)).	135
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2.6).	137
2. II. 2. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.7); R = Ph (2.8)).	139
2. II. 3.	Estudio comparativo en complejos semisandwich de rutenio(II) con el ligando auxiliar indenilo.	140
2. II. 3. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (2.9).	141
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2.9 · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).	142
2. II. 3. B	Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (2.10).	144
2. II. 4.	Reactividad frente al hidruro como nucleófilo aniónico.	146
2. II. 4. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.11), Ph (2.12)) y $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2.13).	146
2. II. 4. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (2.14).	149
2. II. 5.	Reactividad frente a nucleófilos aniónicos S-dadores.	150
2. II. 5. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$ (R = Me (2.15), R = <sup>i</sup> Pr (2.16); R = <sup>t</sup> Bu (2.17)).	150
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SMe})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$ (2.15).	154
2. II. 5. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(S\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$ (2.18).	156
2. II. 5. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me (2.19), R = <sup>i</sup> Pr (2.20); R = <sup>t</sup> Bu (2.21)).	157
<b>2. III.</b>	<b>Parte experimental.</b>	159
2. III. 1.	Alilfosfinas coordinadas $\kappa^1(P)$ . Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.1); R = Ph (2.2)).	161
2. III. 2.	Alilfosfinas coordinadas $\kappa^3(P,C,C)$ . Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.3); R = Ph (2.4)).	164
2. III. 3.	Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores.	166

2. III. 3. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.5); R = Ph (2.6)).	166
2. III. 3. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.7); R = Ph (2.8)).	168
2. III. 4.	Síntesis y caracterización de complejos con el ligando auxiliar indenilo.	171
2. III. 4. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (2.9).	171
2. III. 4. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (2.10).	172
2. III. 5.	Reactividad frente al hidruro como nucleófilo aniónico.	174
2. III. 5. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$ (R = <sup>i</sup> Pr (2.11), Ph (2.12)) y $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2.13).	174
2. III. 5. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (2.14).	176
2. III. 6.	Reactividad frente a nucleófilos aniónicos S-dadores.	178
2. III. 6. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$ (R = Me (2.15), R = <sup>i</sup> Pr (2.16); R = <sup>t</sup> Bu (2.17)).	178
2. III. 6. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$ (2.18).	181
2. III. 6. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me (2.19), R = <sup>i</sup> Pr (2.20); R = <sup>t</sup> Bu (2.21)).	183
<b>Capítulo 3.</b>	<b>Reactividad de complejos semisandwich de rutenio(II) con alilfosfinas frente a nucleófilos neutros P-dadores.</b>	<b>187</b>
<b>3. I</b>	<b>Introducción.</b>	<b>189</b>
<b>3. II</b>	<b>Discusión de resultados.</b>	<b>197</b>
3. II. 1	Obtención de complejos con ligandos $\kappa^2(P,C)$ .	201
3. II. 1. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{Cl}]$ (R = <sup>i</sup> Pr (3.1); R = Ph (3.2)).	201
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{Cl}]$ (3.1).	204
3. II. 1. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr (3.3); R = Ph (3.4)).	207

3. II. 1. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}'_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ ( $\text{R} = \text{iPr}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ( <b>3.5</b> ); $\text{R} = \text{Ph}$ , $\text{R}' = \text{iPr}$ ( <b>3.6</b> )).	209
3. II. 2	Reactividad general frente a nucleófilos neutros P-dadores.	210
3. II. 2. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}'_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ ( $\text{R}' = \text{Me}$ , $\text{R} = \text{iPr}$ ( <b>3.7</b> ), $\text{Ph}$ ( <b>3.8</b> ); $\text{R}' = \text{Ph}$ , $\text{R} = \text{iPr}$ ( <b>3.9</b> ), $\text{Ph}$ ( <b>3.10</b> )).	210
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>3.8</b> · $\text{MeOH}$ ).	212
3. II. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1-(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.11</b> ).	214
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1-(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4] \cdot \frac{1}{2}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ( <b>3.11</b> · $\frac{1}{2}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).	216
3. II. 2. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1-(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OR}')_3\}][\text{BPh}_4]$ ( $\text{R} = \text{iPr}$ , $\text{R}' = \text{Me}$ ( <b>3.12</b> ), $\text{Et}$ ( <b>3.13</b> ), $\text{Ph}$ ( <b>3.14</b> ); $\text{R} = \text{Ph}$ , $\text{R}' = \text{Me}$ ( <b>3.15</b> ), $\text{Et}$ ( <b>3.16</b> ), $\text{Ph}$ ( <b>3.17</b> )).	218
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1-(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.15</b> ).	220
3. II. 3	Compuestos con el ligando auxiliar indenilo.	222
3. II. 3. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2-(P,C)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.18</b> ).	222
3. II. 3. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3-(P,C,C)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.19</b> ).	224
3. II. 4	Reactividad frente a la fosfina dppm.	226
3. II. 4. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{dppm})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ ( $\text{R} = \text{iPr}$ ( <b>3.20</b> ), $\text{Ph}$ ( <b>3.21</b> )).	226
3. II. 4. B	Desprotonación y funcionalización del fragmento dppm en los complejos <b>3.20</b> y <b>3.21</b> .	227
3. II. 5	Diastereoselectividad en el ataque nucleófilo de fosfinas.	234
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.4'</b> ).	234
<b>3. III</b>	<b>Parte experimental.</b>	243
➤	Cálculos teóricos realizados	245
3. III. 1	Obtención de complejos con ligandos $\kappa^2(P,C)$ .	246
3. III. 1. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{Cl}]$ ( $\text{R} = \text{iPr}$ ( <b>3.1</b> ); $\text{R} = \text{Ph}$ ( <b>3.2</b> )).	246
3. III. 1. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ ( $\text{R} = \text{iPr}$ ( <b>3.3</b> ); $\text{R} = \text{Ph}$ ( <b>3.4</b> )).	248

3. III. 1. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}'_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr, R' = Ph ( <b>3.5</b> ); R = Ph, R' = <sup>i</sup> Pr ( <b>3.6</b> )).	250
3. III. 2	Reactividad general frente a nucleófilos neutros P-dadores.	252
3. III. 2. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}'_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R' = Me, R = <sup>i</sup> Pr ( <b>3.7</b> ), Ph ( <b>3.8</b> ); R' = Ph, R = <sup>i</sup> Pr ( <b>3.9</b> ), Ph ( <b>3.10</b> )).	252
3. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.11</b> ).	257
3. III. 2. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OR}')_3\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr, R' = Me ( <b>3.12</b> ), Et ( <b>3.13</b> ), Ph ( <b>3.14</b> ); R = Ph, R' = Me ( <b>3.15</b> ), Et ( <b>3.16</b> ), Ph ( <b>3.17</b> )).	258
3. III. 3	Compuestos con el ligando auxiliar indenilo.	265
3. III. 3. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.18</b> ).	265
3. III. 3. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BPh}_4]$ ( <b>3.19</b> ).	267
3. III. 4	Reactividad frente a la fosfina dppm. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{dppm})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr ( <b>3.20</b> ), Ph ( <b>3.21</b> )).	268
3. III. 5	Desprotonación del fragmento dppm. Síntesis de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup> Pr ( <b>3.22</b> ), Ph ( <b>3.23</b> )).	271
3. III. 6	Funcionalización del fragmento dppm. $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4] + \text{R}'\text{X}$ (R = <sup>i</sup> Pr, R'X = MeI ( <b>3.24</b> ), BrCH <sub>2</sub> C≡CH ( <b>3.25</b> ); R = Ph, R'X = MeI ( <b>3.26</b> ), BrCH <sub>2</sub> CCH ( <b>3.27</b> )).	272
<b>Conclusiones</b>		277
<b>Apéndice I Datos cristalográficos</b>		283
<b>Apéndice II Espectros seleccionados</b>		299

## **Introducción General**



## Introducción general

Los complejos organometálicos de rutenio(II) han sido objeto de estudio de muchos grupos de investigación durante décadas. Las especiales características de este metal hacen que muchos complejos de rutenio(II) intervengan en procesos de alto interés en síntesis orgánica<sup>1</sup>, tanto estequiométricos como catalíticos, o presenten actividad biológica<sup>2</sup>, tal y como se refleja en la bibliografía.

En este sentido, nuestro grupo de investigación ha dedicado gran parte de su trabajo al estudio de la síntesis y reactividad de complejos semisandwich de rutenio(II). Para ello se han utilizado distintos ligandos auxiliares aniónicos como indenilo<sup>3</sup>, ciclopentadienilo<sup>4</sup>,

---

<sup>1</sup> (a) Kumar, P.; Gupta, R. K.; Pandey, D. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 707. (b) Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6283. (c) Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; Dyson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 251. (d) Cadierno, V.; Crochet, P. *Adv. Org. Synth.* **2013**, *3*, 36. (e) García-Fernández, A.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *695*, 162. (f) V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2008**, *27*, 1809. (g) T. Naota, H. Takaya, S. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599 (h) E.A. Seddon, K. Seddon, *The Chemistry of ruthenium*, Elsevier, **1984**

<sup>2</sup> (a) Lauria, A.; Delisi, R.; Mingoia, F.; Terenzi, A.; Martorana, A.; Barone, G.; Almerico, A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *16*, 3289. (b) Kilpin, K. J.; Crot, S.; Riedel, T.; Kitchen, J. A.; Dyson, P. J. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1443. (c) Hudej, R.; Kljun, J.; Kandioller, W.; Repnik, U.; Turk, B.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K.; Miklavcic, D.; Turel, I. *Organometallics* **2012**, *31*, 5867. (d) Garcia-Fernandez, A.; Diez, J.; Manteca, A.; Sanchez, J.; Garcia-Navas, R.; Sierra, B. G.; Mollinedo, F.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10186. (e) Garcia-Fernandez, A.; Diez, J.; Manteca, A.; Sanchez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1214. (f) Yan, Y. K.; Melchart, M.; Hbtemariam, A.; Sadler, P. J. *Chem. Comm.* **2005**, *38*, 4764.

<sup>3</sup> (a) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *1*, 78. (b) Diez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 1410.

<sup>4</sup> Villar, A.; Díez, J.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 5803.

hidrurotris(pirazolil)borato<sup>5</sup> o tris(pirazolil)metanosulfonato<sup>6</sup>, y ligandos areno neutros como es el *p*-cimeno<sup>7</sup>.

Dentro de la química del rutenio, se ha prestado especial atención al estudio de activación de alquinos terminales, preparándose así diferentes familias de complejos carbeno, vinilideno y alenilideno, que presentan una amplia y variada reactividad<sup>8</sup>.

Como continuación de estos trabajos, en el *primer capítulo* de la presente *Memoria* se ha estudiado la activación de alquinos terminales por complejos indenilo de rutenio(II) que contienen un ligando fosfito, con un carácter  $\pi$ -aceptor intermedio entre los ligandos fosfina y CO comúnmente empleados en este tipo de complejos, para generar complejos cabeno y alenilideno. A continuación se ha estudiado la reactividad de los compuestos alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{=C=C=CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  frente a distintos nucleófilos aniónicos y neutros.

Otra importante línea de investigación activa en nuestro grupo se focaliza en el empleo de distintas fosfinas hemilábiles alquenilfosfina como ligandos auxiliares<sup>3,9</sup>, las cuales han demostrado una gran versatilidad, experimentando distintas reacciones a través de su doble enlace C=C: procesos de acoplamiento C-C<sup>4,10</sup>, cicloadiciones intramoleculares [2+2] sobre alquinos activados<sup>11</sup>, o reacciones de adición nucleófila<sup>12</sup>.

---

<sup>5</sup> (a) García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5, 917. (b) García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2471. (c) García-Fernández, A.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 695, 162.

<sup>6</sup> (a) Miguel-Fernández, S.; Martínez de Salinas, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4293. (b) Miguel, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, M. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 30, 4745.

<sup>7</sup> Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E.; García-Fernández, A.; Tarazona, M. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 14, 2855.

<sup>8</sup> (a) Vega, E.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 750, 30. (b) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Organometallics* **2005**, 24, 3111. (c) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Organometallics* **2004**, 23, 6299. (d) Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 347, 99. (e) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; García-Granda, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3439. (f) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3, 571.

<sup>9</sup> Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; García-Granda, S.; Van der Maelen, J. F.; Bassetti, M. *Organometallics* **2001**, 20, 3762.

<sup>10</sup> Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E.; Villar, A.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **2007**, 26, 5315.

<sup>11</sup> (a) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4092. (b) Bassetti, M.; Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Organometallics* **2004**, 23, 5127. (c) Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Bassetti, M.; Falvello, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2386.

<sup>12</sup> Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Brana, P.; Sordo, J. A.; Gómez, J.; Falvello, L. R.; Bassetti, M. *Organometallics* **2004**, 23, 2956.

En este trabajo, nos planteamos como objetivo la síntesis de nuevas familias de complejos semisandwich de rutenio(II) con los ligandos auxiliares indenilo y *p*-cimeno que contengan en su esfera de coordinación las fosfinas hemilábiles alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP); esta última menos estudiada hasta la fecha; Así como el estudio de su reactividad centrado en el comportamiento de estos complejos frente a distintos nucleófilos, lo que ha permitido encontrar ejemplos de nuevas reactividades sin precedentes en la bibliografía.

De esta manera, el *segundo capítulo* recoge la síntesis de nuevos complejos semisandwich de rutenio(II) de tipo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ , que contienen el ligando *p*-cimeno y las fosfinas hemilábiles ADPP y ADIP, el estudio de su hemilabilidad y su comportamiento frente a distintos nucleófilos aniónicos como hidruro y tiolato. Los resultados encontrados están marcados por las distintas propiedades estéricas y electrónicas de ambas fosfinas. Asimismo, se comparan estos sistemas con complejos análogos que contienen el ligado indenilo:  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ .

El *tercer capítulo* de esta memoria amplía el estudio iniciado en el *capítulo* anterior con el empleo de diferentes fosfinas y fosfitos como nucleófilos neutros P-dadores, encontrándose una interesante reactividad que genera nuevos complejos rutenafosfaciclo con un sustituyente fosfonio. Destaca además la utilización de fosfinas potencialmente bidentadas que puede permitir una posterior funcionalización en este ligando.

## **Capítulo 1**

**Complejos alenilideno de rutenio(II).**

**Reactividad frente a nucleófilos.**



## **1. I Introducción**



## 1. I Introducción

Durante las últimas décadas la química de los complejos de metales de transición con cadenas de cumuleno  $[M]=C(=C)_n=CR^1R^2$  ( $n \geq 0$ ) ha experimentado un gran avance<sup>1</sup>. El interés generado por este tipo de complejos se debe, en parte, a su potencial tanto en el campo de la química sintética<sup>2</sup> como en la química de materiales<sup>3</sup>. Los compuestos más sencillos de esta familia, vinilidenos ( $n = 0$ ) y alenilidenos ( $n = 1$ ), han demostrado ser herramientas útiles en procesos de síntesis tanto estequiométricos<sup>4</sup> como catalíticos<sup>5</sup>.

Dado que los cumulenos necesitan coordinarse a un centro metálico para su estabilización, numerosos fragmentos han sido utilizados con este fin. Dentro de esta química, destacan los complejos de rutenio(II) de tipo semisandwich, como por ejemplo los de fórmula general  $[RuCl(\eta^5-$

<sup>1</sup> (a) Cadierno, V.; Gimeno, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3512. (b) Cadierno, V.; Crochet, P.; Gimeno, J. Preparation and Stoichiometric Reactivity of Metal Allenylidene Complexes. In *Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**; p 61. (c) Fischer, H.; Szesni, N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1659. (d) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797. (e) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.

<sup>2</sup> (a) Cadierno, V.; García-Garrido, S. E. Transition metal complexes of neutral  $\eta^1$ -carbon ligands. In *Topics in Organometallic Chemistry* **2010**, *30*; p. 151. (b) Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1603.

<sup>3</sup> (a) Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810. (b) Roth, G.; Fischer, H.; Meyer-Friedrichsen, T.; Heck, J.; Houbrechts, S.; Persoons, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 1511. (c) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178/180*, 431. (d) Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 969.

<sup>4</sup> (a) Talavera, M.; Bolaño, S.; Bravo, J.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Hermida-Ramón, J. M. *Organometallics* **2013**, *32*, 4058. (b) Strinitz, F.; Waterloo, A.; Johannes, T.; Hübner, E.; Tykwinski, R. R.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *29*, 5181. (c) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4092. (d) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1627. (e) Rigaut, S.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1585.

<sup>5</sup> (a) Voigioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746. (b) Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 34. (c) Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Current Org. Chem.* **2006**, *10*, 135. (d) Bruneau, C. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *11*, 125.

$C_5H_5)L_2]$ ,  $[RuCl_2(\eta^6\text{-areno})L]$ ,  $[RuCl(\eta^5\text{-}C_9H_7)L_2]^6$  ó  $[RuCl(Tp)L_2]^7$  por su facilidad para estabilizar grupos alenilideno.

Nuestro grupo ha dedicado gran parte de su trabajo de investigación al estudio de la síntesis y reactividad de complejos de metales del grupo 8. En concreto, se ha prestado especial atención al estudio de la activación de alquinos terminales (incluyendo alcoholes propargílicos), preparándose así diferentes familias de complejos alquínilo, carbeno, vinilideno, alenilideno, etc<sup>8</sup>. Además se han empleado en ocasiones para la síntesis de compuestos orgánicos, como eninos y alquinos funcionalizados<sup>9</sup>.

En este contexto, la presente *Memoria* estudia la síntesis y posterior reactividad frente a nucleófilos de distintos complejos de tipo alenilideno, preparados a partir del complejo  $[RuCl(\eta^5\text{-}C_9H_7)\{P(OEt)_3\}(PPh_3)]$  que presenta el ligando auxiliar indenilo y un ligando  $\pi$ -aceptor como es el trietilfosfito.

Los primeros complejos alenilideno fueron sintetizados casi paralelamente por los grupos de Fischer y Berke en 1976. En el primer caso, la reacción de un alquenil-carbena de Fischer con un ácido de Lewis en presencia de una base, originó el alenilideno  $[M\{=C=C=C(NEt_2)Ph\}(CO)_5]$  ( $M = Cr, W$ )<sup>10</sup> (**Esquema 1.1**).

---

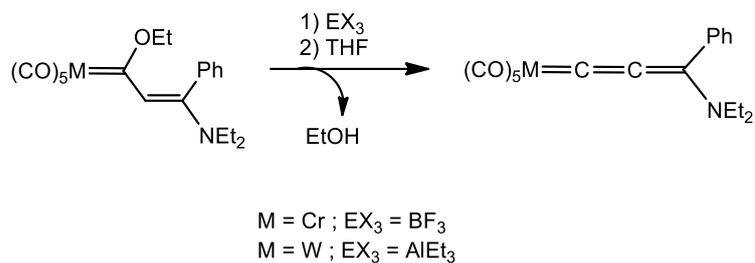
<sup>6</sup> Costin, S.; Widaman, A. K.; Rath, N. P.; Bauer, E. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *8*, 1269.

<sup>7</sup> Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5497.

<sup>8</sup> (a) Vega, E.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 30. (b) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 3111. (c) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 6299. (d) Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 99. (e) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; García-Granda, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3439. (f) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3*, 571.

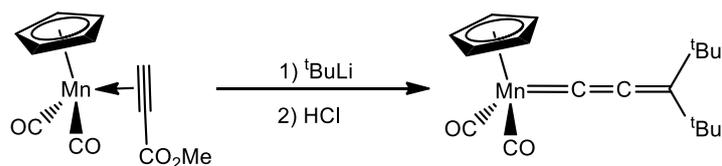
<sup>9</sup> (a) Cadierno, V.; Conejero, S.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Dalton Trans.* **2003**, *15*, 3060. (b) Cadierno, V.; Conejero, S.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Falvello, L. R.; Llugar, R. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 203.

<sup>10</sup> Fischer, E. O.; Kalder, H. J.; Frank, A.; Kohler, F. H.; Huttner, G. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683.



Esquema 1.1

Por su parte Berke y col. sintetizaron el complejo alenilideno  $[Mn(\eta^5-C_5H_5)\{=C=C=CR_2\}(CO)_2]$  mediante reacción de un exceso de un organolítico RLi con el complejo  $[Mn(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(\eta^2-HC\equiv CCO_2Me)]$ <sup>11</sup> (Esquema 1.2).



Esquema 1.2

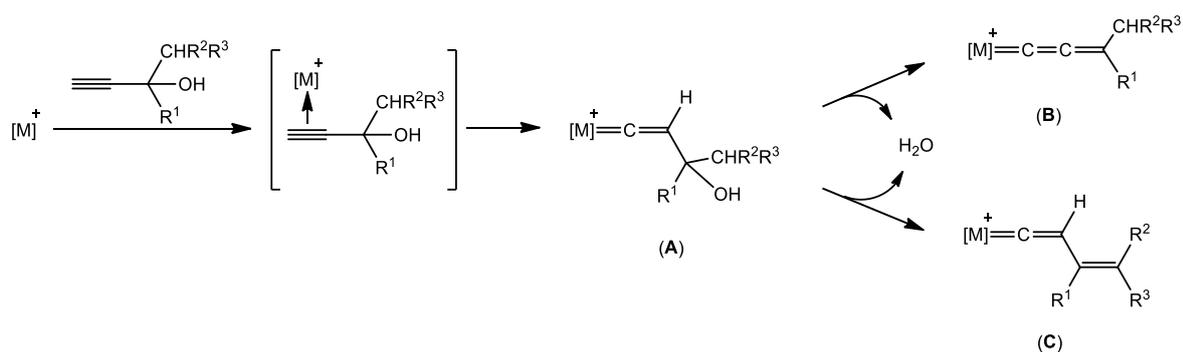
Posteriormente, en 1982, el grupo de Selegue desarrolló una metodología sintética sencilla basada en la reordenación de un alcohol propargílico en la esfera de coordinación del metal. Así, la reacción de un halocomplejo con alcoholes propargílicos en presencia de un extractor de haluro conduce a la formación de alenilidenos<sup>12</sup>, siendo esta ruta la más empleada en la actualidad para la obtención de este tipo de derivados.

La activación del alcohol propargílico ocurre a través de la coordinación  $\eta^2$  del alquino y posterior migración [1,2] del hidrógeno terminal que origina un complejo  $\gamma$ -hidroxivinilideno

<sup>11</sup> Berke, H. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684.

<sup>12</sup> Selegue, J. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 217.

sustituído<sup>13</sup> (A), que generalmente no es estable y sufre una deshidratación espontánea para generar el correspondiente alenilideno<sup>9b,12,14</sup> (B), o bien un complejo alquenilvinilideno alternativo<sup>15</sup> (C) (Ver Esquema 1.3). La regioselectividad de esta deshidratación parece estar marcada por los efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes de la cadena y del fragmento metálico, encontrándose en algún caso un control cinético hacia la formación del alenilideno y un control termodinámico hacia el alquenilvinilideno<sup>16</sup>.



Esquema 1.3

El reordenamiento de alquinos terminales a vinilidenos en complejos metálicos a través de la isomerización  $\text{HC}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{:C}=\text{CHR}$  está bien documentado en la bibliografía<sup>17</sup>, al ser un proceso clave en muchas transformaciones catalíticas<sup>18</sup>, comprobándose que depende tanto de las propiedades electrónicas del fragmento metálico como de los sustituyentes presentes en el alcohol propargílico.

<sup>13</sup> Ciardi, C.; Reginato, G.; Gonsalvi, L.; de los Rios, I.; Romerosa, A.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2020.

<sup>14</sup> Pirio, N.; Touchard, D.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *14*, 980.

<sup>15</sup> Selegue, J. P.; Young, B. A.; Logan, S. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 1972.

<sup>16</sup> Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Borge, J.; García-Granda, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 3178.

<sup>17</sup> Varela, J. A.; Saá, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6450.

<sup>18</sup> (a) Lynam, J. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238. (b) Trost, B.; McClory, A. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 164. (c) Odedra, A.; Liu, R.-S. In *Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis*; Bruneau, C., Dixneuf, P. H., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**; pp 193-214. (d) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2176. (e) Trost, B.; Frederiksen, M. U.; Rudd, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630. (f) Selegue, J. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1543.

En algunos casos se han conseguido aislar e identificar distintos intermedios que permiten determinar los mecanismos de esta transformación. Así, por ejemplo, se han descrito complejos  $\eta^2$ -alquino e hidruro-alquinilo de rodio<sup>19</sup>, osmio<sup>20</sup>, molibdeno y wolframio<sup>21</sup>. Por su parte Puerta y col. caracterizaron el primer ejemplo de hidrurohidroxialquinilo de rutenio<sup>22</sup> como intermedio en la reacción de formación del hidroxivinilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2\}(\text{PEt}_3)_2]$ .

Los ligandos alenilideno (y cumuleno en general) actúan como ligandos  $\sigma$ -dadores y  $\pi$ -aceptores. La  $\sigma$ -donación del par electrónico libre del átomo de carbono terminal a un orbital d vacío del metal, junto con la  $\pi$ -retrodonación simultánea desde un orbital d lleno del metal a un orbital  $\pi^*$ -antienlazante del sistema cumuleno, genera un enlace M=C fuerte y con carácter múltiple. Así, la mayor estabilidad termodinámica del ligando vinilideno se explica principalmente por su mejor capacidad  $\pi$ -aceptora respecto a su isómero  $\pi$ -alquino.

Gracias a la presencia de enlaces dobles M=C y C=C, los complejos alenilideno han demostrado ser buenos catalizadores (o precursores de los mismos) en procesos tales como sustitución propargílica<sup>23</sup>, cicloadición<sup>24</sup>, metátesis de olefinas<sup>25</sup>, ciclación de alcoholes propargílicos<sup>26</sup>, ciclación tandem de eninos<sup>27</sup>, etc.

<sup>19</sup> (a) Windmüller, B.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 147. (b) Werner, H.; Rappert, T. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 669.

<sup>20</sup> Asensio A.; Buil M. L.; Esteruelas M. L.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5787.

<sup>21</sup> (a) Frohnapfel, D. S.; Templeton, J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 199. (b) Baker, P. K. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 45. (c) Templeton, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.

<sup>22</sup> Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 950.

<sup>23</sup> (a) Inada, Y.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7715. (b) Ammal, S. C.; Noshikai, N.; Inada, Y.; Nishibayashi, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9428.

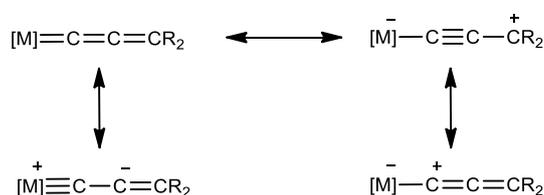
<sup>24</sup> Trost, B. M.; Rhee, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7482.

<sup>25</sup> Castarlenas, R.; Vovard, C.; Fischmeister, C.; Dixneuf, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4079.

<sup>26</sup> (a) Ma, H.-W.; Lin, Y.-C.; Huang, S.-L. *Org. Lett.* **2012**, *14*(15), 3846. (b) Chung, C.-P.; Chen, C.-C.; Lin, Y.-C.; Liu, Y.-H.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18366. (c) Cheng, C.-W.; Kuo, Y.-C.; Chang, S.-H.; Lin, Y.-C.; Liu, Y.-H.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14974. (d) Yen, Y.-S.; Lin, Y.-C.; Huang, S.-L.; Liu, Y.-H.; Sung, H.-L.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18037.

<sup>27</sup> Feng, Y.-J.; Lo, J.-X.; Lin, Y.-C.; Huang, S.-L.; Wang, Y.; Liu, Y.-H. *Organometallics* **2013**, *32*, 6379.

La alta reactividad que muestran estos sistemas ha sido estudiada mediante cálculos de orbitales moleculares. Los estudios llevados a cabo por Hoffmann<sup>28</sup> sobre el modelo  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{CO})_2]$ , así como otros estudios sobre cumulenos de cadena más larga<sup>29</sup>, ponen de manifiesto una contribución importante de los orbitales del carbono  $\text{C}_\beta$  en el HOMO de la molécula, al igual que una contribución de los orbitales de los carbonos  $\text{C}_\alpha$  y  $\text{C}_\gamma$  en el LUMO de la molécula. De esta forma, el  $\text{C}_\beta$  muestra un marcado carácter nucleófilo, mientras que los  $\text{C}_\alpha$  y  $\text{C}_\gamma$  presentan carácter electrófilo. También se puede explicar este comportamiento a través de un modelo de cargas, teniendo en cuenta sus formas resonantes, tal y como se muestra en el esquema (Esquema 1.4).



Esquema 1.4

Esta estructura de 3 átomos de carbono activados y su inequívoca distribución de densidad electrónica hace de los allenilidenos especies altamente reactivas y potenciales sustratos para la formación selectiva de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo, reacciones muy interesantes dentro de la química orgánica y organometálica.

Esta reactividad ha sido confirmada con distintos ejemplos en la bibliografía, que ponen de manifiesto la nucleofilia del  $\text{C}_\beta$ <sup>30,1d</sup>. El primero de ellos fue descrito por Kolovoba<sup>31</sup> en 1984 al

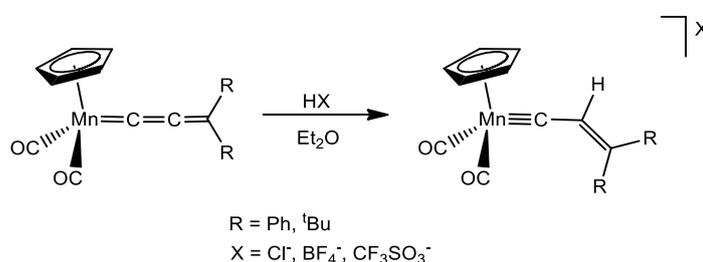
<sup>28</sup> Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.

<sup>29</sup> Kovacic, I.; Gevert, O.; Werner, H.; Schmittel, M.; Söllner, R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275* - 276, 435.

<sup>30</sup> Cadierno, V.; Gimeno, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3512.

<sup>31</sup> Kolovoba, N. E.; Ivanov, L. L.; Zhavako, O. S.; Khitrova, O. M.; Batsanov, A. S.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 39.

estudiar las reacciones de protonación de complejos alenilideno de manganeso neutros, obteniendo sistemas alquenil-carbino catiónicos (**Esquema 1.5**).



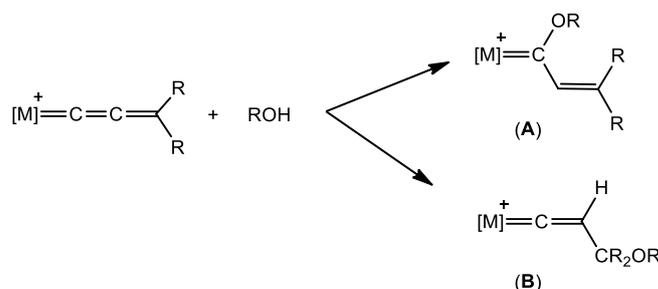
**Esquema 1.5**

Sin embargo, los estudios de la reactividad de complejos alenilideno se han basado en su mayor parte en la adición de nucleófilos a la cadena insaturada para generar complejos alquinilo o alenilo<sup>1d-e,4d-e,5c-d,8f</sup>. Asimismo, nos centraremos a partir de ahora en la reactividad descrita sobre complejos semisandwich de rutenio(II), ya que constituyen el objeto de estudio de esta *Memoria*.

Los complejos alenilideno pueden reaccionar con nucleófilos neutros o aniónicos. De forma general, no se puede predecir si la adición de estos reactivos ocurrirá de forma regioselectiva sobre el  $C_\alpha$  o el  $C_\gamma$ . En la bibliografía se han estudiado reacciones frente a distintos nucleófilos encontrándose ejemplos de ambos tipos de ataque, el cual parece depender de las características electrónicas y estéricas tanto del fragmento metálico como del alenilideno y del propio nucleófilo.

Un ejemplo importante lo constituye la estabilidad de los alenilidenos frente a alcoholes<sup>1d-e</sup>. Experimentalmente se observa en la bibliografía que, los complejos alenilideno que contienen sustituyentes R menos voluminosos, son más susceptibles de experimentar estos ataques nucleófilos por parte de alcoholes. Este hecho hace que, en ocasiones, el acceso a estos complejos alenilideno sea difícil ya que, debido a su polaridad, los alcoholes son los disolventes más empleados en la síntesis de estos derivados.

Los alcoholes pueden actuar como nucleófilos a través del átomo de oxígeno adicionándose bien sobre el carbono  $C_{\alpha}$  de la cadena para generar una especie alquenil-carbeno<sup>32</sup> **(A)**, o bien sobre el carbono  $C_{\gamma}$  generándose un sistema vinilideno<sup>33</sup> **(B)** (Ver **Esquema 1.6**). En ambos casos el átomo de hidrógeno del alcohol actúa como un electrófilo adicionándose sobre el carbono  $C_{\beta}$ .



**Esquema 1.6**

De la misma manera, aminas o tioles pueden dar lugar a una adición nucleófila sobre el  $C_{\alpha}$ , generando los vinilaminocarbenos y viniltiocarbenos correspondientes como son por ejemplo los sistemas  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)\{=C(NHPr)CH=CPh_2\}(PPh_3)(PTA)]^{34}$  y  $[Ru(\eta^5-C_5Me_5)\{=C(S-C_4H_3N_2)CH=CPh_2\}(iPr_2-PNHPy)][PF_6]^{35}$ .

Como se observa de forma experimental, los nucleófilos neutros (alcoholes, aminas, tioles e incluso fosfinas, de las que se hablará más adelante) son susceptibles de atacar a un alenilideno a través de los  $C_{\alpha}$  y  $C_{\gamma}$ . Por su parte, los nucleófilos aniónicos, como alcoholatos o carbaniones, tienden a producir el ataque a través del  $C_{\gamma}$  para generar los complejos alquínilo neutros correspondientes<sup>36</sup> con fórmula general  $[M]-C\equiv C-C(XR)R^1R^2$  [ $X = C, O$ ]. (Ver **Esquema 1.7**). Así, la

<sup>32</sup> (a) Talavera, M.; Bolaño, S.; Bravo, J.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Hermida-Ramón, J. M. *Organometallics* **2013**, *32*, 4402. (b) Cosset, C.; del Río, I.; Peron, V.; Windmüller, B.; Le Bozec, H. *Synlett* **1996**, *5*, 435. (c) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423.

<sup>33</sup> Le Lagadec, R.; Roman, E.; Toupet, L.; Müller, U.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 5030.

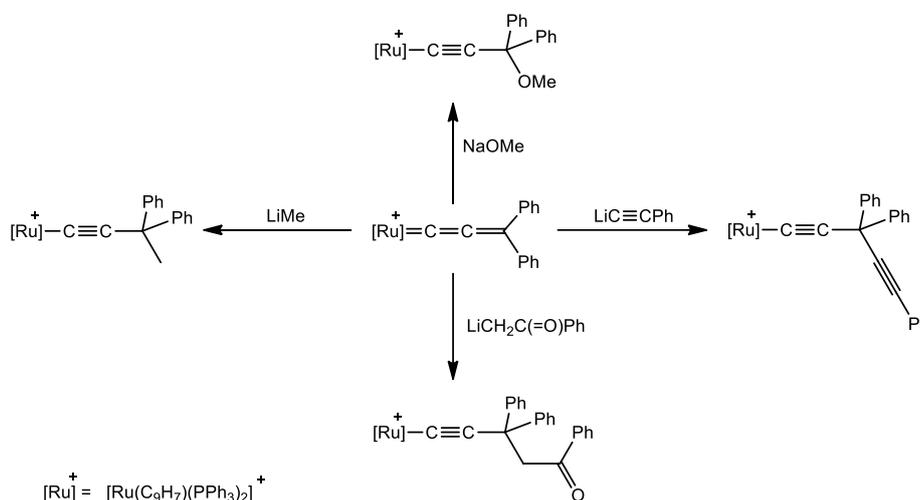
<sup>34</sup> Serrano-Ruiz, M.; Lidrissi, C.; Mañas, S.; Peruzzini, M.; Romerosa, A. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 654.

<sup>35</sup> Hyder, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 726.

<sup>36</sup> (a) Queensen, M. J.; Rath, N. P.; Bauer, E. B. *Organometallics*, **2014**, DOI: 10.1021/om500600y. (b) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; López-González, M. C.; Borge, J.; García-Granda, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 4453. (c) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, C27.

reacción con carbaniones en condiciones suaves conduce generalmente a la formación de especies alquinilo, en ocasiones altamente funcionalizadas<sup>36c, 37,38</sup>.

Otros reactivos utilizados en este tipo de reacciones son los enolatos de litio. Por ejemplo, la adición de estos nucleófilos sobre el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$  genera los correspondientes complejos alquinilo<sup>36b,39</sup> (Ver **Esquema 1.7**). En algunos casos se han descrito mezclas de los productos de ataque al  $\text{C}_\alpha$  y al  $\text{C}_\gamma$  con nucleófilos aniónicos, como en la reacción del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$  con fenilacetiluro de litio<sup>40</sup> (**Esquema 1.7**). Este comportamiento muestra la influencia electrónica y estérica del fragmento metálico y sus ligandos en la regioselectividad de estas reacciones.



**Esquema 1.7**

<sup>37</sup> (a) Buriez, B.; Burns, I. D.; Hill, A. F.; White, A. J.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. E. D. T.; *Organometallics* **1999**, *18*, 1504.

(b) Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Bernanrdo, C.; Borge, J.; García-Granda, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 2483.

<sup>38</sup> (a) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Organometallics* **1999**, *18*, 2821. (b) Bernad, D. J.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Modrego, J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4995.

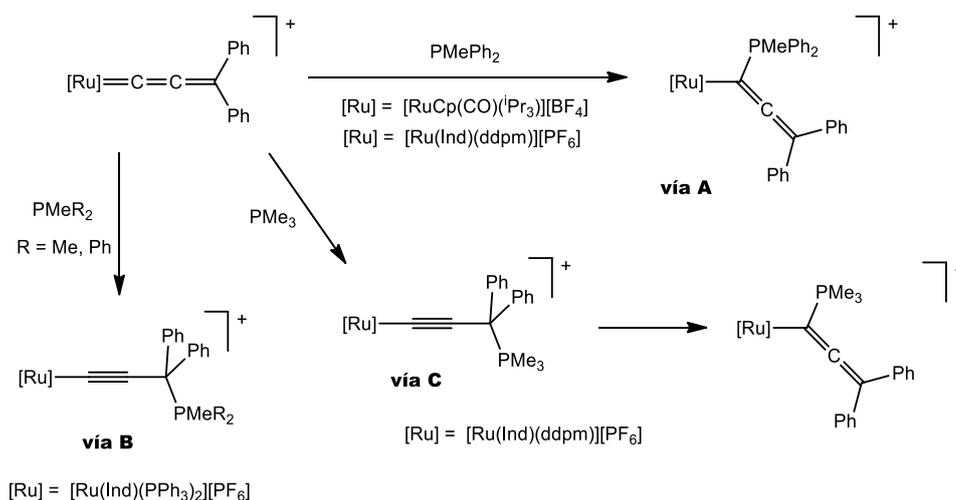
<sup>39</sup> Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S.; Ienco, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 5216.

<sup>40</sup> Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E. *Organometallics* **1997**, *16*, 5826.

Una mención especial merece el caso de ataques de fosfinas como nucleófilos neutros a complejos alenilideno, ya que constituye una reacción bien documentada<sup>36,41</sup>.

Existen casos de ataques regioselectivos al C<sub>α</sub>, como el descrito por Esteruelas y col. para las reacciones de [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)(C=C=CPh<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>]<sup>41c</sup> con fosfinas terciarias PRPh<sub>2</sub> (R = H, Me, Ph) (**vía A** en **Esquema 1.8**).

Sin embargo, Gimeno y col. han observado que complejos del tipo [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C=C=C(Ph)R} (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (R = H, Ph) sufren el ataque nucleófilo de fosfinas PMe<sub>3-x</sub>Ph<sub>x</sub> (x = 0 - 3) directamente sobre el C<sub>γ</sub> (**vía B** en **Esquema 1.8**). Si bien, en el caso del complejo [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C=C=CPh<sub>2</sub>}(dppm)] [PF<sub>6</sub>], el compuesto alquinilo formado sufre posteriormente una reordenación hacia su isómero α-fosfonioalenilo (**vía C**), termodinámicamente más estable<sup>36b</sup>.

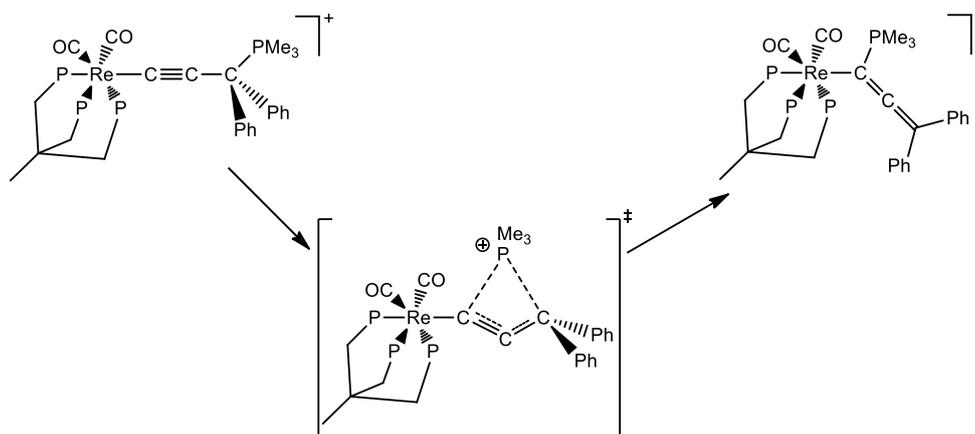


Estas observaciones se encuentran avaladas por cálculos teóricos, los cuales han confirmado que el ataque cinético tiene lugar sobre el C<sub>γ</sub>, para dar especies fosfonioalquinilo, que isomerizan al

<sup>41</sup> (a) Coletti, C.; Gonsalvi, L.; Guerriero, A.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Reginato, G.; Re, N. *Organometallics* **2012**, *31*, 57.  
 (b) Coletti, C.; Gonsalvi, L.; Guerriero, A.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Reginato, G.; Re, N. *Organometallics* **2010**, *29*, 5982.  
 (c) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Modriego, J.; Oñate, E. *Organometallics* **1998**, *17*, 5434.

producto termodinámico fosfonioalenilo<sup>42</sup>. Sin embargo, esta reactividad puede verse modificada con ciertas fosfinas por razones estéricas. En este sentido, el ángulo cónico de las fosfinas y los sustituyentes de la cadena alenilideno<sup>8f</sup> pueden jugar un papel importante. Así, las reacciones del complejo  $[\text{Ru}(\text{Tp})(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PTA})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ <sup>43</sup> con el ligando voluminoso  $\text{PPh}_3$  no tienen lugar; si bien este compuesto reacciona con  $\text{PTA}$  y  $\text{PPh}_2\text{Me}$  directamente sobre el  $\text{C}_\alpha$  [ $\theta(\text{PPh}_3) = 145$ ,  $\theta(\text{PPh}_2\text{Me}) = 136$ ,  $\theta(\text{PTA}) = 103$ ].

Los estudios teóricos realizados sobre el complejo  $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_2(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)][\text{OTf}]$  ( $\text{triphos} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ) acerca del mecanismo de esta tautomerización<sup>41b</sup> revelan que la fosfina migra desde el  $\text{C}_\gamma$  al  $\text{C}_\alpha$  sin disociarse completamente, es decir, permaneciendo débilmente enlazada en todo momento a la cadena alenilideno. (**Esquema 1.9**).



**Esquema 1.9**

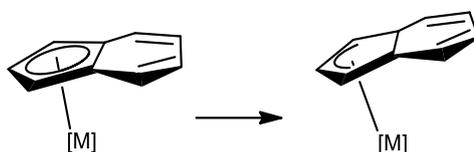
Al contrario de lo que podría predecirse estéricamente, de forma experimental se ha observado que las fosfinas más voluminosas producen más rápidamente la isomerización hacia la forma  $\alpha$ -fosfonioalenilo<sup>36a</sup>.

<sup>42</sup> Peruzzini, M.; Barbaro, P.; Bertolasi, V.; Bianchini, C.; de los Rios, I.; Mantovani, N.; Marvelli, L.; Rossi, R. *Dalton Trans.* **2003**, *21*, 4121.

<sup>43</sup> Bolaño, S.; Rodríguez-Rocha, M. M.; Bravo, J.; Castro, J.; Oñate, E.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 6020.

Como se ha puesto de manifiesto, la reactividad de estas especies depende en gran medida de las propiedades estéricas y electrónicas del fragmento metálico elegido. Dada la experiencia de nuestro grupo de investigación con complejos semisandwich de rutenio(II) con el ligando auxiliar indenilo, en esta *Memoria* se explora la reactividad de los complejos de tipo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$ .

El ligando indenilo ( $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ) ha demostrado inducir en los compuestos una mayor reactividad y actividad catalítica en comparación con aquellos que tienen ciclopentadienilo ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) como ligando auxiliar, especialmente en procesos que involucran una sustitución de ligandos con mecanismo asociativo<sup>44</sup>. Este hecho se explica, no sólo por su mayor capacidad  $\pi$ -aceptora, sino también por el llamado *efecto indenilo*<sup>45</sup>. Este concepto fue introducido por Basolo<sup>46</sup> en 1983 y se atribuye a la capacidad del ligando indenilo para experimentar un deslizamiento haptotrópico  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$  (**Figura 1.1**) que genera una vacante de coordinación en la esfera coordinativa del metal, potenciando así la reactividad del complejo gracias a la estabilidad adicional proporcionada por la rearomatización del ciclo de seis eslabones<sup>47</sup>.



**Figura 1.1:** Desplazamiento haptotrópico  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$  en el ligando indenilo.

<sup>44</sup> (a) Marder, T. B.; Roe, D. C.; Milstein, D. *Organometallics* **1998**, *7*, 1451. (b) Trost, B. M.; Kulawiec, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027. (c) O'Connor, J. M.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307.

<sup>45</sup> Cadierno, V.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 147.

<sup>46</sup> Rerek, M. E.; Ji, L.; Basolo, F. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *21*, 1208.

<sup>47</sup> Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Martín-Vaca, B. M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 261.

Además del ligando indenilo, los complejos estudiados incluyen el ligando trietilfosfito, cuyo comportamiento  $\pi$ -aceptor tiene un carácter intermedio entre el de las fosfinas y los ligandos CO, presentes en la mayoría de los sistemas descritos hasta ahora en la bibliografía.

## Objetivos

Con estos antecedentes, abordamos el estudio de la reactividad de una nueva familia de alenilidenos con ligandos fosfito,  $\pi$ -aceptores, frente a reactivos nucleófilos.

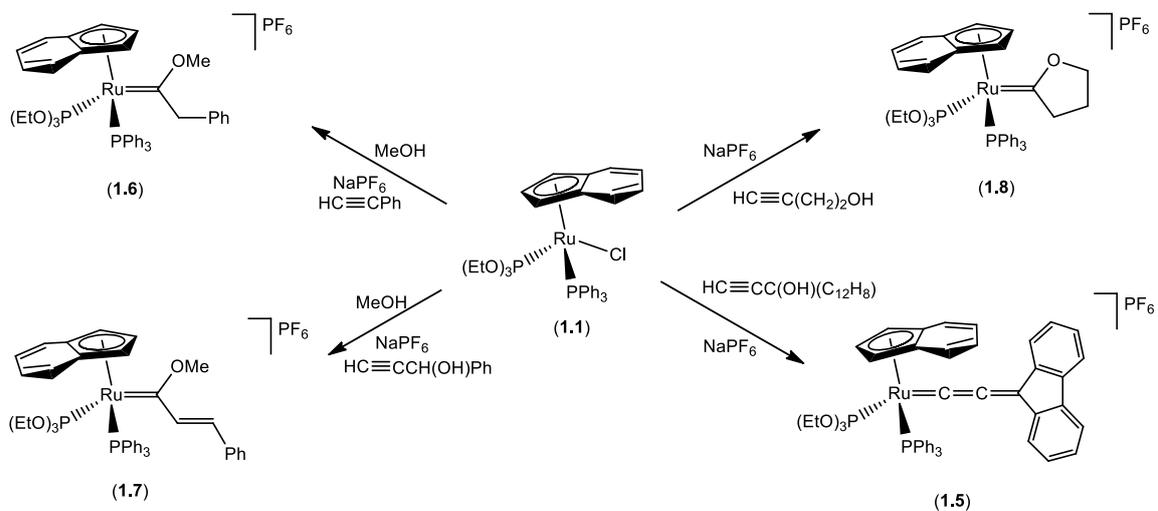
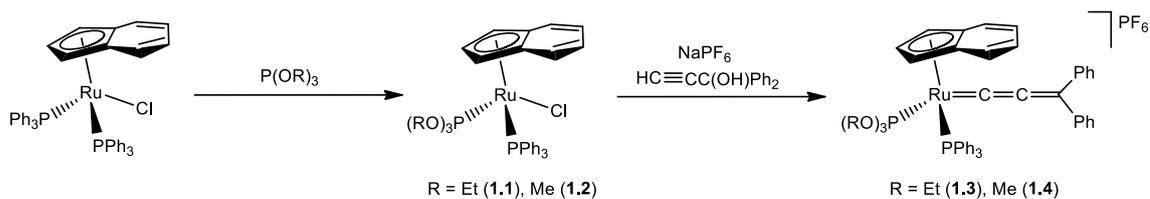
Así, en este *Capítulo*, nos planteamos como objetivos:

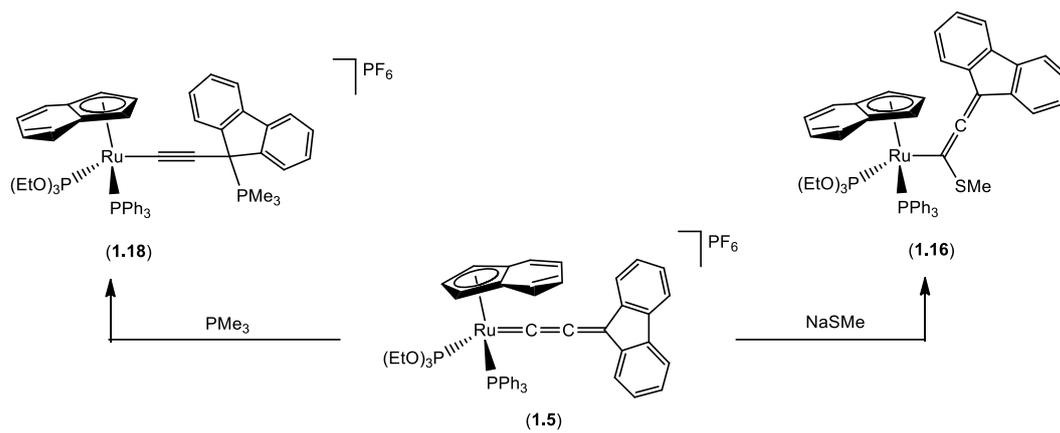
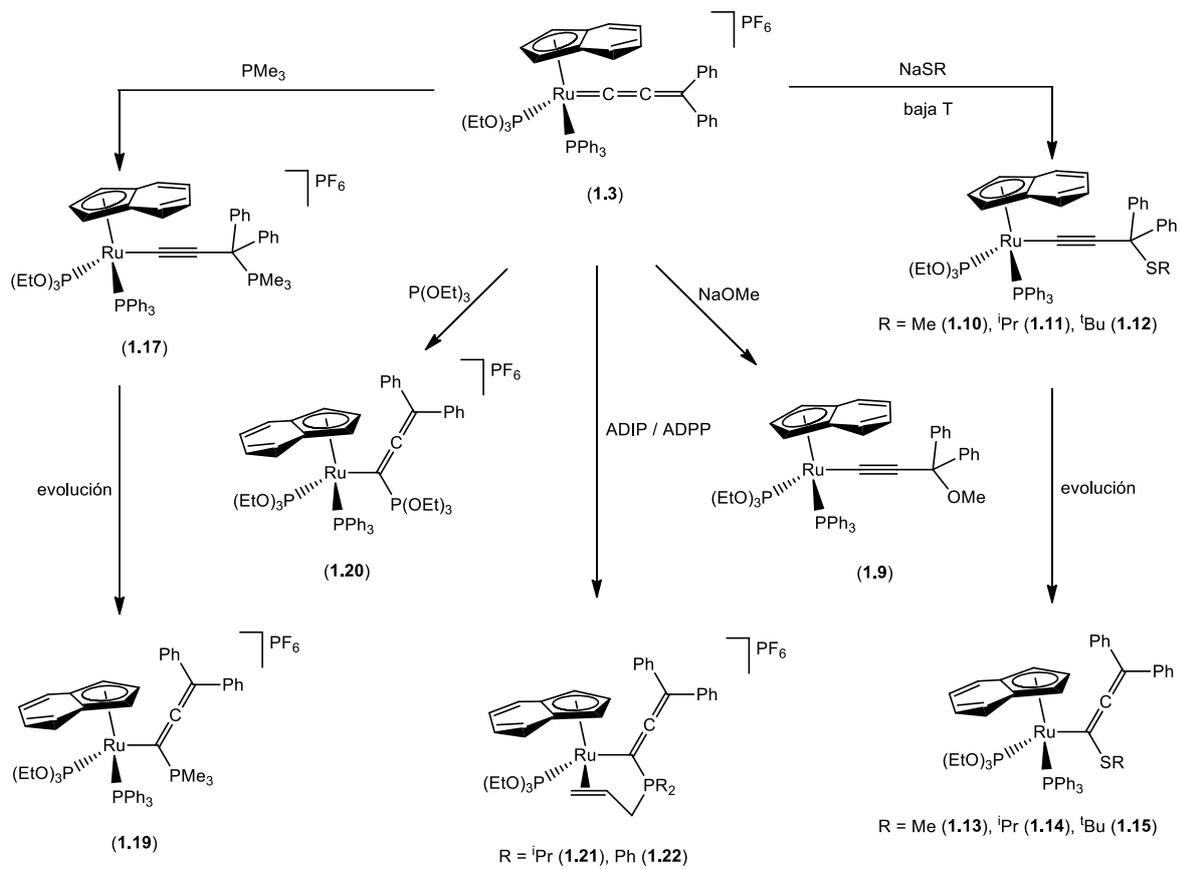
- La síntesis de nuevos complejos de rutenio(II) con el ligando auxiliar indenilo y un ligando  $\pi$ -aceptor fosfito, y el estudio de estos complejos frente a la activación de alquinos terminales como herramienta de síntesis de nuevos complejos vinilideno o alenilideno.
- El estudio del comportamiento de estos complejos alenilideno frente a nucleófilos neutros N y P dadores, y frente a nucleófilos aniónicos O y S-dadores.

## **1. II Discusión de resultados**



## Esquema general de reacciones



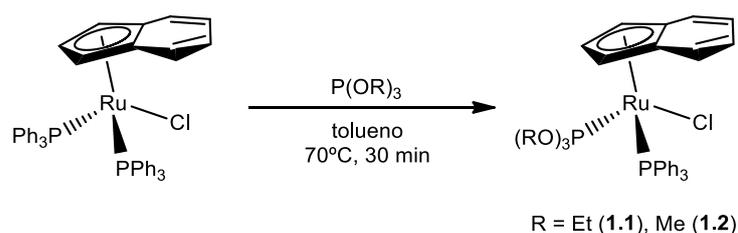


## 1. II Discusión de resultados

Algunos de los espectros de IR y RMN ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) se encuentran recogidos en el *Apéndice II*. En la *Parte experimental* de este *Capítulo* se recogen los datos espectroscópicos, de análisis elemental y de espectrometría de masas para cada complejo.

### 1. II. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores con ligando fosfito: Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$ (R = Et (1.1); R = Me (1.2)).

La reacción del compuesto  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  con un equivalente de trietil- o trimetilfosfito, en tolueno a  $70^\circ\text{C}$ , da lugar a la sustitución selectiva de uno de los ligandos trifenílfosfina. Se generan así los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$  (R = Et (1.1); R = Me (1.2)) con rendimientos del 88% y 92% respectivamente (**Esquema 1.10**)



**Esquema 1.10**

Los complejos **1.1** y **1.2** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido durante 24 horas, tras las cuales comienzan a formarse aceites y se observan productos de descomposición. Son solubles en tolueno, éter dietílico, hexano, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y metanol.

La estequiometría de estos compuestos ha sido confirmada por análisis elemental de C y H, y han sido caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales de E/M, IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Durante la realización de este trabajo, ha sido publicada en la bibliografía una ruta de síntesis diferente para estos compuestos<sup>48</sup> que obtiene estos derivados con un rendimiento del 75% en 3 días.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se adecúan a los citados por Albertin y col. Especialmente informativo es el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para estos complejos, en el que se observan dos señales doblete ( $\delta = 148.4$  y  $48.7$  con  $^2J_{\text{PP}} = 75.3$  Hz para **1.1**; y  $\delta = 151.9$  y  $47.1$  con  $^2J_{\text{PP}} = 75.3$  Hz para **1.2**), poniendo de manifiesto el sistema AX esperado debido a la presencia de los dos ligandos P-dadores inequivalentes.

## 1. II. 2 Activación de alcoholes propargílicos y alquinos terminales.

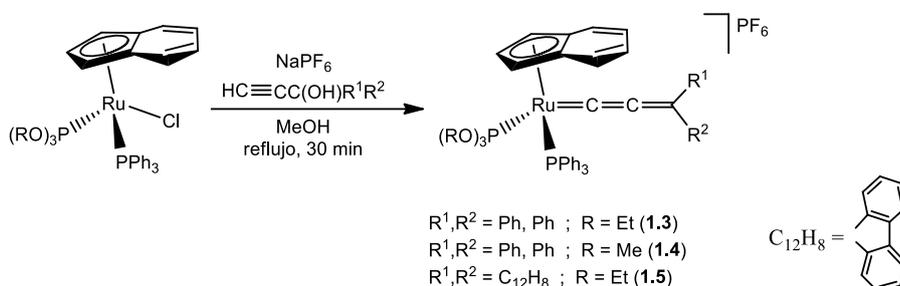
### 1. II. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$ ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph,Ph}$ , $\text{R} = \text{Et}$ (**1.3**), $\text{R} = \text{Me}$ (**1.4**); $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ , $\text{R} = \text{Et}$ (**1.5**)).

Los complejos precursores  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$  ( $\text{R} = \text{Et}$  (**1.1**);  $\text{R} = \text{Me}$  (**1.2**)) reaccionan en metanol a reflujo con un exceso de los alcoholes propargílicos 1,1-difenil-2-propin-1-ol ó 9-etinil-9-fluorenol (relación 1:5), en presencia de  $\text{NaPF}_6$  como extractor de haluro, para generar los correspondientes complejos alenilideno de rutenio(II) de fórmula  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$

---

<sup>48</sup> Albertin, G.; Antoniutti, S.; Castro, J.; Da Lio, S. *Organometallics*, **2013**, 32, 3651.

$\{=C=C-CR^1R^2\}\{P(OR)_3\}(PPh_3)[PF_6]$  (**1.3** - **1.5**). Estos nuevos compuestos se aíslan con unos rendimientos del 80 - 93% (**Esquema 1.11**).



**Esquema 1.11**

Los complejos **1.3** - **1.5** son sólidos morados, estables al aire en estado sólido. Son solubles y estables en metanol, diclorometano y tetrahidrofurano, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano y tolueno.

Los espectros de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  muestran, en los tres casos, dos señales doblete correspondientes a los dos ligandos P-dadores coordinados al centro metálico. Una señal, en el rango de  $\delta$  135.0 - 141.3 ppm y otra en el rango de  $\delta$  51.0 - 53.0 ppm correspondientes a los ligandos fosfito y  $PPh_3$  respectivamente ( $^2J_{PP} = 49.8 - 51.8$  Hz). También se observa la señal septuplete esperada para el anión hexafluorofosfato, que aparece a campos altos ( $\delta = -144.4$  ppm,  $^1J_{PF} = 711.2$  Hz).

Las señales correspondientes al ligando allenilideno en los espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  son características. Así, el  $C_\alpha$  aparece a  $\delta$  295.0 (**1.3**), 295.5 (**1.4**) y 296.1 (**1.5**) ppm como un doblete de dobletes por acoplamiento con los dos fósforos inequivalentes ( $^2J_{CP} = 13.8 - 26.4$  Hz). Los carbonos  $C_\beta$  y  $C_\gamma$  aparecen como singletes; el primero de ellos a  $\delta$  204.1 (**1.3**), 202.6 (**1.4**) y 210.2 (**1.5**) ppm y el segundo a  $\delta$  156.2 (**1.3**), 157.0 (**1.4**) y 147.4 (**1.5**) ppm respectivamente.

Las señales correspondientes al ligando indenilo en los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  se discutirán solamente para los derivados **1.3** - **1.5**, ya que se encuentran presentes para todos los

complejos descritos en este *Capítulo*. Son significativas las señales correspondientes al anillo de 5 miembros, que aparecen en el espectro de protón como tres singletes a  $\delta$  5.38, 5.47 y 5.79 (**1.3**), a  $\delta$  5.32, 5.54 y 5.86 (**1.4**) y a  $\delta$  5.71, 5.77 y 6.24 (**1.5**) ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observan tres señales singlete para los grupos CH a  $\delta$  80.1, 84.2 y 95.9 (**1.3**), a  $\delta$  79.4, 84.1 y 95.2 (**1.4**) y a  $\delta$  82.5, 87.1 y 96.2 (**1.5**) ppm; y otros dos singletes para los carbonos cuaternarios 3a y 7a (ver *Parte Experimental*) a  $\delta$  111.5 y 112.7 (**1.3**), 111.6 y 117.7 (**1.4**) y 112.0 y 113.0 (**1.5**) ppm.

Del mismo modo, los ligandos trietil- y trimetilfosfito presentan un patrón de señales en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  que se repite para los compuestos descritos en este *Capítulo*. Por ejemplo, el trietilfosfito presenta en el espectro de protón un triplete a  $\delta$  1.19 (**1.3**) y 1.21 (**1.5**) ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz) y para el grupo  $\text{CH}_3$  y un multiplete a  $\delta$  3.50 (**1.3**) y 4.02 (**1.5**) ppm para el grupo  $\text{CH}_2$ . En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparecen dos señales doblete, una a  $\delta$  15.7 ( $^3J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz) (**1.3**) y 15.3 ( $^3J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz) (**1.5**) ppm para los grupos metilo y otra a  $\delta$  63.2 ( $^2J_{\text{CP}} = 8.9$  Hz) (**1.3**) 63.4 ( $^2J_{\text{CP}} = 9.7$  Hz) (**1.5**) y para los grupos metileno. Por su parte, el trimetilfosfito del compuesto **1.4** muestra una señal doblete para sus hidrógenos a  $\delta$  3.50 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 11.6$  Hz) y una señal doblete para sus carbonos a  $\delta$  53.5 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 8.7$  Hz).

En el espectro de infrarrojo en estos compuestos, destaca la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  que aparece a 1936 (**1.3**), 1939 (**1.4**) y 1942 (**1.5**)  $\text{cm}^{-1}$ , además de las bandas de tensión  $\nu(\text{P}-\text{F})$  en el rango 838 - 840  $\text{cm}^{-1}$  y deformación  $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F})$  a 557  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al anión hexafluorofosfato.

La caracterización de estos compuestos se ha completado mediante medidas de conductividad molar en acetona, obteniéndose valores en un rango de 115 - 130  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  que están de acuerdo con el comportamiento como electrolitos 1:1<sup>49</sup> y confirman su naturaleza catiónica.

---

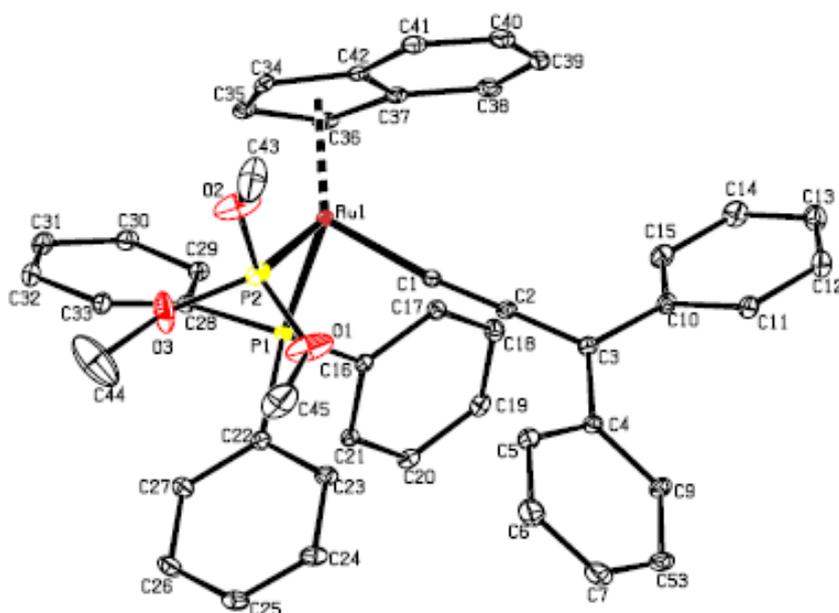
<sup>49</sup> Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1.4** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

La difusión lenta de hexano a través de una disolución concentrada del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.4**) en diclorometano, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.1**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la Tabla A.1 del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el catión complejo se representa en la **Figura 1.2**.



**Figura 1.2:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.4**). Las moléculas de disolvente y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

El átomo de rutenio presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con una disposición de “banqueta de piano de tres patas”. El metal se encuentra enlazado  $\eta^5$  al anillo indenilo, a los átomos de fósforo de una trifenilfosfina P(1) y un trimetilfosfito P(2), y al carbono C(1) de la cadena alenilideno.

Las distancias Ru-C(1), C(1)-C(2) y C(2)-C(3) [1.898(6), 1.247(9) y 1.366(9) Å respectivamente] y los ángulos de enlace Ru-C(1)-C(2) y C(1)-C(2)-C(3) [172.20(50) y 177.60(70)°] cercanos a los 180°, confirman la presencia del grupo alenilideno formado por tres dobles enlaces consecutivos y están en concordancia con los datos encontrados para otros complejos alenilideno de rutenio(II)<sup>50</sup>.

Como se observa, la distancia C(1)-C(2) es ligeramente más corta que la distancia C(2)-C(3), lo cual está de acuerdo con la importante contribución en la estructura de la forma resonante:



**Tabla 1.1.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1.4**.

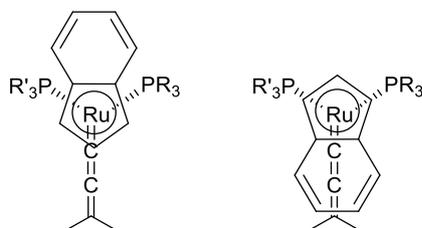
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.301(2)	Ru(1)-C(1)-C(2)	172.20(50)
Ru(1)-P(2)	2.233(2)	C(1)-C(2)-C(3)	177.60(70)
Ru(1)-CT01*	1.936(1)	CT01-Ru(1)-C(1)	124.78(18)
Ru(1)-C(1)	1.898(6)	CT01-Ru(1)-P(1)	123.05(4)
C(1)-C(2)	1.247(9)	CT01-Ru(1)-P(2)	124.70(5)
C(2)-C(3)	1.366(9)	P(1)-Ru(1)-P(2)	93.56(6)
		P(1)-Ru(1)-C(1)	89.07(18)
		P(2)-Ru(1)-C(1)	91.85(19)

\*CT01: Centroide de C(34), C(35), C(36), C(37), C(42)

\*\*CT02: Centroide de C(37), C(38), C(39), C(40), C(41), C(42)

<sup>50</sup> (a) Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5497. (b) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Borge, J.; García-Granda, S.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 2137.

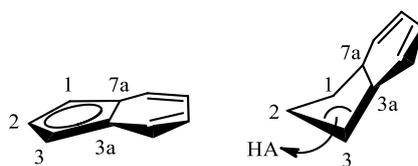
La orientación del ligando indenilo y su anillo benzo es dependiente de la naturaleza del complejo en que se encuentra<sup>45</sup>. En complejos vinilideno, alquinilo y alenilideno, formalmente podemos encontrar el anillo en disposición *cis* o *trans* a la cadena insaturada (ver **Figura 1.3**).



**Figura 1.3.** Orientaciones *trans* y *cis* del indenilo respecto a la cadena alenilideno.

En la estructura del complejo **1.4** (**Figura 1.2**) se observa que el anillo benzo se encuentra en este caso orientado sobre la cadena alenilideno ligeramente desplazado hacia la trifenilfosfina, tal y como indica el ángulo diedro entre los planos CT02\*\*-CT01-Ru(1) y CT01-Ru(1)-C(1) que es de 20.61°.

El indenilo se coordina al metal en su forma alenilo ( $\eta^5$ ), sin embargo es característico en este ligando que pueda presentar cierta distorsión de la planaridad por un ligero desplazamiento  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ . Existen distintos parámetros que miden esta distorsión en estado sólido a partir de la estructura obtenida por difracción de Rayos X. Uno de ellos, y el que vamos a tomar como referencia, es el llamado *Hingle angle* (ángulo bisagra, HA), el ángulo formado por los planos [C-1, C-2, C-3] y [C-1, C-7a, C-3a, C-3] que representa el pliegue en los carbonos C-1 y C-3 (Ver **Figura 1.4**).



**Figura 1.4.** Ángulo bisagra (HA) indicador de la distorsión del ligando indenilo.

Esta distorsión también existe en disolución. En este sentido, Baker y Tulip han descrito que el grado de distorsión se puede medir espectroscópicamente a través de los desplazamientos químicos de los carbonos 3a y 7a en RMN<sup>51</sup>. Así, el parámetro  $\Delta\delta(\text{C-3a,7a})$ <sup>52</sup> se define como la diferencia entre el valor medio de desplazamiento químico de estos carbonos en el compuesto y en el indenilo de sodio ( $\delta = 130.7$  ppm). Cuando este valor se encuentra entre -20 y -40 ppm se puede hablar de planaridad del ligando  $\eta^5$ -indenilo; valores entre -10 y -20 ppm indican una distorsión parcial, mientras que valores entre +5 y +30 ppm son característicos de coordinaciones  $\eta^3$  del ligando indenilo.

En nuestro caso, para el complejo **1.4**, en la estructura en estado sólido el ángulo HA encontrado es de 175.49°, muy cercano a la planaridad. Asimismo, el valor de  $\Delta\delta(\text{C-3a,7a}) = -19.05$  ppm está de acuerdo con una coordinación prácticamente  $\eta^5$ .

Como se ha discutido en la introducción, la reactividad de los complejos alenilideno se ve influida por efectos estéricos y electrónicos. Sin embargo, debido a la gran similaridad en las propiedades electrónicas y en los ángulos cónicos que presentan los ligandos trimetilfosfito ( $\theta = 107^\circ$ ) y trietilfosfito ( $\theta = 110^\circ$ ), y con el objetivo de simplificar este trabajo, se continúan los estudios de este *Capítulo* únicamente con los fragmentos metálicos que contienen el ligando  $\text{P(OEt)}_3$ .

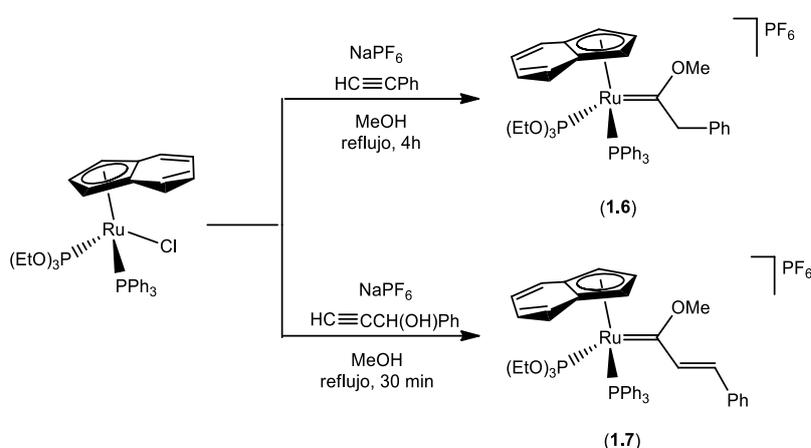
---

<sup>51</sup> Baker, R. T.; Tulip, T. H. *Organometallics*, **1986**, *5*, 839.

<sup>52</sup>  $\Delta\delta(\text{C-3a,7a}) = (\delta\text{-C3a,7a}(\eta\text{-indenilo en el complejo})) - (\delta\text{-C3a,7a}(\eta\text{-indenilo de sodio}))$   
 $\delta\text{-C3a,7a}(\eta\text{-indenilo de sodio}) = 130.7$  ppm.

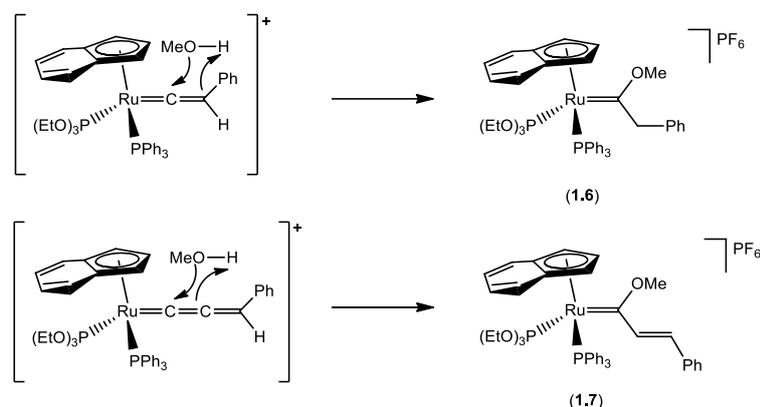
**1. II. 2. B Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Ph}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (1.6) y  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (1.7)**

El complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (1.1) reacciona en metanol a reflujo con un exceso de los alquinos fenilacetileno y 1-fenil-2-propin-1-ol en presencia de  $\text{NaPF}_6$  para generar, como productos finales, los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Ph}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (1.6) y  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (1.7) con rendimientos del 88% y 83% respectivamente (**Esquema 1.12**).



**Esquema 1.12**

La formación de estos metoxicarbenos se debe a la inestabilidad de los complejos vinilideno y alenilideno intermedios en metanol, que sufren la adición nucleófila del disolvente sobre la cadena insaturada (ver **Esquema 1.13**)<sup>1d-e</sup>.



Esquema 1.13

La obtención del compuesto **1.7** contrasta con la síntesis de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]^+[\text{PF}_6]^-$  **1.3** - **1.5** donde este ataque no se produce debido, probablemente, a impedimentos estéricos por parte de los sustituyentes de la cadena allenilideno, más voluminosos que en **1.7**.

Además, la presencia del grupo fosfito, más  $\pi$ -aceptor que el ligando trifenilfosfina, contribuye también a esta inestabilidad favoreciendo el ataque nucleófilo del alcohol, ya que el fragmento análogo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]^+$  sí permite aislar el allenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CHPh}\}(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{PF}_6]^-$ <sup>50b</sup>. Por el contrario, en nuestro caso, los intentos de aislar las especies allenilideno y vinylideno buscadas han resultado infructuosos.

El compuesto **1.6** es un sólido amarillo, mientras que el complejo **1.7** es un sólido marrón. Ambos son estables al aire en estado sólido. Solubles en diclorometano, metanol y acetona, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano. La estequiometría de estos compuestos ha sido confirmada por análisis elemental de C y H. Las medidas de conductividad molar en acetona están de acuerdo con su naturaleza catiónica comportándose como electrolitos 1:1 ( $\Lambda_M = 113$  y  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente).

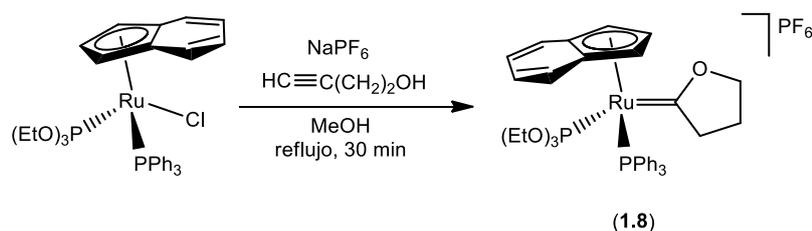
En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , además de la señal debida al anión  $\text{PF}_6$ , aparecen dos señales doblete ( $^2J_{\text{PP}} = 50.2$  (**1.6**),  $50.7$  (**1.7**) Hz) en cada compuesto correspondientes al ligando trietilfosfito ( $\delta$  139.5 (**1.6**), 141.2 (**1.7**) ppm) y trifenilfosfina ( $\delta$  49.3 (**1.6**), 49.0 (**1.7**) ppm). Por su parte, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , destaca la señal a campos bajos como un multiplete correspondiente al carbono carbénico, que aparece a  $\delta$  303.7 (**1.6**) y 295.2 (**1.7**) ppm respectivamente.

En el complejo **1.6**, los protones diastereotópicos del grupo metileno aparecen como dobletes ( $^2J_{\text{HH}} = 16.0$ ) a  $\delta$  3.69 y 5.22 ppm. Para el complejo alquénil-carbeno **1.7**, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , los protones correspondientes al doble enlace C=C muestran dos señales doblete a  $\delta$  5.82 y 6.90 ppm, con una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{HH}} = 16.4$  Hz que indica una disposición *trans* del mismo. El grupo metóxido presente en ambos compuestos se presenta como una señal singlete a  $\delta$  3.17 (**1.6**) y 3.78 (**1.7**) ppm.

En general, los valores de desplazamiento químico observados para los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  están en concordancia con los descritos para otros complejos de este tipo sintetizados en nuestro grupo de investigación<sup>50b</sup>.

### 1. II. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (**1.8**)

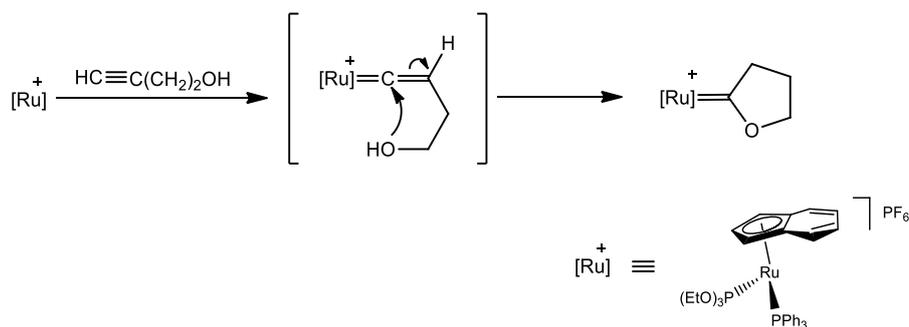
La reacción de activación del 3-butin-1-ol por parte del complejo precursor  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (**1.1**) en presencia de  $\text{NaPF}_6$  como extractor de haluro y en condiciones de reflujo de metanol, da como resultado el oxi-carbeno cíclico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.8**) obtenido con un rendimiento del 64% (**Esquema 1.14**).



Esquema 1.14

El complejo **1.8** es un sólido amarillo, estable al aire en estado sólido. Es soluble en diclorometano, metanol y acetona, e insoluble en éter dietílico y hexano. Las medidas de conductividad molar confirman su naturaleza catiónica, comportándose como electrolito 1:1 en disolución de acetona ( $\Lambda_M = 111 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La formación de este carbeno cíclico de cinco miembros transcurre a través de un ataque nucleófilo intramolecular<sup>53</sup> del grupo OH al  $C_\alpha$  del hidroxivinilideno formado como consecuencia de la activación del alquino terminal (Ver **Esquema 1.15**).



Esquema 1.15

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de este complejo presenta dos señales doblete ( $^2J_{\text{PP}} = 50.2 \text{ Hz}$ ) correspondientes a los ligandos trietilfosfito ( $\delta 142.3 \text{ ppm}$ ) y trifenilfosfina ( $\delta 49.5 \text{ ppm}$ ).

<sup>53</sup> Weyershausen, B.; Dotz, K. H. *J. Inorg. Chem.* **1999**, *7*, 1057.

La señal correspondiente al carbono carbénico en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparece a campos bajos con un desplazamiento químico  $\delta$  de 298.9 ppm, acorde con lo esperado para complejos carbeno de este tipo. Esta señal se muestra como un doblete por acoplamiento con los dos ligandos P-dadores coordinados al centro metálico ( $^2J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz y  $^3J_{\text{CP}} = 15.9$  Hz). Asimismo, en el espectro de protón, las señales debidas a los hidrógenos de los grupos  $\text{CH}_2$  del anillo se extienden en un rango de  $\delta$  desde 1.46 hasta 4.38 ppm.

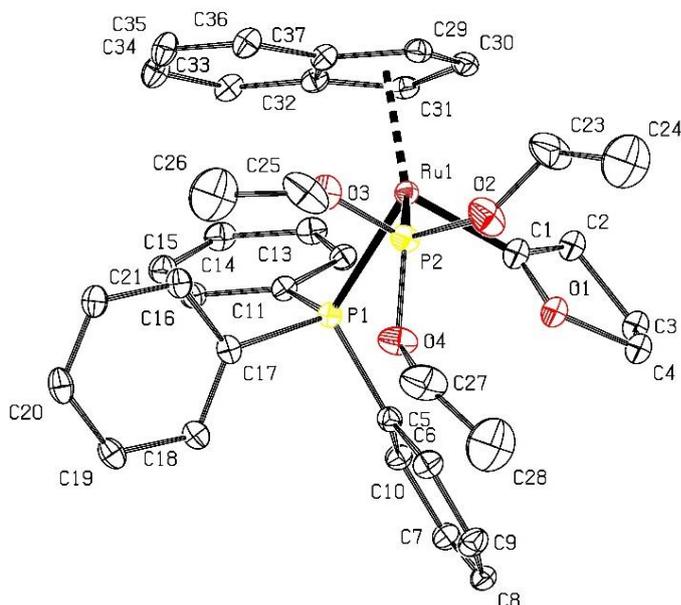
En el espectro de IR en sólido destaca la presencia de una banda de intensidad media sobre  $1181\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la deformación  $\delta(\text{C-O-C})$ .

- Determinación estructural del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1.8** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

La difusión lenta de hexano a través de una disolución concentrada del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.8**) en diclorometano, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.2**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la Tabla A.2 del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para dicho compuesto se representa en la **Figura 1.5**.



**Figura 1.5:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$   $[\text{PF}_6]$  (**1.8**). La molécula de disolvente y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

El centro metálico se encuentra en un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, con disposición de “banqueta de piano de tres patas” enlazado  $\eta^5$  al ligando indenilo, a los átomos de fósforo de la trifenilfosfina P(1) y del trietilfosfito P(2) y al átomo de carbono C(1) perteneciente al oxicarbeno cíclico.

La distancia Ru-C(1) es de 1.905(9) Å, comparable a la encontrada para otros complejos oxaciclocarbena de rutenio(II), como por ejemplo en el compuesto  $[\text{RuCl}(\text{Tp})\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{PPh}_3\}]^{50a}$  donde esta distancia Ru-C es de 1.921(2) Å.

Para este complejo la distorsión observada para el ligando indenilo es muy pequeña. A través de la estructura obtenida por difracción de rayos X se calcula un ángulo bisagra (AH) de 174.26°,

cercano a la planaridad. Por su parte, los datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  proporcionan un  $\Delta\delta(\text{C3a},7\text{a})$  de -17.85 ppm, confirmando también una coordinación muy cercana a  $\eta^5$  del indenilo en disolución.

**Tabla 1.2.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1.8**.

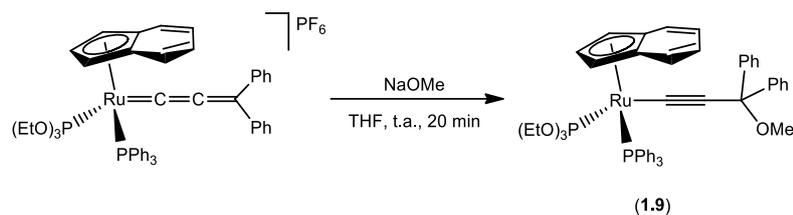
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.340(2)	CT01-Ru(1)-C(1)	123.20(30)
Ru(1)-P(2)	2.246(2)	CT01-Ru(1)-P(1)	124.90(4)
Ru(1)-CT01*	1.969(1)	CT01-Ru(1)-P(2)	121.96(6)
Ru(1)-C(1)	1.905(9)	P(1)-Ru(1)-P(2)	96.86(6)
C(1)-O(1)	1.352(14)	P(1)-Ru(1)-C(1)	88.40(40)
O(1)-C(4)	1.476(11)	P(2)-Ru(1)-C(1)	92.50(40)
		C(2)-C(1)-O(1)	109.00(80)
		Ru(1)-C(1)-O(1)	123.60(90)

\*CT01: Centroide de C(29), C(30), C(31), C(32), C(37)

### 1. II. 3 Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos aniónicos O y S-dadores.

#### 1. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{OMe})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$ (**1.9**).

El complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.3**) reacciona con metóxido de sodio en disolución de tetrahidrofurano a temperatura ambiente, para generar el complejo alquinilo neutro  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{OMe})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$  (**1.9**) con un rendimiento del 62% (**Esquema 1.16**).



**Esquema 1.16**

El compuesto **1.9** es un sólido naranja estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, diclorometano, acetona, benceno, éter dietílico y hexano. El análisis elemental de C y H realizado confirma la estequiometría propuesta.

El espectro de IR en KBr presenta una banda característica de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  a  $2074\text{ cm}^{-1}$ .

Los dos fósforos inequivalentes coordinados al metal muestran en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos señales doblete a  $\delta$  151.5 y 56.8 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 65.6\text{ Hz}$ ) para los ligandos trietilfosfito y trifenilfosfina respectivamente.

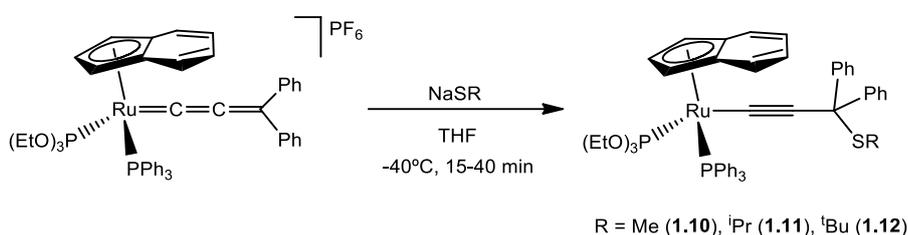
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran la señal correspondiente al grupo metóxido, como un singlete a 3.58 ppm en el espectro de protón, y como una señal singlete a 51.2 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

También cabe destacar en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  las señales debidas a los carbonos pertenecientes a la cadena alquinilo, que aparecen a  $\delta$  104.2 (m) ppm para el  $\text{C}_\alpha$ , 110.8 (s) ppm para en  $\text{C}_\beta$ , y a 82.1 (s) ppm para el  $\text{C}_\gamma$ .

De acuerdo con lo observado en la bibliografía para otros complejos análogos<sup>36</sup>, el grupo metóxido produce el ataque nucleófilo sobre el  $\text{C}_\gamma$ . El complejo alquinilo **1.9** es estable y no presenta migración del nucleófilo al  $\text{C}_\alpha$  incluso después de varias horas a reflujo de tetrahidrofurano.

**1. II. 3. B Síntesis y caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{SR})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (R = Me (**1.10**), <sup>i</sup>Pr (**1.11**), <sup>t</sup>Bu (**1.12**)).**

La reacción del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.3**) con distintos nucleófilos aniónicos  $\text{RS}^-$ , en disolución de tetrahidrofurano a baja temperatura, da lugar al ataque del nucleófilo sobre el  $\text{C}_\gamma$ . Se generan así los correspondientes complejos alquinilo neutros  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{SR})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (**1.10 - 1.12**) con rendimientos que oscilan entre el 50% y el 71% (**Esquema 1.17**).



**Esquema 1.17**

Los complejos **1.10 - 1.12** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, metanol, diclorometano, acetona, benceno, éter dietílico y hexano. La conductividad medida en disoluciones de acetona presenta valores esperados para compuestos neutros.

Todos ellos muestran una banda en el espectro de IR en estado sólido que corresponde con la banda de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  del grupo alquinilo, a 2078 (**1.10**), 2075 (**1.11**) y 2073 (**1.12**)  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran las dos señales doblete esperadas para los dos ligandos P-dadores coordinados al rutenio. La señal del ligando fosfito aparece en un rango  $\delta$  150.8 – 151.3 ppm y la señal correspondiente al ligando trifenilfosfina aparece en un rango de  $\delta$  54.7 – 56.4 ppm. Las constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{PP}}$  son de 66.5 (**1.10**) y 66.8 (**1.11** y **1.12**) Hz.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  obtenidos ponen de manifiesto en todos los casos la presencia de los restos alquílicos del tiolato. En el complejo **1.10** el grupo metilo aparece como

un singlete a  $\delta$  2.22 ppm en el espectro de protón y un singlete a  $\delta$  14.7 ppm para el carbono; el grupo isopropilo del complejo **1.11** se ve reflejado en el espectro de protón como dos dobletes a  $\delta$  1.25 y 1.39 ppm para los grupos CH<sub>3</sub> y un septuplete a  $\delta$  3.71 ppm para el CH ( $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), mientras que los átomos de carbono resuenan como singletes a  $\delta$  24.4 y 24.5 para los grupos CH<sub>3</sub> y a  $\delta$  36.8 ppm para el CH; y en el complejo **1.12** la señal del grupo tertbutilo aparece como un singlete a  $\delta$  1.68 ppm en el espectro de protón.

Los valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento correspondientes a las señales de los carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  aparecen en los rangos esperados y se encuentran recogidos en la **Tabla 1.3**.

**Tabla 1.3.** Datos seleccionados de  $\delta$  en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **1.10** y **1.11**.

	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$
1.10	101.2 dd ( $^2J_{\text{CP}} = 29.4$ y $20.9$ )	109.4 s	75.2 s
1.11	99.5 m	110.7 s	76.0 s

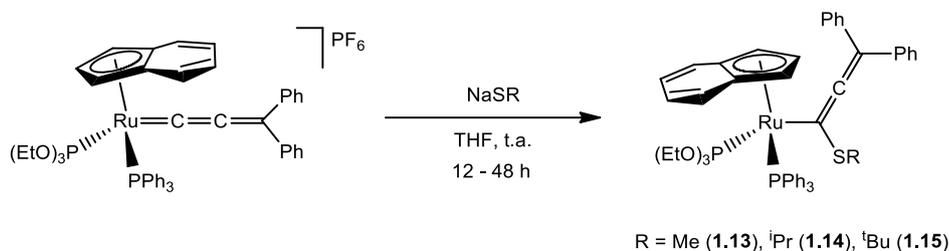
$\delta$  expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Para estos complejos se ha observado una tendencia a evolucionar hacia su isómero  $\alpha$ -tioalenilo por migración del nucleófilo hacia el C $_\alpha$  de la cadena insaturada. Esta evolución es más rápida cuanto más voluminoso es el grupo R del tiolato, lo que ha impedido registrar el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el complejo **1.12** (R = <sup>t</sup>Bu) incluso a baja temperatura.

### 1. II. 3. C Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SR})=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me, (**1.13**); R = <sup>i</sup>Pr (**1.14**); R = <sup>t</sup>Bu (**1.15**)).

Cuando la reacción del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.3**) con el tiolato de sodio correspondiente se lleva a cabo a temperatura ambiente en

tetrahidrofurano y se deja completar el tiempo necesario, se consiguen aislar los correspondientes complejos alenilo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SR})=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (**1.13** - **1.15**) con rendimientos comprendidos entre el 50% y el 71% (**Esquema 1.18**).



**Esquema 1.18**

El seguimiento de la reacción a través de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica que, después del ataque inicial sobre el  $\text{C}_\gamma$ , se produce una isomerización por migración del nucleófilo hacia la posición  $\alpha$  de la cadena. Esta tautomerización se produce más rápidamente con sustituyentes voluminosos en el grupo tiolato. Del mismo modo, los compuestos **1.10** – **1.12** previamente aislados, también evolucionan en disolución hacia su isómero  $\alpha$ -tioalenilo.

Estos complejos **1.13** – **1.15** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, metanol, diclorometano, acetona, benceno, éter dietílico y hexano. Las medidas de conductividad molar en acetona confirman su carácter neutro.

Los espectros de IR en estado sólido presentan una banda característica a 1958 (**1.13**), 1957 (**1.14**) y 1956 (**1.15**)  $\text{cm}^{-1}$  de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ .

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  presentan las dos señales doblete esperadas para los ligandos trietilfosfito ( $\delta$  144.0 – 145.4 ppm) y trifenilfosfina ( $\delta$  51.7 – 52.6 ppm) con constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{PP}}$  de 64.8 (**1.13** y **1.15**) y 64.4 (**1.14**) Hz.

El grupo metilo del complejo **1.13** resuena como un singulete a  $\delta$  2.08 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ , y a  $\delta$  21.3 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El grupo isopropilo del complejo **1.14** genera una señal septuplete del CH a  $\delta$  3.18 ppm y dos señales doblete correspondientes a los  $\text{CH}_3$  a  $\delta$  0.84

y 1.36 ppm, todas ellas con  $^3J_{\text{HH}}$  de 6.8 Hz. Los carbonos correspondientes aparecen a desplazamientos de  $\delta$  41.3 (CH), 23.7 y 23.1 (2 CH<sub>3</sub>). Por último, el grupo tertbutilo del complejo **1.15** muestra una única señal singulete a 1.28 ppm en el espectro de RMN de protón, mientras que sus carbonos resuenan a  $\delta$  30.1 (CH<sub>3</sub>) y 49.0 (CMe<sub>3</sub>).

Los datos de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento correspondientes a los átomos de carbono de la cadena insaturada en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se encuentran recogidos a continuación en la **Tabla 1.4**.

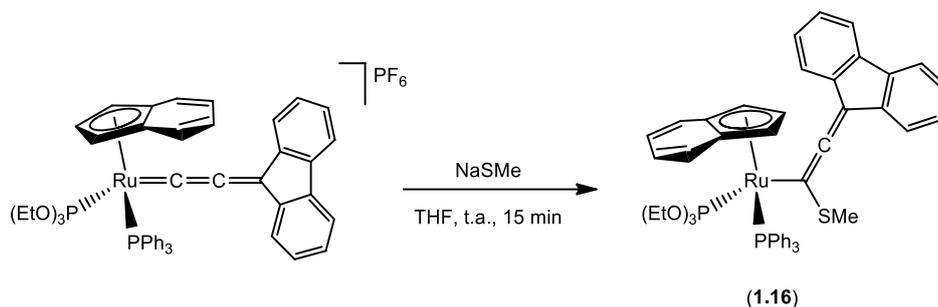
**Tabla 1.4.** Datos seleccionados de  $\delta$  en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **1.13**, **1.14** y **1.15**.

	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$
<b>1.13</b>	96.7 dd ( $^2J_{\text{CP}} = 18.0$ y $12.3$ )	198.1 d ( $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ )	103.7 s
<b>1.14</b>	94.8 dd ( $^2J_{\text{CP}} = 16.6$ y $12.8$ )	197.6 d ( $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ )	102.4 s
<b>1.15</b>	90.8 dd ( $^2J_{\text{CP}} = 15.6$ y $11.3$ )	197.2 d ( $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ )	100.7 s

$\delta$  expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

### 1. II. 3. D Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SMe})=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$ (**1.16**).

A efectos comparativos, se estudió la reacción del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.5**) con NaSMe, la cual transcurre a temperatura ambiente para generar directamente el complejo  $\alpha$ -tioalenilo por ataque nucleófilo del tiolato sobre el  $\text{C}_\alpha$ . El producto neutro final  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SMe})=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (**1.16**) se aísla con un rendimiento del 78% (**Esquema 1.19**).



Esquema 1.19

El complejo **1.16** es un sólido naranja, estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, metanol, diclorometano, acetona, benceno, éter dietílico y hexano. La conductividad molar medida en acetona indica el carácter neutro de este compuesto.

El espectro de IR en estado sólido muestra una banda a  $1941\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ .

Las señales de estos fósforos en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparecen como dos dobletes en la zona esperada para los ligandos trietilfosfito ( $\delta\ 144.5\text{ ppm}$ ) y trifenilfosfina ( $\delta\ 51.0\text{ ppm}$ ), con constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{PP}}$  de  $65.5\text{ Hz}$ .

El grupo metilo del ligando tiolato aparece a  $\delta\ 2.03\text{ ppm}$  como un singlete en el espectro de RMN de protón, mientras que el carbono resuena a  $\delta\ 21.5\text{ ppm}$  en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Los carbonos del grupo alenilo aparecen como un doble doblete a  $\delta\ 100.8\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{CP}} = 17.1$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 12.2\text{ Hz}$ ) para el  $\text{C}_\alpha$ , un doblete a  $\delta\ 188.5\text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{CP}} = 6.0\text{ Hz}$ ) para el  $\text{C}_\beta$ , y un singlete a  $\delta\ 101.4\text{ ppm}$  para el  $\text{C}_\gamma$ .

La reacción fue realizada también a  $-20^\circ\text{C}$  y monitorizada mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sin que se haya observado la formación del isómero alquinilo por ataque del nucleófilo sobre el  $\text{C}_\gamma$ .

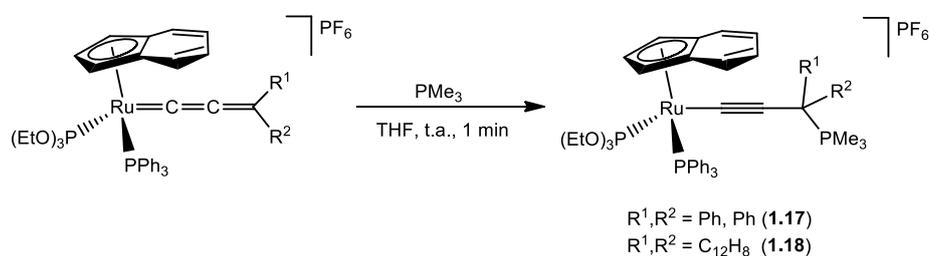
### 1. II. 4 Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos neutros N y P-dadores

Las pruebas realizadas sobre los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Ph}$  (**1.3**);  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$  (**1.5**)) con piridinas como nucleófilos aromáticos neutros N-dadores fueron infructuosas. En ningún caso se observó alteración del alenilideno de partida utilizando distintos disolventes y condiciones de temperatura en el medio de reacción.

Los complejos alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Ph}$  (**1.3**);  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$  (**1.5**)) también han demostrado ser inertes en presencia de  $\text{PPh}_3$  incluso en condiciones de reflujo durante varias horas. Esta reactividad difiere de la observada para otras fosfinas terciarias menos voluminosas y más básicas, tal y como se describe en los siguientes apartados.

#### 1. II. 4. A Reacciones con $\text{PMe}_3$ . Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}(\text{PMe}_3)\text{R}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Ph}$ (**1.17**); $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ (**1.18**)) y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{PMe}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (**1.19**).

La adición de  $\text{PMe}_3$  sobre una disolución del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Ph}$  (**1.3**),  $\text{C}_{12}\text{H}_8$  (**1.5**)) a temperatura ambiente produce el ataque nucleófilo de una molécula de trimetilfosfina de forma regioselectiva sobre el  $\text{C}_\gamma$  de la cadena insaturada. Se generan así, como producto de la reacción, los complejos fosfonio-alquinilo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}(\text{PMe}_3)\text{R}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Ph}$  (**1.17**);  $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$  (**1.18**)) que se aíslan con rendimientos del 50 y 56% respectivamente (Ver **Esquema 1.20**).



**Esquema 1.20**

Los compuestos **1.17** y **1.18** son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano y acetona, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano. Los estudios de análisis elemental de C y H están en concordancia con la estequiometría propuesta. Las medidas de conductividad molar de estos compuestos en acetona, confirman su carácter catiónico como electrolitos 1:1 ( $\Lambda_M = 113$  y  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente).

En los espectros de IR es característica la banda de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  que aparece a 2072 (**1.17**) y 2069 (**1.18**)  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , además de la señal característica del anión  $\text{PF}_6^-$ , reflejan la existencia de los tres átomos de fósforo inequivalentes presentes en el complejo catiónico. En los complejos **1.17** y **1.18** aparecen dos dobletes para los ligandos trietilfosfito ( $\delta = 148.3$  y  $147.1$  ppm respectivamente) y trifetilfosfina ( $\delta = 54.4$  ppm), con constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{PP}} = 64.8$  (**1.17**) y  $63.2$  (**1.18**) Hz, y un singlete a  $\delta 30.6$  (**1.17**) y  $35.2$  (**1.18**) ppm para el fósforo del ligando trimetilfosfonio.

El grupo  $\text{PMe}_3$  muestra también una única señal característica en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Así, los hidrógenos de los metilos aparecen como un doblete a  $\delta 1.83$  ( $^2J_{\text{HP}} = 12.8$  Hz) (**1.17**) y  $1.61$  ( $^2J_{\text{HP}} = 13.2$  Hz) (**1.18**). De igual manera, los carbonos resuenan como un doblete a  $\delta 8.2$  ( $^1J_{\text{CP}} = 56.3$  Hz) (**1.17**) y  $5.3$  ( $^1J_{\text{CP}} = 53.5$  Hz) (**1.18**).

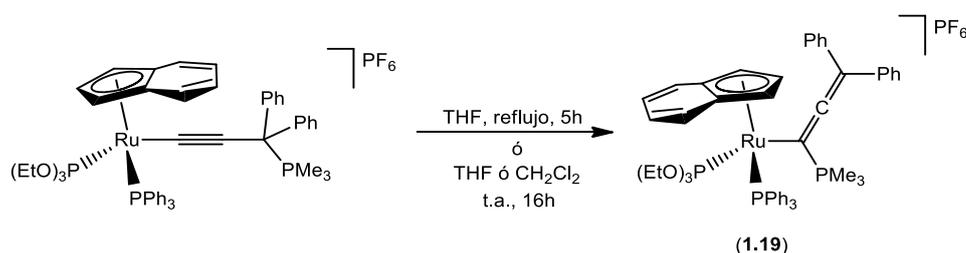
Los valores de desplazamiento químico que muestran los tres átomos de carbono de los grupos alquilino se encuentran recogidos en la **Tabla 1.5** y concuerdan con los descritos previamente en complejos de este tipo<sup>36,41c</sup>.

**Tabla 1.5.** Datos seleccionados de  $\delta$  en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **1.17** y **1.18**.

	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$
<b>1.17</b>	98.7 d ( $^2J_{\text{CP}} = 17.9$ )	114.5 s	52.3 d ( $^1J_{\text{CP}} = 50.2$ )
<b>1.18</b>	91.4 d ( $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ )	110.3 m	50.4 d ( $^1J_{\text{CP}} = 46.6$ )

$\delta$  expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

En disolución, el complejo **1.17** evoluciona hacia su isómero fosfonio-alenilo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{PMe}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.19**). Esta migración del nucleófilo desde el  $\text{C}_\gamma$  hasta el  $\text{C}_\alpha$  (ver mecanismo descrito en la introducción de este *Capítulo*, **Esquema 1.9**) se produce a reflujo de tetrahidrofurano durante 5h, o bien más lentamente a temperatura ambiente (**Esquema 1.21**). La síntesis de este compuesto transcurre con un rendimiento global del 47%. Sin embargo, el complejo análogo **1.18** ha demostrado ser estable y no sufre tautomerización incluso en condiciones de reflujo de tetrahidrofurano durante varias horas.



**Esquema 1.21**

El compuesto **1.19** es un sólido amarillo, estable al aire en estado sólido. Es soluble en diclorometano, tetrahidrofurano y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. Su conductividad molar en acetona es de  $111 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  y pone de manifiesto su carácter de electrolito 1:1.

El espectro de IR del compuesto **1.19** en estado sólido muestra la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  a  $1859\text{ cm}^{-1}$ , frente a la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  a  $2072\text{ cm}^{-1}$  mostrada por el complejo alquinilo **1.17**, evidenciando así la isomerización producida.

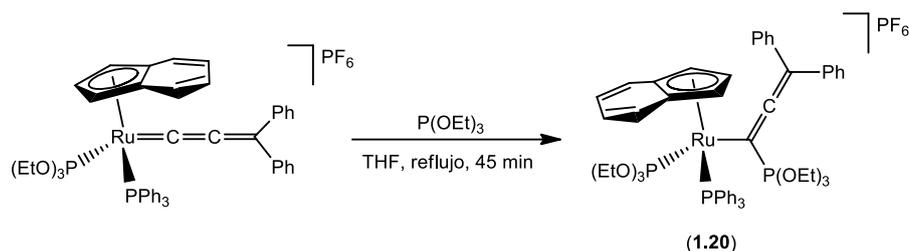
En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se pone de manifiesto la cercanía del grupo trimetilfosfonio al centro metálico. Así, la señal de este fósforo aparece a  $\delta$  30.5 ppm como un doblete ( $^3J_{\text{PP}} = 21.1\text{ Hz}$ ) por acoplamiento con el ligando trietilfosfito. En general, se ha observado en los compuestos de esta *Memoria*, que los acoplamientos con el átomo de fósforo de los ligandos fosfito genera constantes más grandes que las observadas con ligandos fosfina<sup>54</sup>. Es probable por tanto que exista también acoplamiento entre el grupo trimetilfosfonio y la trifenilfosfina con una constante de acoplamiento más pequeña que no se observe en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  registrado en el aparato de 400MHz.

Por su parte, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  reflejan la presencia del grupo trimetilfosfonio, el cual da lugar a una señal doblete a  $\delta$  1.65 ( $^2J_{\text{HP}} = 12.8\text{ Hz}$ ) ppm para los protones y otra señal doblete a  $\delta$  13.2 ( $^1J_{\text{CP}} = 54.9\text{ Hz}$ ) para los carbonos. Cabe destacar también las señales correspondientes a la cadena  $\alpha$ -alenilo, cuyos carbonos aparecen en el espectro de RMN como un multiplete a  $\delta$  75.7 ppm ( $\text{C}_\alpha$ ), un singlete a  $\delta$  209.1 ppm ( $\text{C}_\beta$ ) y un doblete a  $\delta$  96.6 ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 23.5\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_\gamma$ ).

#### 1. II. 4. B Reacciones con $\text{P}(\text{OEt})_3$ . Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$ (**1.20**).

Cuando se hace reaccionar el complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.3**) con un nucleófilo más  $\pi$ -aceptor como es el trietilfosfito, éste produce el ataque selectivo sobre el  $\text{C}_\alpha$ . La reacción es lenta a temperatura ambiente, pero se produce más rápidamente si se somete la mezcla a reflujo de tetrahidrofurano. El complejo final **1.20** se aísla con un rendimiento del 68% (**Esquema 1.22**).

<sup>54</sup> Pregosin, P. R.; Kunz, R. W.  *$^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of transition metal phosphine complexes*, Springer-Verlag: New York, 1979.



Esquema 1.22

El compuesto **1.20** es un sólido granate, estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, diclorometano y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. La conductividad molar de esta especie en acetona es de  $116 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , valor en el rango esperado para un electrolito 1:1.

En el espectro de IR en estado sólido destaca la presencia de una banda a  $1864 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para este compuesto muestra tres señales doble doblete para los tres núcleos de fósforo que se acoplan entre sí. Así, el átomo de fósforo del ligando trietilfosfito coordinado al metal aparece a  $\delta$  138.5 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 72.9$ ,  $^3J_{\text{PP}} = 9.7$  Hz), el ligando trifenilfosfina da lugar a una señal a  $\delta$  57.9 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 72.9$ ,  $^3J_{\text{PP}} = 7.3$  Hz) y el ligando alenilfosfonio aparece a  $\delta$  36.4 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 9.7$ ,  $^3J_{\text{PP}} = 7.3$  Hz).

En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las señales de los tres carbonos de la cadena  $\alpha$ -fosfoaleno se encuentran a desplazamientos químicos análogos a los obtenidos en el complejo **1.19**. De esta forma, los carbonos de este grupo aparecen como un multiplete a  $\delta$  74.2 ppm ( $\text{C}_\alpha$ ), un singlete ancho a  $\delta$  215.9 ppm ( $\text{C}_\beta$ ) y un doblete a  $\delta$  98.9 ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 27.3$  Hz,  $\text{C}_\gamma$ ).

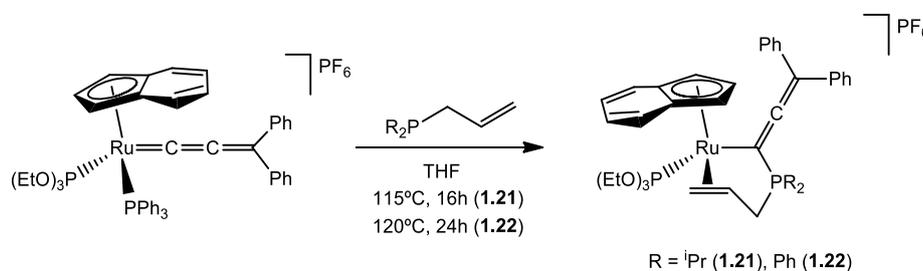
Durante la reacción, monitorizada por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , no se observa ningún intermedio de ataque al  $\text{C}_\gamma$ , por lo que es probable que en este caso el ataque del nucleófilo se produzca directamente sobre el  $\text{C}_\alpha$ <sup>41c</sup>.

A efectos comparativos se ha estudiado la reacción de adición de trietilfosfito sobre una disolución del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.5**). En los intentos realizados no se ha conseguido aislar ningún producto de reacción, observándose en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  productos de descomposición.

**1. II. 4. C Reactividad del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.3**) frente a alilfosfinas. Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$  (R = <sup>i</sup>Pr (**1.21**), R = Ph (**1.22**)).**

La reacción del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.3**) con alildiisopropilfosfina o alildifenilfosfina se produce en disolución de tetrahidrofurano a 120°C en tubo sellado. En estos casos se obtienen los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$  (R = <sup>i</sup>Pr (**1.21**), R = Ph (**1.22**)), que se aíslan con rendimientos del 51 y 55% (**Esquema 1.23**).

Estos compuestos son el resultado del ataque formal de la alqueniilfosfina sobre el C<sub>α</sub> y del desplazamiento del ligando trifenilfosfina por la olefina, que se coordina al rutenio.

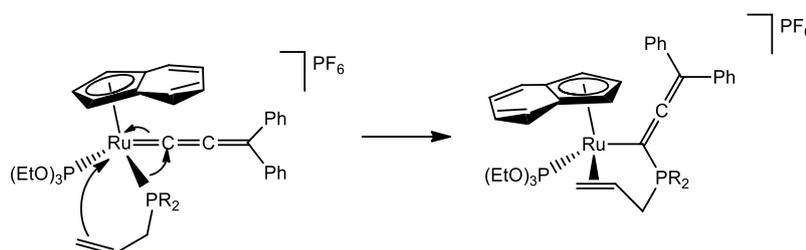


**Esquema 1.23**

El único precedente en la bibliografía de un compuesto similar se encuentra en la reacción del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  con 1,1-difenil-2-propin-1-ol<sup>55</sup>. En este caso se aísla el producto  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\{\kappa^3\text{-}(C,C,C)\text{-C}(\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}][\text{PF}_6]$  fruto de un ataque intramolecular del ligando vinilfosfina sobre el  $\text{C}_\alpha$  del correspondiente alenilideno  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{PF}_6]$  intermedio.

En nuestro caso, la reacción se ha monitorizado por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sin que se observen en ningún momento productos intermedios alquiniolfosfonio o alenilfosfonio análogos a **1.17** o **1.19**.

Sin embargo, esto no descarta la posibilidad de que la reacción transcurra a través de un primer paso de sustitución del ligando  $\text{PPh}_3$  por la alilfosfina correspondiente. Posteriormente, de forma análoga al caso descrito por Nelson y col. tendría lugar un rápido ataque intramolecular del ligando sobre el  $\text{C}_\alpha$  del alenilideno y coordinación del grupo alilo en la vacante generada (ver **Figura 1.6**). Este hecho podría explicar la necesidad de altas temperaturas para que ocurra el proceso de sustitución de la fosfina, ya que a temperatura ambiente no se observa reacción entre el alenilideno **1.3** y las alilfosfinas.



**Figura 1.6.** Posible mecanismo para la formación de los complejos **1.21** y **1.22**.

Los complejos **1.21** y **1.22** son sólidos granates, solubles en tetrahidrofurano, diclorometano y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. La estequiometría propuesta se confirma mediante el análisis elemental de C y H y el espectro de masas-ESI realizado sobre el derivado **1.21**, que presenta un pico correspondiente al ion molecular del catión  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{-C}(\text{ADIP})=\text{C}=\text{CPh}_2\}]$

<sup>55</sup> Hansen, H. D.; Nelson, J. H *Organometallics* **2000**, *19*, 4740.

$\{P(OEt)_3\}^+$  a 731. La conductividad molar de estos compuestos en acetona es de 130 y 116  $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ , dentro del rango descrito para electrolitos 1:1.

Los espectros de IR en estado sólido de los complejos **1.21** y **1.22** muestran una banda a 1937 (**1.21**) y 1931 (**1.22**)  $cm^{-1}$  correspondiente a la tensión  $\nu(C=C=C)$ . También se aprecia otra banda a 1437 (**1.21**) y 1436 (**1.22**)  $cm^{-1}$  de la tensión  $\nu(C=C)$  de la olefina coordinada. Estos datos están en concordancia con los descritos por Nelson y col. para el complejo  $[RuCl(\eta^6-C_6Me_6)\{\kappa^3-(C,C,C)-C(PPh_2CH=CH_2)=C=CPh_2\}][PF_6]^{55}$ .

El espectro de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  muestra dos señales doblete para ambos compuestos. El ligando fosfito presenta una señal a campos bajos con  $\delta$  147.8 (**1.21**) y 146.5 (**1.22**) ppm, mientras que el fósforo del grupo alilfosfonio coordinado como quelato a través de la olefina resuena con un desplazamiento químico de  $\delta$  82.2 (**1.21**) y 60.0 ppm (**1.22**). En ambos casos la constante de acoplamiento  $^3J_{PP}$  es de 4.9 Hz.

En el espectro de RMN de  $^1H$  destacan los protones correspondientes al grupo alilo del ligando alquenifosfonio. Estos hidrógenos olefínicos resuenan a campos más altos de lo esperado para este tipo de protones, debido a la coordinación del doble enlace  $C=C$  al centro metálico, cuya retrodonación disminuye el carácter  $sp^2$  de los átomos de carbono. Así, los hidrógenos correspondientes al grupo  $HC=CH_2$  se pueden encontrar a  $\delta$  2.40 y 3.47 (**1.21**) y  $\delta$  2.02, 2.63 y 2.75 ppm (**1.22**). Ocurre lo mismo en el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  para las señales correspondientes a los carbonos de la olefina. El grupo CH aparece como un singlete a  $\delta$  56.9 (**1.21**) y 58.6 (**1.22**) ppm, y el grupo  $CH_2$  resuena como un doble doblete con  $\delta$  41.6 ppm ( $^3J_{CP} = 5.2$  Hz,  $^2J_{CP} = 5.9$  Hz) (**1.21**) y  $\delta$  46.2 ppm ( $^3J_{CP} = 5.0$  Hz,  $^2J_{CP} = 8.0$  Hz) (**1.22**).

Asimismo, los tres carbonos pertenecientes a la cadena insaturada, muestran en ambos casos el patrón de señales en RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  esperado para estos compuestos  $\alpha$ -fosfonioaleno. Estos datos de desplazamiento químico y constante de acoplamiento se recogen detallados en la **Tabla 1.6**.

**Tabla 1.6.** Datos seleccionados de  $\delta$  en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **1.21** y **1.22**

	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$
<b>1.21</b>	78.6 dd ( $^1J_{\text{CP}} = 31.6$ , $^2J_{\text{CP}} = 22.1$ )	208.7 s	100.5 d ( $^3J_{\text{CP}} = 18.9$ )
<b>1.22</b>	81.2 dd ( $^1J_{\text{CP}} = 27.6$ , $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ )	214.8 d ( $^2J_{\text{CP}} = 3.8$ )	103.5 d ( $^3J_{\text{CP}} = 22.3$ )

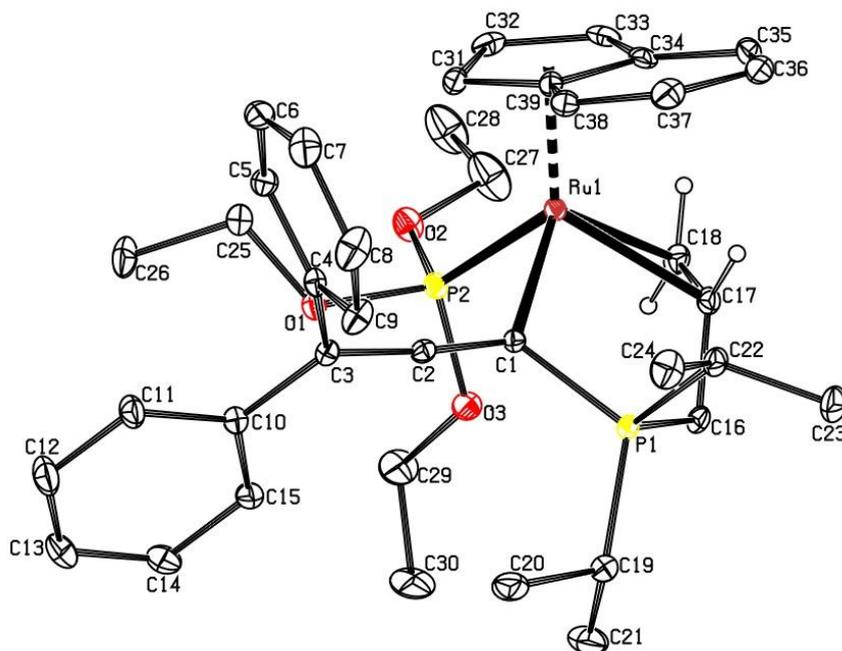
$\delta$  expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

- Determinación estructural del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C}(\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]\cdot\text{CHCl}_3$  (**1.21** ·  $\text{CHCl}_3$ )

La difusión lenta de hexano a través de una disolución concentrada del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C}(\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.21**) en cloroformo, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.7**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la Tabla A.3 del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para dicho compuesto se representa en la **Figura 1.7**.



**Figura 1.7:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C}(\text{iPr})_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.21**). La molécula de disolvente y los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se encuentran escalados al 20% de probabilidad.

El átomo de rutenio se encuentra unido  $\eta^5$  al ligando indenilo, al átomo de fósforo del ligando trietilfosfito P(2), a los dos átomos de carbono del ligando olefina C(17)-C(18) y al átomo de carbono C(1) del ligando  $\alpha$ -fosfonioaleno. El complejo catiónico adopta una estructura de “banqueta de piano de tres patas” con una geometría en torno al metal de octaedro distorsionado.

La distorsión del ligando indenilo es mínima. Así, los datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran un  $\Delta\delta(\text{C}3\text{a},7\text{a})$  de -21.9 que ponen de manifiesto su planaridad, y el ángulo bisagra (AH) obtenido a partir de su estructura es de 174.13°, muy cercano a los 180°.

La distancia C(17)-C(18) de 1.401(5) Å es ligeramente mayor que la esperada para un doble enlace C=C, fruto de la retrodonación proporcionada al encontrarse la olefina coordinada al metal.

Por su parte, las distancias C(1)-C(2) y C(2)-C(3) [1.296(5) y 1.327(5) Å] junto con el ángulo C(1)-C(2)-C(3) de 174.50(40)° confirman la existencia de los dos dobles enlaces consecutivos que conforman el grupo alenilo.

La distancia Ru-C(1) de 2.137(4) Å es la esperada para un enlace sencillo Ru-C. Asimismo, la distancia C(1)-P(1) de 1.779(3) Å confirma el ataque de la fosfina sobre el C<sub>α</sub> y la formación del nuevo ligando coordinado κ<sup>3</sup>-(C,C,C). Los ángulos de enlace que conforman Ru-C(1)-P(1) y C(1)-P(1)-C(16) son de 112.42(17) y 100.69(17)° respectivamente.

La reacción se produce de forma diastereoselectiva. En la **Figura 1.7** se muestra el isómero de configuración absoluta (*S*<sub>Ru</sub>, *re*), si bien su enantiómero está presente en el cristal en igual proporción, ya que cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico  $\bar{P}1$

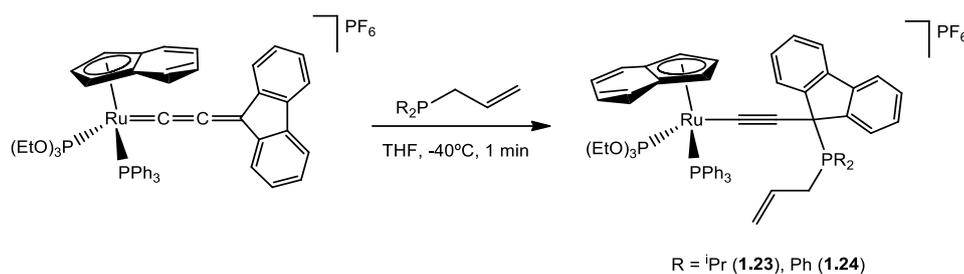
**Tabla 1.7.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1.21**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-C(1)	2.137(4)	Ru(1)-C(1)-C(2)	125.50(30)
Ru(1)-P(2)	2.207(1)	C(1)-C(2)-C(3)	174.50(40)
Ru(1)-CT01*	1.923(1)	CT01-Ru(1)-C(1)	121.74(9)
Ru(1)-C(17)	2.205(3)	CT01-Ru(1)-P(2)	124.34(3)
Ru(1)-C(18)	2.214(4)	CT01-Ru(1)-C(17)	124.14(10)
C(17)-C(18)	1.401(5)	CT01-Ru(1)-C(18)	120.16(11)
C(1)-P(1)	1.779(3)	Ru(1)-C(1)-P(1)	112.42(17)
C(1)-C(2)	1.296(5)	C(1)-P(1)-C(16)	100.69(17)
C(2)-C(3)	1.327(5)	C(16)-C(17)-C(18)	121.80(40)
		P(2)-Ru(1)-C(1)	84.31(9)
		C(1)-Ru(1)-C(17)	83.55(13)
		C(18)-Ru(1)-P(2)	84.23(11)

\*CT01: Centroide de C(31), C(32), C(33), C(34), C(39)

**1. II. 4. D Reactividad del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.5**) frente a alilfosfinas.**

El complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.5**), muestra una reactividad diferente a su análogo **1.3**. Así, en este caso la reacción con alilfosfinas tiene lugar a baja temperatura y conduce a los productos de ataque nucleófilo sobre el  $\text{C}_\gamma$  **1.23** y **1.24** (Esquema 1.24).



**Esquema 1.24**

Los compuestos alquinilo obtenidos, de fórmula  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (R = <sup>i</sup>Pr (**1.23**), R = Ph (**1.24**)) son sólidos marrones inestables en estado sólido y en disolución durante periodos prolongados de tiempo.

Los espectros de IR en estado sólido de estos compuestos avalan la formación de los ligandos alquinilo y muestran una banda a 2064 (**1.23**) y 2060  $\text{cm}^{-1}$  (**1.24**) respectivamente, correspondiente a la tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ .

Por su parte, en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se encuentran tres señales para los átomos de fósforo presentes en el catión. Estos datos se encuentran recogidos en la **Tabla 1.8**.

**Tabla 1.8.** Datos seleccionados de  $\delta$  en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **1.23** y **1.24**

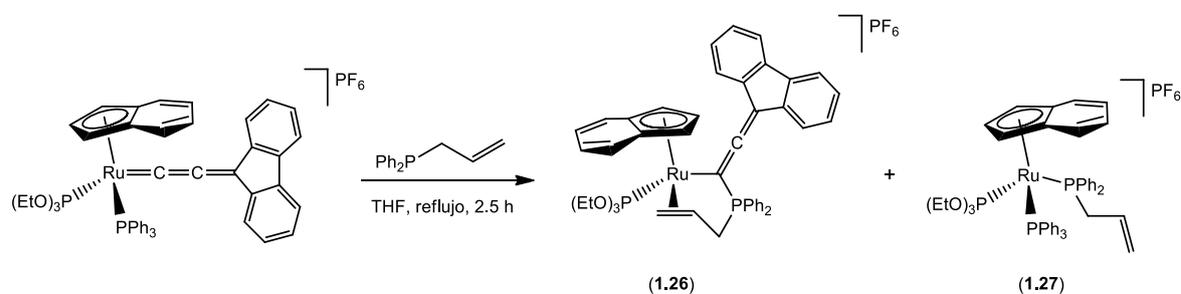
	$\text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{PPh}_3$	$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
<b>1.23</b>	146.9 d ( $^2J_{\text{PP}} = 65.6$ )	54.0 d ( $^2J_{\text{PP}} = 65.6$ )	(R = <sup>i</sup> Pr) 37.7 s
<b>1.24</b>	147.6 d ( $^2J_{\text{PP}} = 64.6$ )	55.5 d ( $^2J_{\text{PP}} = 64.6$ )	(R = Ph) 27.9 s

$\delta$  expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en acetona- $d_6$



Dada la influencia de la temperatura que se observa en estas reacciones, se han realizado experimentos a temperatura variable desde  $-60^{\circ}\text{C}$  hasta temperatura ambiente monitorizados por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Así, en el tratamiento del complejo alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  (**1.5**) con alildifenilfosfina se observa la formación inicial del complejo alquinilo **1.24**, el cual a partir de  $0^{\circ}\text{C}$  comienza a isomerizar hacia el complejo  $\alpha$ -alenilo correspondiente (**1.25**) hasta alcanzar la mezcla de proporción 1:1.

El calentamiento de esta reacción a temperatura de reflujo de tetrahidrofurano, da como producto una mezcla de los complejos **1.26** y **1.27** en proporción 1:1.5 (ver **Esquema 1.26**), sin conseguir la formación preferente de uno de ellos por control de la temperatura.



**Esquema 1.26**

El compuesto **1.26** es análogo a **1.22** discutido en el apartado anterior. Su formación podría estar iniciada por una sustitución del ligando  $\text{PPh}_3$  por la alildifenilfosfina y posterior ataque sobre el  $\text{C}_\alpha$  con coordinación del grupo alilo. De otro lado, el complejo **1.27** supone la sustitución de la cadena alenilideno por el ligando ADPP. Para ambos compuestos la reactividad implicada ocurriría en la esfera de coordinación del metal, pudiendo ser éste el motivo de la necesidad de altas temperaturas.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de esta mezcla muestra dos grupos de señales diferenciadas. El complejo **1.26** presenta dos señales doblete ( $^3J_{\text{PP}} = 4.9 \text{ Hz}$ ), análogas a las descritas para el complejo **1.22**, que aparecen a  $\delta 148.8 \text{ ppm}$ , correspondiente al ligando trietilfosfito, y a  $\delta 61.8 \text{ ppm}$  para el átomo de fósforo del grupo alilfosfonio.

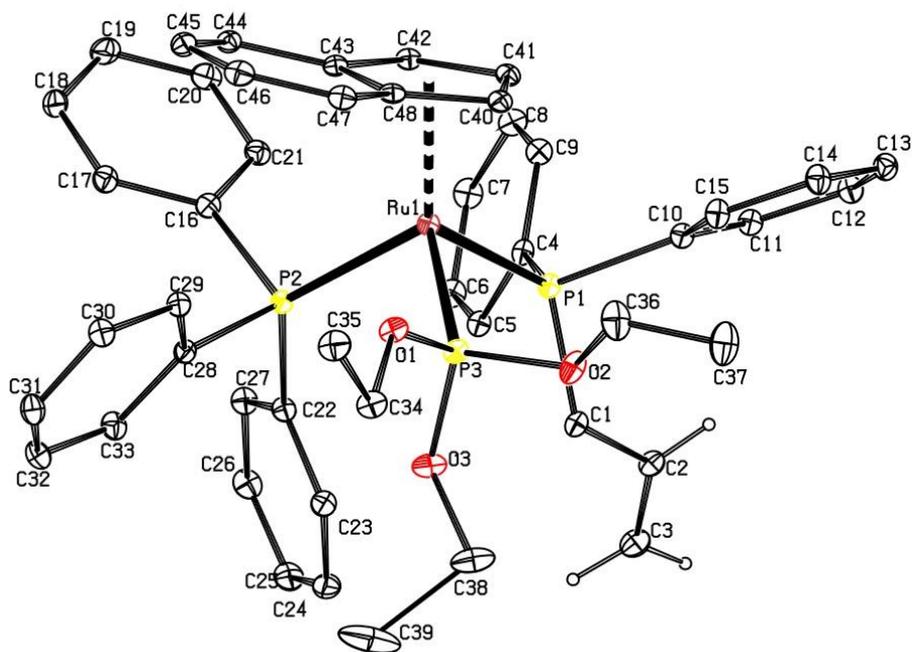
Por su parte, el complejo **1.27** presenta tres señales doble doblete, correspondientes a los tres ligandos P-dadores coordinados directamente al átomo de rutenio central. Así, el ligando trietilfosfito aparece a  $\delta$  138.2 ppm ( $^2J_{PP} = 61.1$  Hz,  $^2J_{PP} = 53.5$  Hz), el ligando trifenilfosfina aparece a  $\delta$  46.1 ppm ( $^2J_{PP} = 61.1$  Hz,  $^2J_{PP} = 30.2$  Hz), y el ligando aliildifenilfosfina aparece a  $\delta$  42.7 ppm ( $^2J_{PP} = 53.5$  Hz,  $^2J_{PP} = 30.2$  Hz).

- Determinación estructural del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2)\}\{\text{P(OEt)}_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1.27** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

La difusión lenta de éter y hexano a través de una disolución concentrada de la mezcla de complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2)\text{=C=C(C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P(OEt)}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.26**) y  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-(P)\text{-(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2)\}\{\text{P(OEt)}_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (**1.27**) en diclorometano, permitió obtener monocristales de ambos compuestos adecuados para su estudio por difracción de rayos X. A continuación se describe la estructura obtenida para el compuesto **1.27**.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.9**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la Tabla A.4 del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para dicho compuesto se representa en la **Figura 1.8**.



**Figura 1.8:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.27**). La molécula de disolvente y los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se encuentran escalados al 10% de probabilidad.

El átomo de rutenio se coordina  $\eta^5$  al indenilo, al P(1) de la alildifenilfosfina, al P(2) de la trifenilfosfina y al P(3) del trietilfosfito. Adopta así una disposición de “banqueta de piano de tres patas” en una geometría pseudooctaédrica, según indican los ángulos entre ligandos.

La distancia C(2)-C(3) de 1.313(8) Å muestra el doble enlace existente en el grupo alilo no coordinado.

El anillo benzo del ligando indenilo se encuentra orientado en disposición trans respecto al ligando alildifenilfosfina., tal y como muestra el ángulo diedro entre los planos CT02\*\*<sup>-</sup>-CT01\*-Ru(1) y CT01-Ru(1)-P(1) de 6.54°.

**Tabla 1.9.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1.27**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.291(11)	P(1)-Ru(1)-P(2)	96.99(4)
Ru(1)-P(2)	2.368(1)	P(2)-Ru(1)-P(3)	95.28(4)
Ru(1)-P(3)	2.259(1)	P(3)-Ru(1)-P(1)	93.55(4)
C(2)-C(3)	1.313(8)	CT01-Ru(1)-P(1)	120.17(3)
Ru(1)-CT01*	1.952(1)	CT01-Ru(1)-P(2)	121.59(3)
		CT01-Ru(1)-P(3)	122.53(3)

\*CT01: Centroide de C(40), C(41), C(42), C(43), C(48)

\*\*CT02: Centroide de C(43), C(44), C(45), C(46), C(47), C(48)

## **1. III Parte Experimental**



## 1. III Parte Experimental

### Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.

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

Todos los reactivos empleados en el presente capítulo fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa. El compuesto  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>56</sup> fue preparado siguiendo el método descrito en la bibliografía.

### 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 con bromuro potásico, registrando números de onda desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de las bandas aparece indicada de acuerdo con las siguientes abreviaturas: d = débil, m = media, f = fuerte.

---

<sup>56</sup> Oro, L. A.; Ciriano, M. A.; Campo, M.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. J. *Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117.

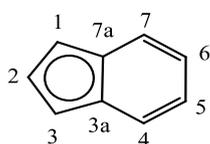
**Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN):** Los espectros de RMN se han realizado en espectrómetros Bruker AV-400 que operan a 400.13 ( $^1\text{H}$ ), 100.61 ( $^{13}\text{C}$ ) y 161.95 ( $^{31}\text{P}$ ) MHz, Bruker AV-300 y DPX-300 que operan a 300.13 ( $^1\text{H}$ ), 75.45 ( $^{13}\text{C}$ ) y 121.49 ( $^{31}\text{P}$ ) MHz, y Bruker AV600 que opera a 600.15 ( $^1\text{H}$ ) y 150.91 ( $^{13}\text{C}$ ) MHz.

Se emplearon tubos de 5 mm de diámetro y disolventes deuterados desoxigenados, utilizando la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético.

Los espectros de carbono-13 y de fósforo-31 se han efectuado con desacoplamiento total de protón, expresándose como  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  respectivamente. Experimentos DEPT y bidimensionales de correlación  $^1\text{H}/^1\text{H}$  (COSY) y  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC) se realizaron para la caracterización y correcta asignación de las señales en todos los compuestos.

Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) 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 en espectros de fósforo-31 se ha tomado como referencia externa una disolución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hertzios (Hz). La multiplicidad de las señales aparece indicada de acuerdo con la siguiente secuencia de abreviaturas: s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doble doblete, t = triplete, c = cuatriplete, sept = septuplete, m = multiplete.

Los complejos presentes en esta *Memoria* que contienen el ligando auxiliar indenilo, presentan una coordinación del mismo en su forma alenilo ( $\eta^5$ ). Las señales de este grupo en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han asignado de acuerdo con la numeración de átomos mostrada en la **Figura 1.9**.



**Figura 1.9.** Numeración de átomos empleada para describir el ligando indenilo en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

**Análisis Elemental:** Los análisis elementales de C, H, N y S se han realizado en un Analizador Elemental LECO TruSpec CHN en el Instituto de Investigación Química de Sevilla (responsable del Servicio: Florencia Vattier).

**Espectrometría de Masas (E/M):** Los espectros de masas con ionización por Electrospray (ESI) se han realizado en un espectrómetro Bruker MicroFlex, operando en modo positivo o negativo y empleando ditranol (DIT) como matriz, en un instrumento Ion Trap Bruker Esquire-6000; 6000Da, con disoluciones de diclorometano (1/1000) y metanol (1/1000). Dichos espectros se han realizado en el Instituto de Investigación Química de Sevilla (responsable del Servicio: Gloria Gutiérrez Alcalá).

**Medidas de conductividad:** Las medidas de conductividad se han realizado con un conductímetro EC-Meter BASIC 30+ CRISON en disoluciones de concentración  $5 \cdot 10^{-4}$  o  $10^{-3}$  M y a temperatura ambiente.

**Difracción de Rayos X:** La determinación estructural por difracción de Rayos X se ha realizado 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 kapa y detector de área CCD tipo Onyx (165 mm) con criostato Oxford Instruments Cryojet. La resolución de las estructuras ha sido realizada por la Dra. Josefina Díez (Departamento de Química Orgánica e Inorgánica) en la Universidad de Oviedo.

**1. III. 1 Síntesis y caracterización de los complejos [Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)Cl{P(OR)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] (R = Et (1.1); R = Me (1.2)).**

Sobre una disolución del complejo [Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.3 mmol, 233 mg) en tolueno (20 ml) se añade 1 equivalente del fosfito correspondiente [0.3 mmol, 51.5  $\mu$ l P(OEt)<sub>3</sub>, 35.4  $\mu$ l P(OMe)<sub>3</sub>]. La suspensión roja se agita a 70°C durante 30 min. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y se añaden 5 ml de THF y CuI para eliminar la trifenilfosfina libre. Se agita durante 5 minutos y se lleva a sequedad. El sólido resultante se extrae con Et<sub>2</sub>O y se filtra sobre kieselghur. La disolución recogida se lleva a sequedad dando lugar a un sólido naranja.



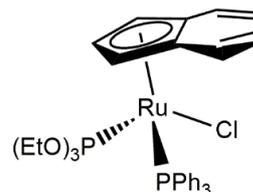
(1.1)

**Fórmula molecular:** C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 680.12 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 88%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru: C (58.28), H (5.48)

Encontrado: C (58.20), H (5.27)

**E/M (ESI):** m/z 703 ([M + Na]<sup>+</sup>, 27%), 645 ([M - Cl]<sup>+</sup>, 100%)

**Conductividad (acetona):** 5  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 148.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 75.3 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 48.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 75.3 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 1.08 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 3.59 (s, 1H, H-2), 3.96 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 5.36 y 5.46 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 6.89 – 7.95 (m, 19H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 16.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.8 Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 61.2 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.8 Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 63.3 (s, C-2), 67.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 14.3 Hz, C-1,3), 89.8 (s, C-1,3), 113.6 (s, C-3a,7a), 122.8 – 137.3 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

---

**$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$**

---

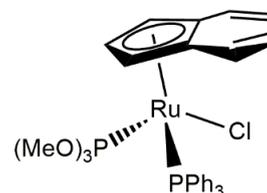
**(1.2)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 638.04 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 92%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ : C (56.47), H (4.90)

Encontrado: C (56.53), H (5.12)

**E/M (ESI):** m/z 661 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 76%), 603 ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 100%)

**Conductividad (acetona):**  $4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 151.9 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 75.3 Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 47.1 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 75.3 Hz,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 3.38 (s, 1H, H-2), 3.49 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 11.2 Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 5.28 y 5.33 (s, 1H cada uno, H-1,3), 6.58 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{Ind}_6$ ), 6.90 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 1H,  $\text{Ind}_6$ ), 7.25 – 7.69 (m, 17H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 52.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.7 Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 62.1 (s, C-2), 68.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.3 Hz, C-1,3), 89.1 (s, C-1,3), 112.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.4 Hz, C-3a,7a) y 113.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.8 Hz, C-3a,7a), 122.8 – 133.8 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

### 1. III. 2 Activación de alcoholes propargílicos y alquinos terminales.

#### 1. III. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)] [\text{PF}_6]$ ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph,Ph}$ , $\text{R} = \text{Et}$ (1.3), $\text{R} = \text{Me}$ (1.4); $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ , $\text{R} = \text{Et}$ (1.5)).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]$  correspondiente [0.3 mmol, 204 mg ( $\text{R} = \text{Et}$ ), 191 mg ( $\text{R} = \text{Me}$ )] y  $\text{NaPF}_6$  (1.5 mmol, 252 mg) en  $\text{MeOH}$  (10 ml) se añade 1,1-difenil-2-propin-1-ol (1.5 mmol, 312 mg) o 9-etinil-9-fluorenol (1.5 mmol, 309 mg). La disolución se agita a temperatura de reflujo durante 30 minutos, durante los cuales la disolución adquiere un color morado intenso. Se elimina el disolvente a presión reducida, el aceite resultante se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre kieselghur. La disolución recogida se lleva a sequedad y la adición de 30 ml de hexano da lugar a la precipitación de un sólido morado. Se decantan los disolventes y se lava con hexano (2 x 20 ml). El sólido se seca a vacío.



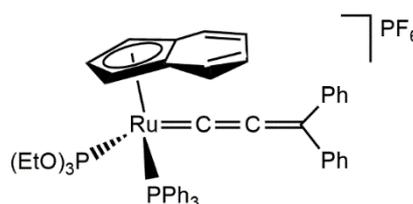
(1.3)

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$

**Peso molecular:** 979.87 g/mol

**Color:** morado

**Rendimiento:** 85%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru} \cdot \frac{1}{4}$  hexano: C (59.37), H (5.03)

Encontrado: C (59.69), H (4.79)

**E/M (ESI):** m/z 835 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1936 (f, C=C=C), 838 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 130 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 135.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 50.2 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 51.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 50.2 Hz, PPh<sub>3</sub>), -144.4 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711.2 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.50 (m, 6H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.47 (s, 1H, H-2), 5.38 y 5.79 (s, 1H cada uno, H-1,3), 7.09 – 7.65 (m, 29H, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 15.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.3 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80.1 y 84.2 (s, C-1,3), 95.9 (s, C-2), 111.5 y 112.7 (s, C-3a,7a), 123.7 – 144.7 (PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>), 156.2 (s, C<sub>γ</sub>), 204.1 (s, C<sub>β</sub>), 295.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 26.4 Hz, C<sub>α</sub>) ppm.

---

[Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OMe)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>]

---

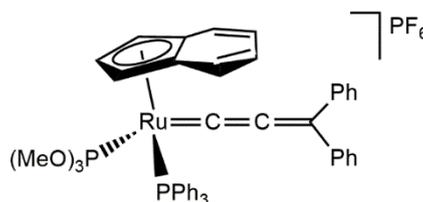
(1.4)

**Fórmula molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 938.12 g/mol

**Color:** morado

**Rendimiento:** 93%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ru: C (57.63), H (4.41)

Encontrado: C (57.48), H (4.55)

**E/M (ESI):** m/z 793 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 293 ([Ru{C=C=C(Ph)<sub>2</sub>}]<sup>+</sup>, 28%)

**IR (KBr):** 1939 (f, C=C=C), 838 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 115  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 141.3 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51.8$  Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 51.3 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51.8$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), -144.4 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 711.2$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 3.50 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 11.6$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 5.54 (s, 1H, H-2), 5.32 y 5.86 (s, 1H cada uno, H-1,3), 7.08 – 7.64 (m, 29H,  $\text{PPh}_3$ , Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 53.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.7$  Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 79.4 y 84.1 (s, C-1,3), 95.2 (s, C-2), 111.6 y 111.7 (s, C-3a,7a), 123.5 – 144.7 ( $\text{PPh}_3$ , Ph, Ind<sub>6</sub>), 157.0 (s,  $\text{C}_\gamma$ ), 202.6 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 295.5 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 13.8$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 26.0$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ) ppm.

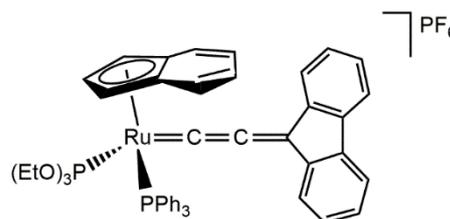


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$

**Peso molecular:** 977.85 g/mol

**Color:** morado

**Rendimiento:** 80%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ : C (58.96), H (4.64)

Encontrado: C (58.76), H (4.85)

**E/M (ESI):** m/z 791 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 1942 (m, C=C=C), 840 (f,  $\text{PF}_6$ ), 557 (m,  $\text{PF}_6$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 123  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.9 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 135.0 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 49.8 Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 53.0 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 49.8 Hz,  $\text{PPh}_3$ ), -144.4 (sept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 711.2 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 1.21 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 4.02 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 5.71 y 5.77 (s, 1H cada uno, H-1,3), 6.24 (s, 1H, H-2), 7.24 – 7.94 (m, 27H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 15.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.0 Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 63.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.7 Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 82.5 y 87.1 (s, C-1,3), 96.2 (s, C-2), 112.0 y 113.0 (s, C-3a,7a), 121.6 – 144.8 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ,  $\text{Ind}_6$ ), 147.4 (s,  $\text{C}_\gamma$ ), 210.2 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 296.1 (dd,  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.4 Hz,  $^2J_{\text{CP}}$  = 24.9 Hz,  $\text{C}_\alpha$ ) ppm.

### 1. III. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Ph}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$ (1.6)

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$  (0.3 mmol, 204 mg) y  $\text{NaPF}_6$  (1.5 mmol, 252 mg) en MeOH (10 ml) se añade fenilacetileno (1.5 mmol, 165  $\mu\text{l}$ ). La disolución naranja se agita a temperatura de reflujo durante 4h. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida de la disolución amarilla y el aceite resultante se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre kieselghur. La disolución se lleva a sequedad y la adición de 30 ml de hexano da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y se lava con hexano (2 x 20 ml). El sólido se seca a vacío.

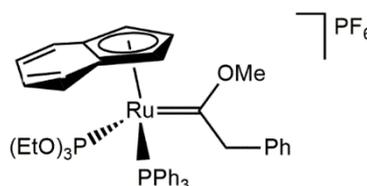


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}$

**Peso molecular:** 924.16 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 88%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $C_{42}H_{47}F_6O_4P_3Ru$ : C (54.61), H (5.13)

Encontrado: C (54.64), H (5.31)

**IR (KBr):** 839 (f,  $PF_6$ ), 557 (m,  $PF_6$ )  $cm^{-1}$

**Conductividad (acetona):**  $113 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

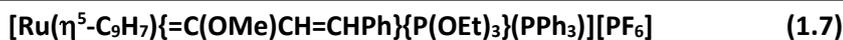
**RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (162.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $20^\circ C$ ):**  $\delta = 139.5$  (d,  $^2J_{PP} = 50.2$  Hz,  $P(OEt)_3$ ),  $49.3$  (d,  $^2J_{PP} = 50.2$  Hz,  $PPh_3$ ),  $-144.3$  (sept,  $^1J_{PF} = 710.0$  Hz,  $PF_6$ ) ppm.

**RMN  $^1H$  (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $20^\circ C$ ):**  $\delta = 1.28$  (t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 9H,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ),  $3.17$  (s, 3H, OMe),  $3.69$  (d,  $^2J_{HH} = 16.0$  Hz, 1H,  $CH_2Ph$ ),  $3.99$  (m, 6H,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ),  $5.22$  (d,  $^2J_{HH} = 16.0$  Hz, 1H,  $CH_2Ph$ ),  $5.24$  y  $5.89$  (s, 1H cada uno, H1-3),  $5.69$  (s, 1H, H-2),  $5.66$  (d,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz 1H, Ind<sub>6</sub>),  $6.89 - 7.53$  (m, 23H,  $PPh_3$ , Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $20^\circ C$ ):**  $\delta = 15.7$  (d,  $^3J_{CP} = 7.6$  Hz,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ),  $60.4$  (s,  $CH_2Ph$ ),  $62.7$  (s, OMe),  $62.9$  (d,  $^2J_{CP} = 11.5$  Hz,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ),  $74.0$  (s, C-1,3),  $80.2$  (d,  $^2J_{CP} = 15.4$  Hz, C-1,3),  $100.4$  (s, C-2),  $108.9$  y  $120.0$  (s, C-3a,7a),  $120.8 - 133.8$  ( $PPh_3$ , Ph, Ind<sub>6</sub>),  $303.7$  (m,  $C_\alpha$ ) ppm.

### 1. III. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[Ru(\eta^5-C_9H_7)\{C(OMe)CH=CHPh\}\{P(OEt)_3\}\{PPh_3\}][PF_6]$ (1.7).

Sobre una disolución del complejo  $[Ru(\eta^5-C_9H_7)Cl\{P(OEt)_3\}\{PPh_3\}]$  (0.3 mmol, 204 mg) y  $NaPF_6$  (1.5 mmol, 252 mg) en MeOH (10 ml) se añade 1-fenil-2-propin-1-ol (1.5 mmol, 198 mg). La disolución naranja se agita a temperatura de reflujo durante 30 min. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida de la disolución marrón y el aceite resultante se extrae con  $CH_2Cl_2$  y se filtra sobre kieselghur. La disolución recogida se lleva a sequedad y la adición de 30 ml de hexano da lugar a la precipitación de un sólido marrón. Se decantan los disolventes y se lava con hexano (2 x 20 ml). El sólido se seca a vacío.

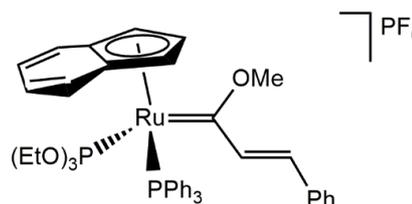


**Fórmula molecular:** C<sub>43</sub>H<sub>47</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 936.16 g/mol

**Color:** marrón

**Rendimiento:** 83%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>43</sub>H<sub>47</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>3</sub>Ru: C (55.19), H (5.06)

Encontrado: C (54.86), H (5.06)

**IR (KBr):** 839 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 100 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 141.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 50.7 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 49.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 50.7 Hz, PPh<sub>3</sub>), -144.3 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711.2 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, OMe), 3.83 y 3.98 (2m, 3H cada uno, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.56 (s, 1H, H-2), 5.50 y 5.67 (s, 1H cada uno, H-1,3), 5.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.4 Hz, 1H, =CH), 6.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, Ind<sub>6</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.4 Hz, 1H, =CH), 6.92 – 7.53 (m, 23H, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 15.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.5 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.5 (s, OMe), 76.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6 Hz, C-1,3), 76.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.1 Hz, C-1,3), 100.2 (s, C-2), 109.2 y 118.7 (s, C-3a,7a), 121.2 – 135.9 (C=C, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>), 295.2 (m, C<sub>α</sub>) ppm.

**1. III. 2. D Síntesis y caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (1.8).**

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$  (0.3 mmol, 204 mg) y  $\text{NaPF}_6$  (1.5 mmol, 252 mg) en MeOH (10 ml) se añade 3-butin-1-ol (1.5 mmol, 113.5  $\mu\text{l}$ ). La disolución naranja se agita a temperatura de reflujo durante 30 min. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida de la disolución amarilla, el aceite resultante se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre kieselghur. La disolución recogida se lleva a sequedad y la adición de 30 ml de hexano da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y se lava con hexano (2 x 20 ml). El sólido se seca a vacío.

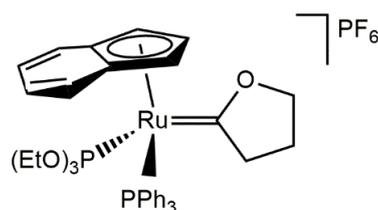


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}$

**Peso molecular:** 859.72 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 64%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (49.92), H (4.92)

Encontrado: C (49.99), H (5.16)

**IR (KBr):** 1181 (m, COC), 839 (f,  $\text{PF}_6$ ), 557 (m,  $\text{PF}_6$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 111  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 142.3$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 50.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 49.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 50.2$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), -144.4 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 710.0$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 1.22 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 1.46 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.18 (m, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3.86 (m, 7H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 4.38 (m, 1H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 5.40 y 5.51 (s, 1H cada uno, H-1,3), 5.71 (s, 1H, H-2), 5.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{Ind}_6$ ), 6.97 – 7.51 (m, 18H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 15.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 22.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 57.9 (s,  $=\text{C}-\text{CH}_2$ ), 62.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.0$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 74.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz, C-1,3), 77.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.2$  Hz, C-1,3), 81.5 (s,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 98.6 (s, C-2), 108.5 y 117.2 (s, C-3a,7a), 121.3 – 133.8 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ), 298.9 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 15.9$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ) ppm.

### 1. III. 3 Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos aniónicos O y S-dadores.

#### 1. III. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$ (1.9).

El complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) se añade sobre una disolución de  $\text{NaOMe}^{57}$  (0.12 mmol) en THF (10 ml). Tras agitarse 20 minutos a temperatura ambiente, la disolución cambia de morado a amarillo. Se lleva a sequedad, se extrae con  $\text{Et}_2\text{O}$  (20ml) y se seca a vacío hasta obtener un sólido naranja.

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{PPh}_3\}]$	(1.9)
<b>Fórmula molecular:</b> $\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$	
<b>Peso molecular:</b> 865.22 g/mol	
<b>Color:</b> naranja	
<b>Rendimiento:</b> 62%	

<sup>57</sup> La disolución de  $\text{NaOMe}$  fue preparada por reacción de  $\text{NaH}$  en  $\text{MeOH}$  y posterior evaporación del disolvente.

**Análisis elemental (%)** Calculado  $C_{49}H_{50}O_4P_2Ru$ : C (67.96), H (5.82)

Encontrado: C (67.62), H (5.66)

**IR (KBr):** 2074 (d,  $C\equiv C$ )  $cm^{-1}$

**RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121.5 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 151.5 (d,  $^2J_{PP}$  = 65.6 Hz,  $P(OEt)_3$ ), 56.8 (d,  $^2J_{PP}$  = 65.6 Hz,  $PPh_3$ ) ppm.

**RMN  $^1H$  (400.1 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 1.05 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 9H,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ), 3.58 (s, 3H, OMe), 3.84 (m, 6H,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ), 4.45, 5.23 y 5.49 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.93 – 8.08 (m, 29H,  $PPh_3$ , Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100.6 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 16.0 (d,  $^3J_{CP}$  = 6.0 Hz,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ), 51.2 (s, OMe), 60.8 (d,  $^2J_{CP}$  = 6.3 Hz,  $P(OCH_2CH_3)_3$ ), 68.8 (d,  $^2J_{CP}$  = 7.7 Hz, C-2), 72.4 y 93.2 (s, C-1,3), 82.1 (s,  $C_\gamma$ ), 104.2 (m,  $C_\alpha$ ), 109.0 y 110.7 (2s, C-3a,7a), 110.8 (s,  $C_\beta$ ), 123.0 – 148.0 ( $PPh_3$ , Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

### 1. III. 3. B Síntesis y caracterización de los complejos $[Ru(\eta^5-C_9H_7)\{C\equiv C-C(SR)Ph_2\}\{P(OEt)_3\}\{PPh_3\}]$ (R = Me, (1.10); R = $^iPr$ (1.11); R = $^tBu$ (1.12)).

El complejo  $[Ru(\eta^5-C_9H_7)\{C\equiv C-CPh_2\}\{P(OEt)_3\}\{PPh_3\}][PF_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) se añade sobre una disolución de  $NaSR^{58}$  (0.12 mmol) en THF (10 ml) a  $-40^\circ C$  y se agita hasta observar un cambio de color de morado a naranja (15 min para R = Me; 40 min para R =  $^iPr$ ,  $^tBu$ ). A continuación se lleva a sequedad, se extrae con hexano filtrando con cánula y se seca a vacío hasta obtener un sólido naranja.

---

<sup>58</sup> Se emplea NaSMe comercial (0.12 mmol, 8.4 mg), mientras que  $NaS^iPr$  y  $NaS^tBu$  se obtienen por reacción del tiol comercial correspondiente y NaOH.



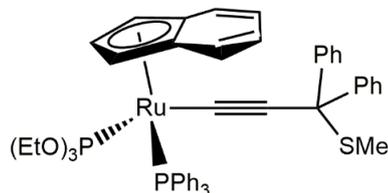
(1.10)

**Fórmula molecular:** C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 882.0 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 59%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS: C (66.73), H (5.71), S (3.64)

Encontrado: C (66.56), H (5.72), S (3.36)

**E/M (ESI):** m/z 835 ([M-SMe]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 2078 (d, C≡C) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (162.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, -30°C): δ = 151.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 66.5 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 56.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 66.5 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, -30°C): δ = 1.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3H, SMe), 3.86 (m, 6H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.42, 5.29 y 5.50 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.90 – 8.18 (m, 29H, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, -30°C): δ = 14.7 (s, SMe), 16.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.7 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.7 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.6 Hz, C-2), 72.1 y 93.1 (s, C-1,3), 75.2 (s, C<sub>γ</sub>), 101.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 29.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.9 Hz, C<sub>α</sub>), 109.4 (s, C<sub>β</sub>), 111.0 y 111.2 (2d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.7 Hz y <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.7 Hz, C3a,7a), 122.8 – 147.1 (PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.



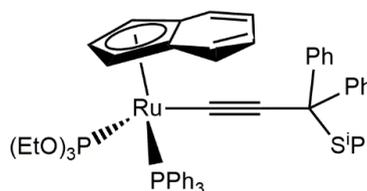
**(1.11)**

**Fórmula molecular:** C<sub>51</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 910.06 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 71%



**E/M (ESI):** m/z 835 ([M-S<sup>i</sup>Pr]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 2075 (d, C≡C) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 151.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 66.8 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 55.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 66.8 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 1.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 y 1.39 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H cada uno, SCHMe<sub>2</sub>), 3.71 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 1H, SCHMe<sub>2</sub>), 3.88 (m, 6H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.43, 5.34 y 5.57 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.94 – 8.09 (m, 29H, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -50°C):** δ = 16.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.4 y 24.5 (2s, SCHMe<sub>2</sub>), 36.8 (s, SCHMe<sub>2</sub>), 60.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.3, 71.1 y 93.1 (s, C-1,2,3), 76.0 (s, C<sub>γ</sub>), 99.5 (m, C<sub>α</sub>), 107.8 y 111.1 (s, C-3a,7a), 110.7 (s, C<sub>β</sub>), 122.2 – 147.2 (PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.



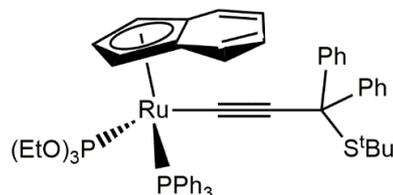
(1.12)<sup>59</sup>

**Fórmula molecular:** C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 924.25 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 50%



**E/M (ESI):** m/z 835 ([M-S<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 2073 (d, C≡C) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 150.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 66.8 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 54.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 66.8 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

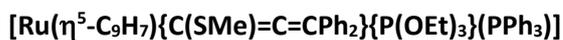
**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 1.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.68 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 3.92 (m, 6H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.43, 5.47 y 5.68 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.93 – 8.24 (m, 29H, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

### 1. III. 3. C Síntesis y caracterización de los complejos [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C(SR)=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OEt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] (R = Me, (1.13); R = <sup>i</sup>Pr (1.14); R = <sup>t</sup>Bu (1.15)).

El complejo [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OEt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>] (0.06 mmol, 58 mg) se añade sobre una disolución de NaSR<sup>58</sup> (0.12 mmol) en THF (10 ml) a temperatura ambiente y se agita hasta la formación única del producto final en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (48 h para R = Me; 15 h para R = <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu). A

<sup>59</sup> La rápida evolución de **1.12** hacia su isómero **1.15** ha impedido registrar el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} para este compuesto (ver Discusión de Resultados. Apartado 1. II. 3. B)

continuación se lleva a sequedad, se extrae con hexano filtrando con cánula y se seca a vacío hasta obtener un sólido naranja.



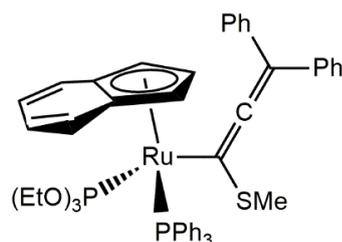
**(1.13)**

**Fórmula molecular:** C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 882.0 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 59%



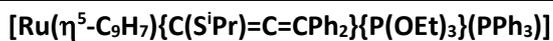
**E/M (ESI):** m/z 835 ([M-SMe]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1958 (d, C=C=C) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 145.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.8 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 52.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.8 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 0.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H, SMe), 3.58 y 3.73 (2m, 3H cada uno, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.44, 5.55 y 5.99 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 7.08 – 7.89 (m, 28H, PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 15.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.3 (s, SMe), 60.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.8 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.1 Hz, C-1,3), 72.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.1 Hz, C-1,3), 96.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.0 Hz, C<sub>α</sub>), 98.8 (s, C-2), 103.7 (s, C<sub>γ</sub>), 106.2 y 111.9 (s, C-3a,7a), 122.8 – 147.1 (PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>), 198.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.9 Hz, C<sub>β</sub>) ppm.



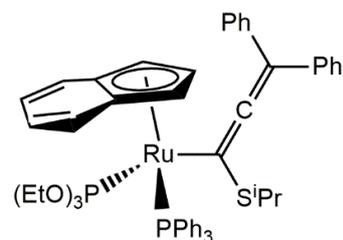
(1.14)

**Fórmula molecular:** C<sub>51</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 910.06 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 71%



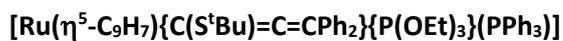
**E/M (ESI):** m/z 835 ([M-S<sup>i</sup>Pr]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1957 (d, C=C=C) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 144.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.4 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 52.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.4 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 0.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHS), 0.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHS), 3.18 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, Me<sub>2</sub>CHS), 3.56 y 3.72 (2m, 3H cada uno, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.44, 5.68 y 6.07 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 7.10 – 7.95 (m, 28H, PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 15.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.1 y 23.7 (2s, Me<sub>2</sub>CHS), 41.3 (s, Me<sub>2</sub>CHS), 60.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.8 Hz, C-1,3), 73.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.4 Hz, C-1,3), 94.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, C<sub>α</sub>), 99.3 (s, C-2), 102.4 (s, C<sub>γ</sub>), 105.9 y 111.8 (s, C-3a,7a), 122.6 – 145.3 (PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>), 197.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, C<sub>β</sub>) ppm.



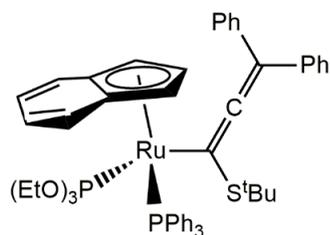
**(1.15)**

**Fórmula molecular:** C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 924.25 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 50%



**E/M (ESI):** m/z 835 ([M-S<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1956 (d, C=C=C) cm<sup>-1</sup>

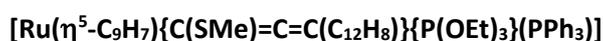
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 144.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.8 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 51.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.8 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 3.52 y 3.63 (2m, 3H cada uno, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.43, 5.80 y 6.03 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.97 – 8.02 (m, 28H, PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 15.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.1 (s, CMe<sub>3</sub>), 49.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 60.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.3 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, C-1,3), 74.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.6 Hz, C-1,3), 90.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C<sub>α</sub>), 100.6 (s, C-2), 100.7 (s, C<sub>γ</sub>), 106.1 y 112.0 (s, C-3a,7a), 122.8 – 142.3 (PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>), 197.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz, C<sub>β</sub>) ppm.

**1. III. 3. D Síntesis y caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{SMe})=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (1.16).**

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) a temperatura ambiente se añade NaSMe (0.12 mmol, 8.4 mg) y se agita durante 15 minutos hasta que la disolución sea naranja. A continuación se lleva a sequedad, se extrae con hexano filtrando con cánula y se seca a vacío hasta obtener un sólido naranja.



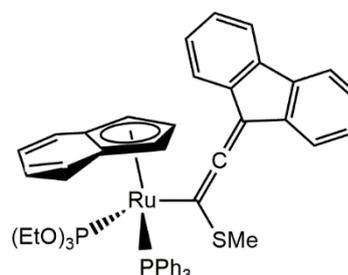
**(1.16)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$

**Peso molecular:** 880.0 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 78%



**IR (KBr):** 1941 (d, C=C=C)  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 144.5$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 65.5$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 51.0 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 65.5$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

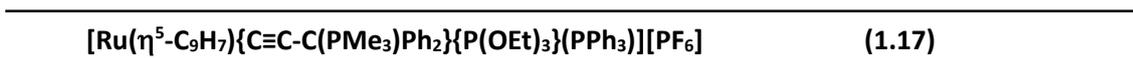
**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 0.83$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 2.03 (s, 3H, SMe), 3.53 y 3.63 (m, 3H cada uno,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 5.42, 5.63 y 5.92 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.98 – 8.30 (m, 26H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ , Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 15.4$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 21.5 (s, SMe), 60.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 67.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz, C-1,3), 72.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.4$  Hz, C-1,3), 99.2 (s, C-2), 100.8 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 17.1$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 12.2$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 101.4 (s,  $\text{C}_7$ ), 105.6 y 112.1 (s, C-3a,7a), 119.9 – 143.5 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ , Ind<sub>6</sub>), 188.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ) ppm.

**1. III. 4 Reactividad de los complejos alenilideno frente a nucleófilos neutros P-dadores.**

**1. III. 4. A Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{PMe}_3)\text{R}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph,Ph}$  (1.17);  $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$  (1.18)).**

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  [0.06 mmol, 58 mg ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{PhPh, C}_{12}\text{H}_8$ )] en THF (5 ml) se añade trimetilfosfina (0.12 mmol, 10.5  $\mu\text{l}$ ). La disolución morada se agita a temperatura ambiente e inmediatamente cambia su color a amarillo. Se concentra la disolución y se añaden 20 ml de hexano, lo cual da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 ml) y el sólido se seca a vacío.

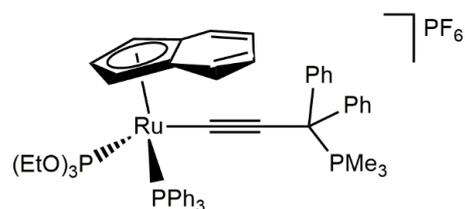


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$

**Peso molecular:** 1055.94 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 50%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru} \cdot \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (57.14), H (5.29)

Encontrado: C (57.40), H (5.41)

**IR (KBr):** 2072 (d,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 840 (f,  $\text{PF}_6$ ), 558 (m,  $\text{PF}_6$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 113  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 148.3$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 64.8$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 54.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 64.8$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 30.6 (s,  $\text{PMe}_3$ ), -144.3 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 711.2$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 1.07$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 1.83 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.8$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 3.78 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 4.28, 5.31 y 5.39 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.67 – 7.50 (m, 29H,  $\text{PPh}_3$ , Ph,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 8.2$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56.3$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 16.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 52.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50.2$  Hz,  $\text{C}_\gamma$ ), 61.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 66.4, 72.1 y 93.3 (3s, C-1,2,3), 98.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.9$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 110.7, 111.0 (2s, C-3a,7a), 114.5 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 122.7 – 138.1 ( $\text{PPh}_3$ , Ph,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

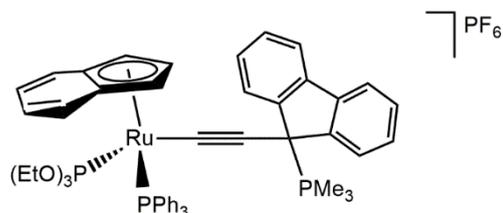


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$

**Peso molecular:** 1053.93 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 56%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$ : C (58.12), H (5.16)

Encontrado: C (58.06), H (4.87)

**E/M (ESI):** m/z 833 ( $[\text{M-PMe}_3]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 2069 (d,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 841 (f,  $\text{PF}_6$ ), 557 (m,  $\text{PF}_6$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):**  $100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

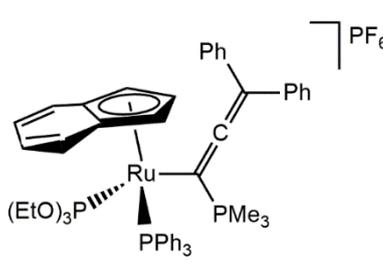
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 147.1$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 63.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 54.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 63.2$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 35.2 (s,  $\text{PMe}_3$ ), -144.4 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 710.8$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 1.61 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.2 Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 3.66 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 4.18, 5.24 y 5.36 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.64 – 7.81 (m, 27H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 5.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 53.5 Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 15.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.9 Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 50.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 46.6 Hz,  $\text{C}_\gamma$ ), 61.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 7.9 Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 67.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 7.9 Hz, C-1,2,3), 73.1 y 92.7 (2s, C-1,2,3), 91.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.9 Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 110.1 y 110.4 (2d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.9 y 4.9 Hz, C-3a,7a), 110.3 (m,  $\text{C}_\beta$ ), 120.9 – 141.2 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

#### 1. III. 4. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{PMe}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (1.19).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) en THF (10 ml) se añade trimetilfosfina (0.12 mmol, 10.5  $\mu\text{l}$ ). La disolución morada se agita a temperatura de reflujo durante 5h. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la disolución, se concentra eliminando parte del disolvente a vacío y se añaden 20 ml de hexano precipitando así un sólido amarillo. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 ml) y el sólido se seca a vacío.

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{PMe}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$	(1.19)
<b>Fórmula molecular:</b> $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$	
<b>Peso molecular:</b> 1055.94 g/mol	
<b>Color:</b> amarillo	
<b>Rendimiento:</b> 47%	
<b>Análisis elemental (%)</b> Calculado $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru} \cdot \frac{3}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (53.29), H (5.03) Encontrado: C (53.30), H (5.37)	

**IR (KBr):** 1859 (m, C=C=C), 840 (f, PF<sub>6</sub>), 558 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 111 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 141.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 71.3, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 21.1 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 59.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 71.3 Hz, PPh<sub>3</sub>), 30.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 21.1 Hz, PMe<sub>3</sub>), -144.3 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711.3 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.65 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.8 Hz, PMe<sub>3</sub>), 3.57 y 3.83 (2m, 3H cada uno, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.75, 4.97 y 5.02 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.34 – 7.63 (m, 29H, PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 13.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.9 Hz, PMe<sub>3</sub>), 15.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.7 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.1 y 94.3 (s, C-1,2,3), 71.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.5 Hz, C-1,2,3), 75.7 (m, C<sub>α</sub>), 96.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 23.5 Hz, C<sub>γ</sub>), 107.3 y 114.9 (s, C-3a,7a), 123.6 – 136.6 (PPh<sub>3</sub>, Ph, Ind<sub>6</sub>), 209.1 (s, C<sub>β</sub>) ppm.

#### 1. III. 4. C Síntesis y caracterización del complejo [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C{P(OEt)<sub>3</sub>}=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OEt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>] (1.20).

Sobre una disolución del complejo [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){C=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OEt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>] (0.06 mmol, 58 mg) en THF (10 ml) se añade trietilfosfito (0.06 mmol, 10 μl). La disolución morada se agita a temperatura de reflujo durante 45min. Transcurrido este tiempo la disolución se deja enfriar y se concentra eliminando parte del disolvente a vacío. A continuación se añaden 20 ml de hexano precipitando así un sólido granate. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 ml) y el sólido se seca a vacío.

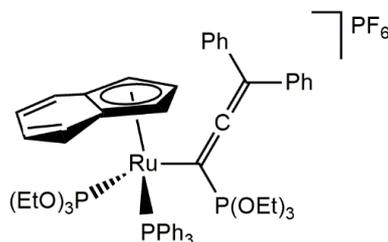


**Fórmula molecular:** C<sub>54</sub>H<sub>62</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Ru

**Peso molecular:** 1146.02 g/mol

**Color:** granate

**Rendimiento:** 68%



**Análisis elemental (%)** Calculado: C<sub>54</sub>H<sub>62</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Ru · <sup>4</sup>/<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C (52.78), H (5.18)

Encontrado: C (53.07), H (5.53)

**IR (KBr):** 1864 (m, C=C=C), 840 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 116 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 138.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 72.9, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 9.7 Hz, Ru-P(OEt)<sub>3</sub>), 57.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 72.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.3 Hz, PPh<sub>3</sub>), 36.4 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.3 Hz, C-P(OEt)<sub>3</sub>), -144.4 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 710.8 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.57 (m, 6H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.92 y 4.16 (2m, 3H cada uno, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.84, 4.97 y 5.04 (3 sa, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.63 – 7.52 (m, 29H, PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 15.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.0 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.2 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.3 y 94.0 (s, C-1,2,3), 69.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.0 Hz, C-1,2,3), 74.2 (m, C<sub>α</sub>), 98.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 27.3 Hz, C<sub>γ</sub>), 107.9 y 111.9 (s, C-3a,7a), 123.8 – 136.3 (PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ind<sub>6</sub>), 215.9 (sa, C<sub>β</sub>) ppm.

**1. III. 4. D Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C(R}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\text{)=C=CPh}_2\}\{\text{P(OEt)}_3\}][\text{PF}_6]$  (R = <sup>i</sup>Pr (1.21), R = Ph (1.22)).**

Sobre una disolución en un tubo sellado del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C=C=CPh}_2\}\{\text{P(OEt)}_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (0.1 mmol, 98 mg) en THF (10 ml) se añade la alilfosfina correspondiente [0.3 mmol, 45  $\mu\text{l}$  ADIP, 65  $\mu\text{l}$  ADPP]. La disolución morada se agita a 115°C durante 16h (3.21) o a 120°C durante 24h (3.22). Transcurrido este tiempo la disolución se trasvasa a un schlenk sobre 100 ml de hexano en agitación, lo cual da lugar a la precipitación de un sólido granate. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 20 ml) y el sólido se seca a vacío.

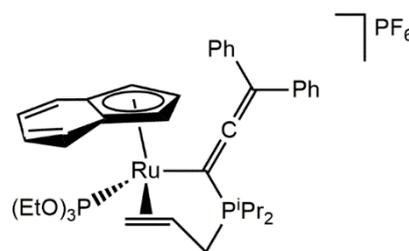


**Fórmula molecular:** C<sub>39</sub>H<sub>51</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 875.80 g/mol

**Color:** granate

**Rendimiento:** 51%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>39</sub>H<sub>51</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ru · ¼ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C (52.55), H (5.79)

Encontrado: C (52.56), H (5.68)

**E/M (ESI):** m/z 731 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1937 (m, C=C=C), 1437 (d, C=C), 839 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 130  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 147.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4.9 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 82.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 4.9 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), -144.2 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 712.0 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 1.12 - 1.50 (m, 14H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHP}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 1.22 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 2.40 (m, 2H,  $=\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ), 2.49 (m, 1H,  $\text{CHP}$ ), 2.63 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.47 (m, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.04 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 5.15 y 5.53 (s, 1H cada uno, H-1,3), 5.72 (s, 1H, H-2), 6.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{Ind}_6$ ), 7.04 – 7.65 (m, 13H,  $\text{Ph}_2$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 15.3 – 17.9 (m,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 21.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 42.0$  Hz,  $\text{CHP}$ ), 24.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 60.0$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 25.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 27.1$  Hz,  $\text{CHP}$ ), 41.6 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 5.9$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 56.9 (s,  $=\text{CH}$ ), 62.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.5$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 73.8 y 75.2 (s, C-1,3), 78.6 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 31.6$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 22.1$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 90.2 (s, C-2), 100.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 18.9$  Hz,  $\text{C}_\gamma$ ), 108.0 y 109.6 (2d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz y  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz, C-3a,7a), 122.0 – 136.7 (Ph,  $\text{Ind}_6$ ), 208.7 (s,  $\text{C}_\beta$ ) ppm.

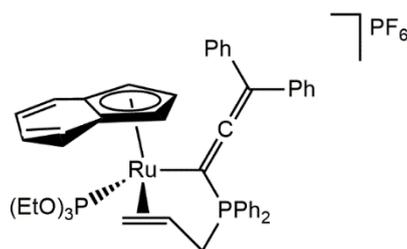


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$

**Peso molecular:** 943.83 g/mol

**Color:** granate

**Rendimiento:** 55%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ : C (57.26), H (5.02)

Encontrado: C (57.03), H (5.21)

**IR (KBr):** 1931 (m,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 1436 (d,  $\text{C}=\text{C}$ ), 839 (f,  $\text{PF}_6$ ), 557 (m,  $\text{PF}_6$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 116  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

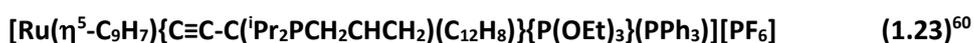
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 146.5 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 4.9$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 60.0 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 4.9$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ), -144.5 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 710.8$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 1.18 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 2.02 (m, 1H, =CH), 2.30 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.63 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.75 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.41 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.98 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 5.38, 5.53 y 5.69 (s, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.48 – 7.72 (m, 24H,  $\text{Ph}_2$ ,  $\text{PPh}_2$  Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 15.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 29.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 72.3$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 46.2 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 8.0$  Hz, =CH<sub>2</sub>), 58.6 (s, =CH), 62.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.9$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 73.8 y 78.1 (s, C-1,3), 81.2 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 27.6$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 20.7$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 89.7 (s, C-2), 103.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 22.3$  Hz,  $\text{C}_\gamma$ ), 105.9 y 107.2 (2d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.6$  Hz y  $^2J_{\text{CP}} = 6.9$  Hz, C-3a,7a), 120.5 – 136.9 (Ph, Ind<sub>6</sub>), 214.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.8$  Hz  $\text{C}_\beta$ ) ppm.

**1. III. 4. E Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (R =  $^i\text{Pr}$  (1.23), R = Ph (1.24)).**

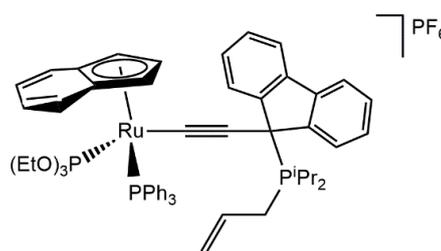
Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}\equiv\text{C-C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) en THF (5 ml) a  $-40^\circ\text{C}$  se añade la alilfosfina correspondiente [0.18 mmol, 27.0  $\mu\text{l}$  ADIP, 39.0  $\mu\text{l}$  ADPP]. La disolución morada se agita e inmediatamente cambia su color a amarillo. Se concentra la disolución y se añaden 20 ml de hexano, lo cual da lugar a la precipitación de un sólido amarillento. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 ml) y el sólido se seca a vacío.



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$

**Peso molecular:** 1136.07 g/mol

**Color:** amarillo



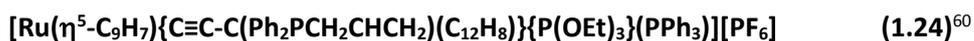

---

<sup>60</sup> La inestabilidad de estos productos tanto en estado sólido como en disolución no ha permitido una mayor caracterización de los mismos.

**IR (KBr):** 2064 (m, C≡C), 1436 (d, C=C), 841 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 146.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 65.6 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 54.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 65.6 Hz, PPh<sub>3</sub>), 37.7 (s, ADIP), -144.3 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 708.3 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

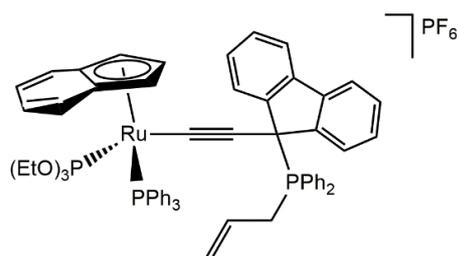
**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 0.69, 1.04, 1.21 y 1.94 (4dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H cada uno, Me<sub>2</sub>CHP), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 9H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.72 y 3.15 (2m, 1H cada uno, Me<sub>2</sub>CHP), 3.65 (m, 6H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.74 y 4.06 (2m, 1H cada uno, PCH<sub>2</sub>), 4.12, 5.37 y 5.50 (3s, 1H cada uno, H-1,2,3), 5.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.0 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.6 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 6.28 (m, 1H, =CH), 6.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.81 – 8.00 (m, 26H, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, PPh<sub>3</sub> Ind<sub>6</sub>) ppm.



**Fórmula molecular:** C<sub>63</sub>H<sub>60</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Ru

**Peso molecular:** 1204.10 g/mol

**Color:** amarillo



**IR (KBr):** 2060 (m, C≡C), 1435 (d, C=C), 840 (f, PF<sub>6</sub>), 557 (m, PF<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 147.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.6 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 55.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.6 Hz, PPh<sub>3</sub>), 27.9 (s, ADPP), -144.3 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 708.3 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**1. III. 4. F Caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2)=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**1.25**).**

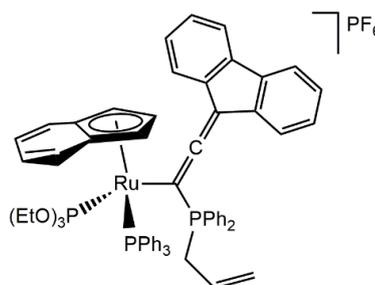
Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) en THF (5 ml) a temperatura ambiente se añade un exceso de alildifenilfosfina (0.18 mmol, 39.0  $\mu\text{l}$  ADPP). La disolución morada se agita y rápidamente cambia su color a amarillo. Se concentra la disolución y se añaden 20 ml de hexano, lo cual da lugar a la precipitación de un sólido amarillento. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 ml) y el sólido se seca a vacío. Este sólido contiene la mezcla de compuestos **1.24** y **1.25** en proporción 1:1.



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$

**Peso molecular:** 1204.10 g/mol

**Color:** amarillo



**IR (KBr):** 1857 (m, C=C=C), 1435 (d, C=C), 840 (f,  $\text{PF}_6$ ), 557 (m,  $\text{PF}_6$ )  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 142.7 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 69.4$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 15.7$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 54.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 69.4$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 29.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 15.7$  Hz, ADPP), -144.3 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 708.3$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

---

<sup>61</sup> El compuesto **1.25** ha sido caracterizado dentro de la mezcla en proporción 1:1 con **1.24**, ya que no se ha conseguido aislar puro.

**1. III. 4. G Caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(C,C,C)-C(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\text{)=C=C(C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P(OEt)}_3\}][\text{PF}_6]$  (1.26) y  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-(P)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2\}\{\text{P(OEt)}_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (1.27).**

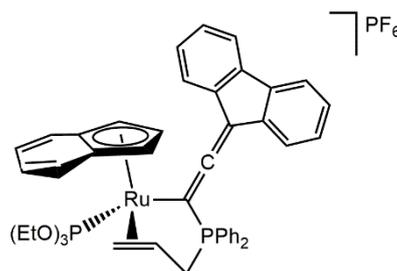
Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C=C=C(C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P(OEt)}_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (0.06 mmol, 58 mg) en THF (5 ml) a temperatura ambiente se añade un exceso de alildifenilfosfina (0.18 mmol, 39.0  $\mu\text{l}$  ADPP). La disolución morada se calienta a temperatura de reflujo durante 3 horas. Transcurrido este tiempo se concentra la disolución amarilla y se añaden 20 ml de hexano, lo cual da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 ml) y el sólido se seca a vacío. Este sólido contiene la mezcla de compuestos **1.26** y **1.27** en proporción 1:1.5<sup>62</sup>.



**Fórmula molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 941.82 g/mol

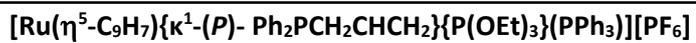
**Color:** amarillo



**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 148.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 4.9 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 61.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 4.9 Hz, ADPP), -144.3 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 712.0 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

---

<sup>62</sup> Se ha caracterizado la mezcla de **1.26** y **1.27** en proporción 1:1.5, ya que ambos compuestos no se han podido separar.

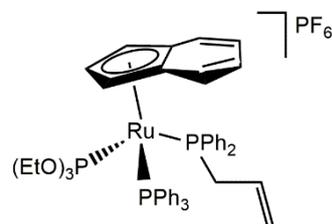


(1.27)

**Fórmula molecular:** C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Ru

**Peso molecular:** 1015.88 g/mol

**Color:** amarillo



**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 138.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 61.1

Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 53.5 Hz, P(OEt)<sub>3</sub>), 46.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 61.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 30.2 Hz, PPh<sub>3</sub>), 42.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 53.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>

= 30.2 Hz, ADPP), -144.3 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 712.0 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

## **Capítulo 2**

**Complejos semisandwich de rutenio(II) con  
ligandos hemilábiles alilfosfina.**

**Reactividad frente a nucleófilos aniónicos.**



## **2. I Introducción**



## 2. I Introducción

En nuestro grupo de investigación se ha realizado un amplio estudio de la síntesis y reactividad de distintos complejos semisandwich de rutenio(II) con fosfinas coordinadas y distintos ligandos auxiliares, como por ejemplo indenilo, *p*-cimeno o tris(pirazolil)borato. Este tipo de complejos son ampliamente utilizados en química organometálica debido en gran parte a su potencial como precursores de catalizadores de transformaciones orgánicas<sup>1</sup>.

Además, se ha desarrollado en esta área un gran interés por complejos que contienen ligandos hemilábiles en su esfera de coordinación<sup>2</sup>. Estos ligandos propician en muchos casos el desarrollo de distintas e interesantes aplicaciones catalíticas en los compuestos de los que forman parte<sup>3</sup>.

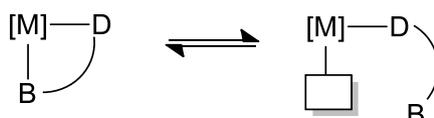
---

<sup>1</sup> (a) Bustelo, E.; Dixneuf, P. H. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 393. (b) Rigby, J. H.; Kondratenko, M. A. *Top. Organomet. Chem* **2004**, *7*, 181. (c) Hannedouche, J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 986. (d) Geldbach, T. J.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8114. (e) Farrington, E. J.; Brown, J. M.; Barnard, C. F. J.; Rowsell, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 169. (f) Akiyama, R.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2602. (g) Bennett, M. A. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Elsevier: Oxford, **1995**, Vol. 7, pp 549 – 602.

<sup>2</sup> (a) Francàs, L.; González-Gil, R. M.; Poater, A.; Fontrodona, X.; García-Antón, J.; Sala, X.; Escriche, L.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8025. (b) Prince, B. M.; Gunnoe, T. B.; Cundari, T. R. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7608. (c) Pongracz, P.; Kostas, I. D.; Kollar, L. J. *Organomet. Chem.* **2013**, *7723*, 149. (d) Doherty, S.; Knight, J. G.; Addyman, C. R.; Smyth, C. H.; Ward, N. A. B.; Harrington, R. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 6010. (e) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6035.

<sup>3</sup> (a) Lee, W.-C.; Sears, J. M.; Enow, R. A.; Eads, K.; Krogstad, D. A.; Frost, B. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1737. (b) Jong, H.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2013**, *32*, 2333. (c) DePasquale, J.; Kumar, M.; Zeller, M.; Papish, E. T. *Organometallics* **2013**, *32*, 966. (d) Hounjet, L. J.; Ferguson, M. J.; Cowie, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 4108. (e) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Yaman, G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8676. (f) Ramirez, A.; Sun, X.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10326.

Los *ligandos hemilábiles* son aquellos que contienen grupos dadores químicamente diferentes, siendo uno de estos átomos dadores duro (D) y otro blando (B) (ver **Figura 2.1**). La distinta fortaleza de los enlaces de coordinación, la cual depende del centro metálico, conduce a la labilidad preferente de uno de ellos. Así, uno de los átomos se une firmemente al metal, mientras que el otro puede coordinarse y descoordinarse de manera reversible. Esta propiedad se conoce como *hemilabilidad*<sup>4</sup>.



**Figura 2.1:** Ligandos hemilábiles.

Como consecuencia de su hemilabilidad, estos ligandos tienen la capacidad de generar reversiblemente una vacante de coordinación en el centro metálico, lo cual les confiere cierta utilidad para la estabilización de iones metálicos en distintos estados de oxidación y geometría. Es decir, los complejos con ligandos hemilábiles despiertan gran interés por su potencial comportamiento como especies coordinativamente insaturadas de 16 electrones enmascaradas<sup>5</sup>; lo que ha permitido, en algunos casos, estabilizar intermedios reactivos y/o mejorar la selectividad de sistemas catalíticos<sup>6</sup>.

Todo esto hace que los ligandos hemilábiles cobren gran relevancia en química organometálica<sup>2,3</sup>. Los más frecuentemente empleados son aquellos en los que uno de los átomos dadores es fósforo. Así, existen numerosos ejemplos descritos de ligandos de tipo P,O<sup>7</sup> (por ejemplo fosfina-éteres o fosfina-ésteres) y P,N<sup>2d,3a,d,8</sup> dadores (por ejemplo fosfina-amina o iminofosforano-

<sup>4</sup> Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 134.

<sup>5</sup> Grotjahn, D. B. *Dalton Trans.* **2008**, *46*, 6497.

<sup>6</sup> Sun, X.-M.; Kooizumi, M.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1893.

<sup>7</sup> (a) Hounjet, L. J.; Bierenstiel, M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie, M. *Dalton Trans* **2009**, *21*, 4213. (b) Sodio, C. N.; Hu, S.-C.; Wu, Z.-S.; Chiang, M. Y.; Hung, M.-Y. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1912. (c) Kwong, F. Y.; Chan, A. S. C. *Synlett* **2008**, *10*, 1440. (d) Morise, X.; Braunstein, P.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7752.

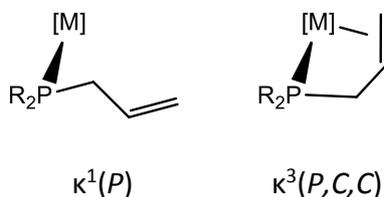
<sup>8</sup> (a) Walker, J. M.; Tassone, J. P.; Jenkins, H. A.; Spivak, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 56. (b) Macías-Arce, I.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *12*, 1767.

fosfina). En concreto, nuestro interés se centra en los ligandos fosfina-olefina, en los cuales el doble enlace C=C es el que confiere hemilabilidad al ligando.

Las fosfinas funcionalizadas con enlaces múltiples C-C presentan un comportamiento muy versátil como ligandos en química de coordinación<sup>9</sup>. Entre ellos, destaca en la bibliografía el uso de las vinilfosfinas<sup>10</sup>, y sus análogos de cadena más larga, alil y homolalilfosfinas<sup>11</sup>.

En la presente *Memoria* se emplean como ligandos hemilábiles las fosfinas alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP), siendo esta última mucho menos estudiada hasta la fecha.

Para estos ligandos alilfosfina los modos de coordinación más frecuentes son: monodentado  $\kappa^1(P)$ , o quelato  $\kappa^3(P,C,C)$ . (Ver **Figura 2.2**).



**Figura 2.2:** Modos de coordinación más frecuentes de los ligandos alilfosfina.

Los primeros estudios con alildifenilfosfina corresponden a Nelson y col., quienes describieron complejos semisandwich de rutenio(II) con  $\eta^5$ -pentametilciclopentadienilo como ligando auxiliar<sup>12</sup>. La hemilabilidad de la alildifenilfosfina en estos complejos se pone de manifiesto

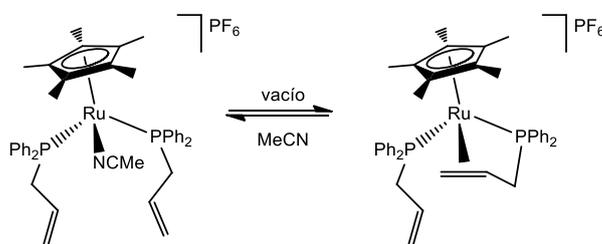
<sup>9</sup> Julienne, D.; Toulgoat, F.; Delacroix, O.; Gaumont, A.-C. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 1195.

<sup>10</sup> (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mozo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 440. (b) Duraczynska, D.; Serwicka, E. M.; Waksmundzka-Gora, A.; Drelinkiewicz, A.; Olejniczak, Z. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 510. (c) Baya, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 2030. (d) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4858. (e) Nelson, J. H.; Ghebreyessus, K. Y. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry* **2003**, *33*, 1329.

<sup>11</sup> (a) Martínez de Salinas, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *757*, 1. (b) Clapham, S.; Braunstein, P.; Boag, N. M.; Welter, R.; Chetcuti, M. J. *Organometallics*, **2008**, *27*, 1758. (c) Tsutsuminai, S.; Komine, N.; Hirano, M.; Komiya, S. *Organometallics*, **2004**, *23*, 44.

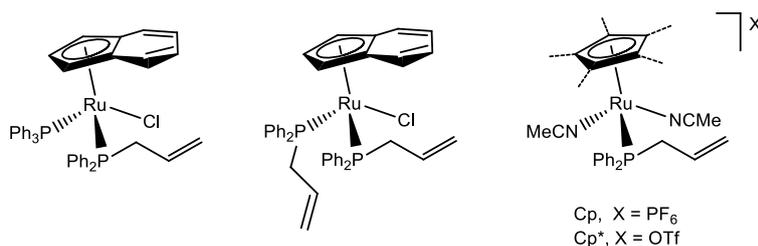
<sup>12</sup> Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Fischer, J.; Nelson, J. H. K. *Organometallics* **1997**, *16*, 1714.

en la formación reversible de  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{MeCN})(\kappa^1\text{-ADPP})_2][\text{PF}_6]^{13}$ , donde la molécula de acetonitrilo se ve desplazada por la olefina al evaporar el disolvente (Ver **Esquema 2.1**).



**Esquema 2.1**

Posteriormente se han descrito distintos ejemplos de complejos semisandwich con alildifenilfosfina, incluyendo otros ligandos auxiliares como indenilo o ciclopentadienilo<sup>14</sup>. Algunos de estos ejemplos se recogen en la **Figura 2.3**.



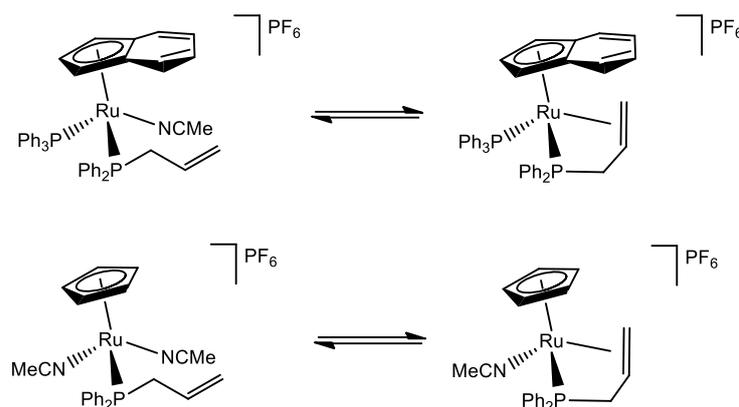
**Figura 2.3:** Ejemplos de complejos precusores con alildifenilfosfina.

La hemilabilidad del ligando alildifenilfosfina ha sido ampliamente estudiada para todos estos complejos (Ver algún ejemplo en **Esquema 2.2**) y, en el caso del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ , ha sido corroborada también mediante estudios cinéticos<sup>15</sup>.

<sup>13</sup> Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Fischer, J.; Nelson, J. H. K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 633.

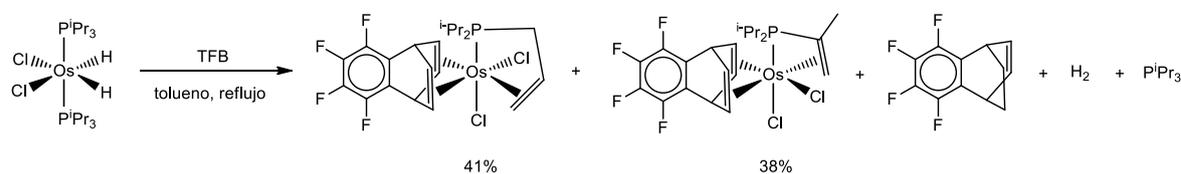
<sup>14</sup> (a) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *1*, 78. (b) Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Brana, P.; Sordo, J. A.; Gómez, J.; Falvello, L. R.; Bassetti, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2956. (c) Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; García-Granda, S.; Van der Maelen, J. F.; Bassetti, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3762. (d) Redwine, K. D.; Hansen, H. D.; Bowley, S.; Isbell, J.; Vodak, D.; Nelson, J. H. *Synthesis and reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2000**, *30*, 379.

<sup>15</sup> Bassetti, M.; Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5127.



Esquema 2.2

Por el contrario, el ligando análogo aldiisopropilfosfina, más básico y voluminoso, ha sido mucho menos utilizado. El primer ejemplo de un complejo con esta fosfina se encuentra descrito por Esteruelas y col., quienes obtienen el complejo  $[\text{OsCl}_2(\eta^4\text{-TFB})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{16}$  (TFB = tetrafluorobenzobarreleno) como producto de la reacción de  $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  con TFB. (Esquema 2.3).

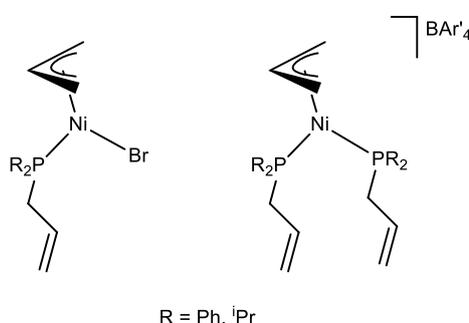


Esquema 2.3

Posteriormente, esta fosfina fue empleada como ligando por Puerta y col. en los complejos de Níquel  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Br}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  y  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}$

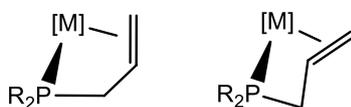
<sup>16</sup> Edwards, A. J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Tolosa, J. I. *Organometallics* **1997**, *16*, 1316.

$[\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2^+$ , utilizado este último como catalizador en oligomerización e hidrosililación selectiva de estirenos<sup>17</sup> (Ver **Figura 2.4**).



**Figura 2.4:** Ejemplos de complejos de  $\text{Ni}^{2+}$  con aldiisopropilfosfina.

Cuando los ligandos alifosfina se encuentran coordinados en su forma quelato  $\kappa^3(P,C,C)$  a un centro metálico estereogénico, las dos caras de la olefina son diastereotópicas. De esta forma, es posible la formación de dos complejos diastereoisómeros según la olefina se coordine por su cara *re* o por su cara *si* (**Figura 2.5**)<sup>18</sup>.



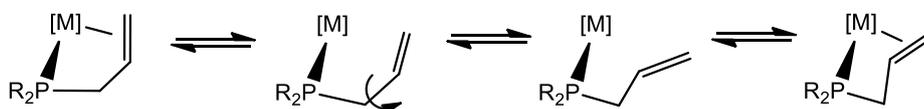
**Figura 2.5:** Posibles diastereoisómeros en la forma quelato.

Así, para el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\kappa^1(P)\text{-Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{PF}_6]^{13}$ , los autores describen la existencia de un equilibrio dinámico entre los dos diastereoisómeros, que se refleja en los espectros RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  obtenidos entre  $-60$  y  $50^\circ\text{C}$ . El mecanismo propuesto para

<sup>17</sup> Hyder, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Dalton Trans* **2007**, 28, 3000.

<sup>18</sup> (a) Gladysz, J. A.; Boone, B. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 551. (b) Eliel, E.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley: New York, **1994**.

este equilibrio consiste en la descoordinación de la olefina, seguida de la rotación del enlace sencillo C-C y posterior coordinación del alqueno por la otra cara (**Figura 2.6**).



**Figura 2.6:** Propuesta del equilibrio dinámico entre diastereoisómeros.

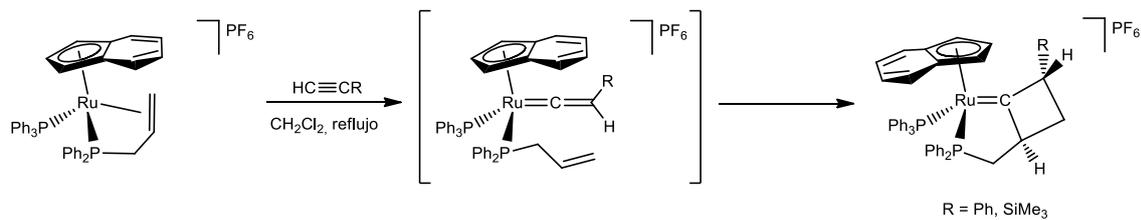
Para otros derivados como el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)] [\text{PF}_6]^{14a}$ , los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$  revelan la existencia de un único diastereoisómero entre  $-55$  y  $25^\circ\text{C}$ , lo que lleva a descartar la posibilidad de un equilibrio fluxional en ese intervalo de temperaturas, indicando que la formación del quelato puede ser estereoselectiva.

Nuestro grupo de investigación ha estudiado la reactividad de complejos semisandwich de rutenio(II) de fórmula general  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_n\text{H}_m)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)]^+$  ( $\text{C}_n\text{H}_m = \text{C}_9\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_5$ ), centrando la atención en procesos que involucran el doble enlace C=C del ligando alqueniilfosfina: cicloadición, acoplamiento C-C y adición nucleofílica.

➤ Reacciones de cicloadición intramolecular [2+2]

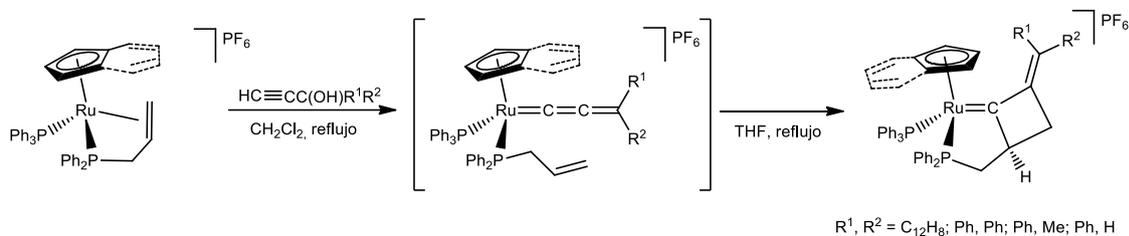
Cuando se hace reaccionar el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  con un acetileno, tiene lugar la formación de un metalafofabciclo<sup>19</sup>. El primer paso de esta reacción es la apertura del quelato y la coordinación del alquino al metal. Éste tautomeriza a su forma vinilideno y se produce una cicloadición [2+2] entre el doble enlace del grupo alilo y el enlace  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  de dicho vinilideno<sup>15</sup> (ver **Esquema 2.4**). Este ejemplo constituye el primero en que se observa este acoplamiento con una olefina no activada.

<sup>19</sup> Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Bassetti, M.; Falvello, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2386.



Esquema 2.4

Esta misma reactividad se ha observado también con alcoholes propargílicos<sup>20</sup>. La reacción transcurre en este caso a través de un intermedio de tipo alenilideno. (Esquema 2.5).

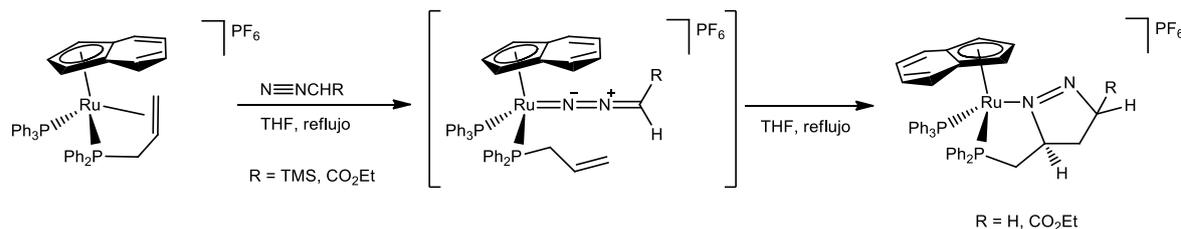


Esquema 2.5

También se han descrito reacciones de cicloadición 1,3-dipolar con diazocompuestos<sup>21</sup>. Este proceso sigue un mecanismo análogo al comentado anteriormente, con la diferencia, en este caso, de tratarse de una cicloadición [3+2] (Esquema 2.6).

<sup>20</sup> (a) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4092. (b) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Organometallics* **2005**, 24, 1410.

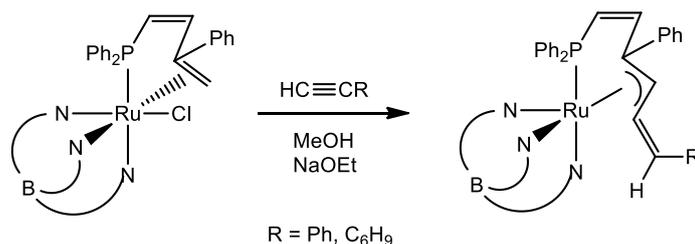
<sup>21</sup> Villar, A.; Gamasa, M. P.; Lastra, E., Resultados sin publicar.



Esquema 2.6

➤ Reacciones de acoplamiento C-C

La reacción de acoplamiento entre una alquencilfosfina y un alquino terminal fue descrita por primera vez por Kirchner y col.<sup>22</sup> Esta reacción transcurre a través de una cicloadición [2+2] tras la cual, en medio básico, se forman los complejos finales  $\eta^3$ -alilo (**Esquema 2.7**).



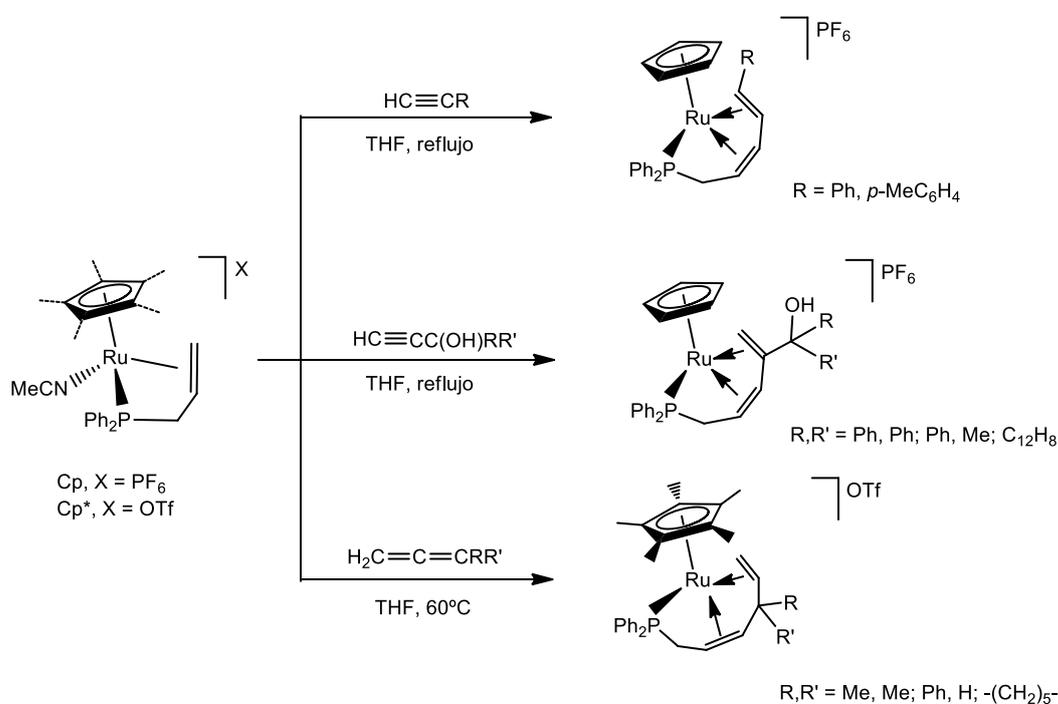
Esquema 2.7

Los estudios realizados en nuestro grupo de investigación con el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeCN})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{PF}_6]$  frente a acetilenos y alcoholes propargílicos<sup>23</sup>, extienden esta reactividad a complejos semisandwich con el ligando alildifenilfosfina (**Esquema 2.8**). Sobre

<sup>22</sup> (a) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 1011. (b) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6175.

<sup>23</sup> Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E.; Villar, A.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **2007**, *120*, 6175.

estos complejos se ha estudiado también la reacción de acoplamiento con alenos<sup>24</sup>, la cual da lugar a complejos con ligandos hexa-2,5-dienilfosfina coordinados  $\kappa^1(P)$ ,  $\eta^4$  (ver **Esquema 2.8**).

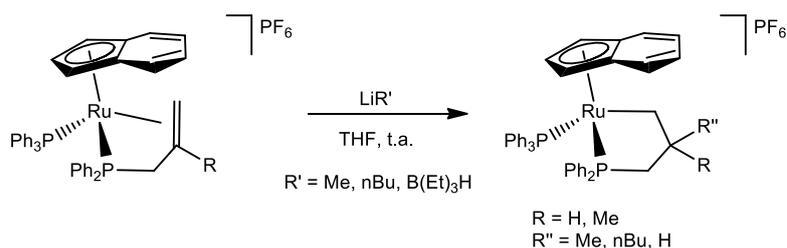


**Esquema 2.8**

➤ Reacciones de ataque nucleófilo

Los complejos con olefinas coordinadas, en general presentan competitividad entre una posible reacción de adición nucleófila o la sustitución del ligando olefina en el centro metálico. En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la adición nucleófila de carbaniones e hidruros sobre alilfosfinas coordinadas  $\kappa^3(P,C,C)$ . En concreto, para el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CR}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) los ataques se producen de forma completamente regio y diastereoselectiva, generando rutenafosfaciclos quirales<sup>14b</sup> (**Esquema 2.9**).

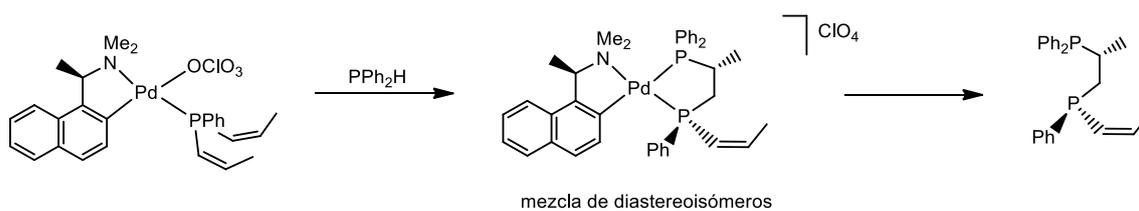
<sup>24</sup> Villar, A.; Díez, J.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 5803.



Esquema 2.9

La adición regioselectiva ocurre sobre el  $\text{C}_\beta$  del grupo alilo por la cara de la olefina opuesta al metal. Así, se produce la formación de un único diastereoisómero<sup>14b</sup> tal y como se observa en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$ .

Por último, otros ataques sobre alquencilfosfinas se han descrito en complejos de paladio, que permiten generar nuevas disfosfinas quirales<sup>25</sup> (**Esquema 2.10**).



Esquema 2.10

<sup>25</sup> Zhang, Y.; Pullarkat, S. A.; Li, X.; Leung, P.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5535.

Estos y otros ejemplos de reactividad han permitido desarrollar distintas aplicaciones de estas alilfosfinas descritas con diferentes centros metálicos. Por ejemplo: algunos clústers trinucleares de Os con alildifenilfosfina han demostrado ser útiles en la polimerización de estireno<sup>26</sup>; el complejo  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)(\text{CO})_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}]$  es capaz de sufrir una reacción de metátesis entre ambas olefinas presentes<sup>27</sup>; en el caso de complejos de renio, éstos han demostrado ser útiles como precursores de boranos activos en la hidrogenación de CO<sup>28</sup>; en ciertos complejos de Pt la alilfosfina se puede comportar como dienófilo en reacciones de Diels-Alder<sup>29</sup>; o en el complejo  $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}]$  donde experimenta un proceso intramolecular de hidroformilación<sup>30</sup>.

---

<sup>26</sup> Pomogailo, S. I.; Shilov, G. V.; Ershova, V. A.; Virovets, A. V.; Pogrebnyak, V. M.; Podberezskaya, N. V.; Golovin, A. V.; Dzhardimalieva, G. I.; Pomogailo, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4258.

<sup>27</sup> Ogasawara, M.; Wu, W.-Y.; Arae, S.; Morita, T.; Watanabe, S.; Takahashi, T.; Kamikawa, K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3987.

<sup>28</sup> Miller, A. J. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2010**, *29*, 4499.

<sup>29</sup> Tan, K.-W.; Liu, F.; Li, Y.; Tan, G.-K.; Leung, P.-H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4753.

<sup>30</sup> Van der Slor, S. C.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1079.

## Objetivos

Debido a la interesante reactividad obtenida en nuestro grupo de investigación con alquenilfosfinas y complejos semisandwich de rutenio(II), nos planteamos el estudio de las alilfosfinas como ligandos en complejos arenos de rutenio(II), utilizando alildifenilfosfina así como la menos estudiada hasta la fecha alildiisopropilfosfina

Así, en este *Capítulo*, se establece como objetivos abordar:

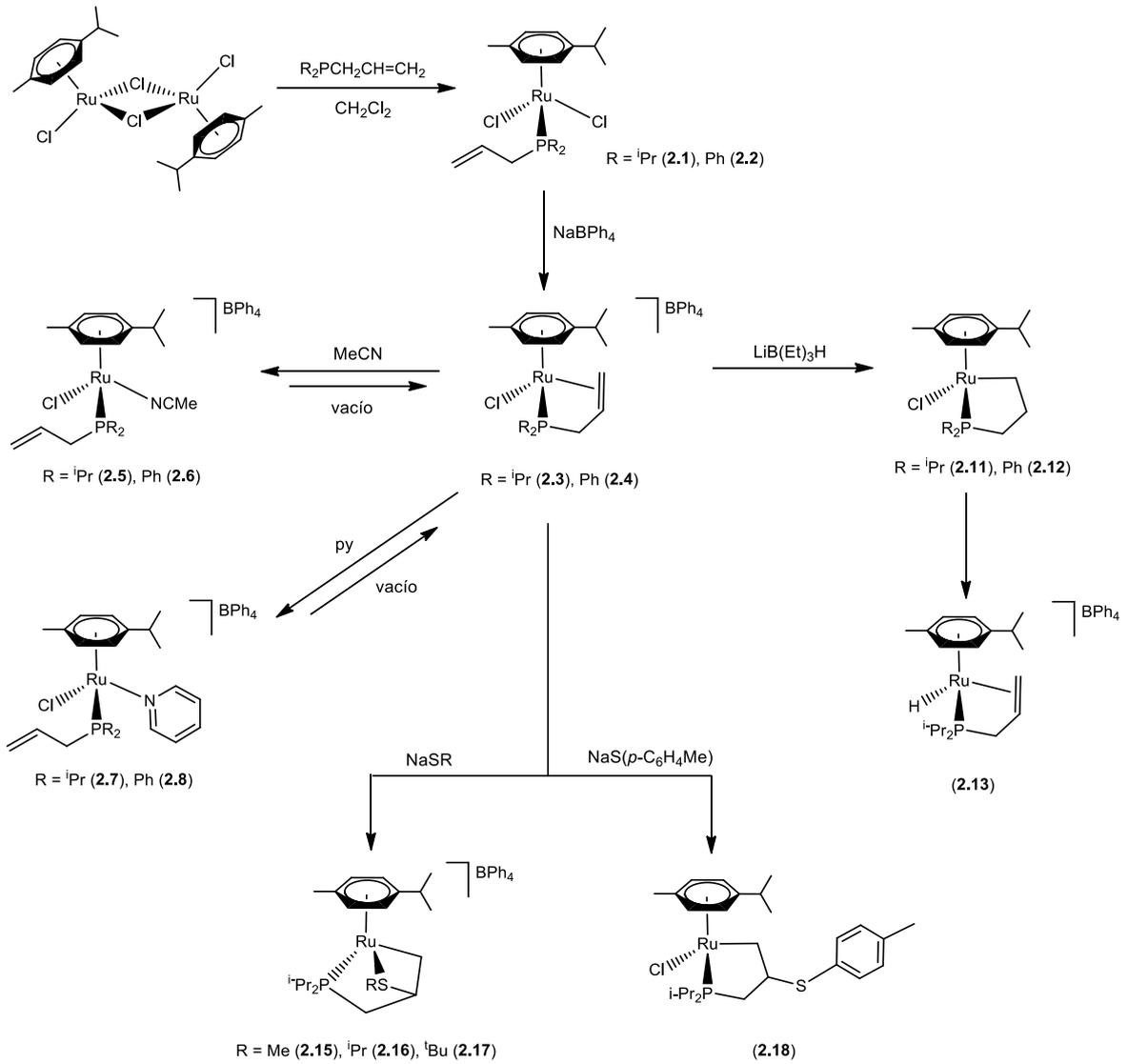
- La síntesis de nuevos complejos de rutenio(II) con el ligando auxiliar *p*-cimeno y los ligandos alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP).
- El estudio de la hemilabilidad de las alquenilfosfinas en estos complejos y la comparación de su reactividad según las diferentes propiedades estéricas y electrónicas de ambas fosfinas.
- El estudio de la reactividad de estos complejos frente a distintos nucleófilos aniónicos (H y S dadores).
- Establecer una comparación con complejos indenilo de rutenio análogos.

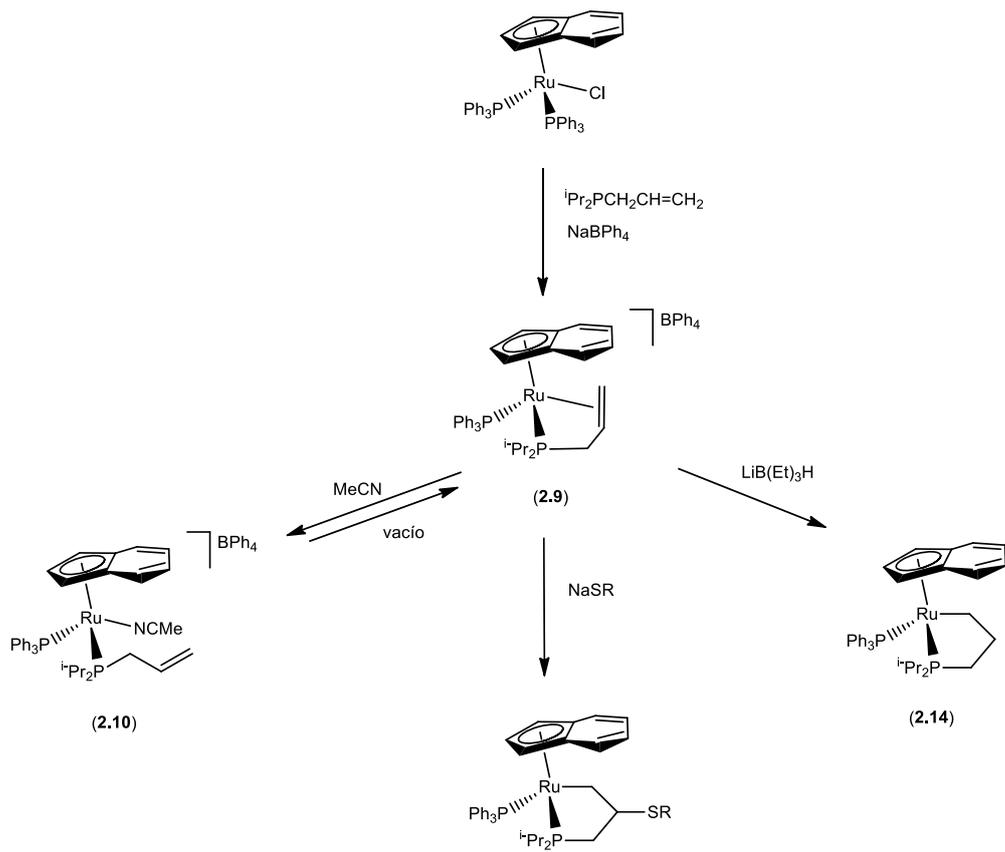


## **2. II Discusión de resultados**



## Esquema general de reacciones





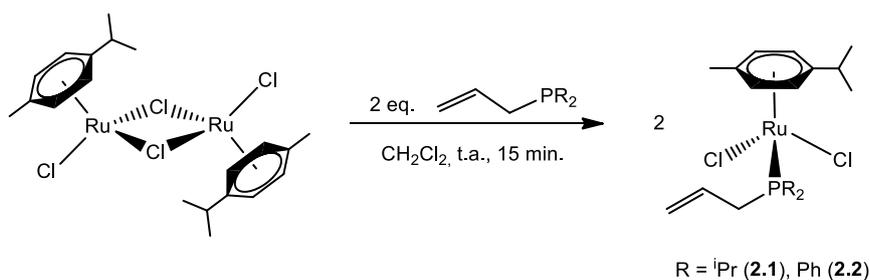
R = Me (2.19), <sup>i</sup>Pr (2.20), <sup>t</sup>Bu (2.21)

## 2. II Discusión de resultados

Algunos de los espectros de IR y RMN ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) se encuentran recogidos en el *Apéndice II*. En la *Parte experimental* de este capítulo, se recogen los datos espectroscópicos, de análisis elemental y de espectrometría de masas para cada complejo.

### 2. II. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores con alilfosfinas: Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = $^i\text{Pr}$ (2.1); R = Ph (2.2)).

La reacción del complejo dímero  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]_2$  con dos equivalentes de alildiisopropilfosfina o alildifenilfosfina en diclorometano genera los complejos neutros  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (R =  $^i\text{Pr}$  (2.1); R = Ph (2.2)) con rendimientos del 93% y 95% respectivamente (**Esquema 2.11**).



**Esquema 2.11**

Los complejos **2.1** y **2.2** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido. Solubles en diclorometano y acetona, parcialmente solubles en metanol y éter dietílico, e insolubles en hexano.

La estequiometría de estos compuestos ha sido confirmada por análisis elemental de C y H, así como por las técnicas espectroscópicas habituales.

El espectro de infrarrojo de estos compuestos muestra una banda de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  correspondiente a la olefina del grupo alilo que aparece a 1630 (**2.1**) y 1629 (**2.2**)  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  presentan una única señal singlete a  $\delta = 33.6$  (**2.1**) y 24.6 (**2.2**) ppm. Esta posición en el espectro es característica para estas fosfinas cuando se encuentran coordinadas monodentadas  $\kappa^1(\text{P})$ , de acuerdo con los datos publicados para compuestos análogos descritos como el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]^{20\text{b}}$  ( $\delta = 36.6$  ppm).

Del mismo modo, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran las señales características para el grupo alilo no coordinado al centro metálico. Así, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , el grupo  $\text{PCH}_2$  aparece como un doble doblete a  $\delta 3.37$  ( $^2J_{\text{HP}} = 9.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz) (**2.1**) y 3.37 ( $^2J_{\text{HP}} = 8.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz) (**2.2**) ppm. Los protones geminales de la olefina aparecen como dobletes con unas constantes de acoplamiento que permiten asignar ambas señales como correspondientes a los hidrógenos en *trans* ( $\delta 5.08$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 17.4$  Hz (**2.1**) y 4.61,  $^3J_{\text{HH}} = 16.8$  Hz (**2.2**)) y en *cis* ( $\delta 5.04$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz (**2.1**) y 4.78,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz (**2.2**)) al protón olefínico del grupo  $=\text{CH}$ , el cual aparece como un multiplete a  $\delta 5.83$  (**2.1**) y 5.37 (**2.2**) ppm. Por su parte, en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , el grupo  $\text{PCH}_2$  aparece como un doblete a  $\delta 24.0$  ( $^1J_{\text{CP}} = 22.3$  Hz) ppm (**2.1**) y 28.5 ( $^1J_{\text{CP}} = 26.7$  Hz) ppm (**2.2**). Los carbonos olefínicos se ven como dobletes a  $\delta 118.6$  ( $^3J_{\text{CP}} = 8.0$  Hz) ppm (**2.1**) y 119.9 ( $^3J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz) ppm (**2.2**) para el grupo metilideno  $=\text{CH}_2$ , y a  $\delta 132.5$  ( $^3J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz) ppm (**2.1**) y 129.5 ( $^2J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz) ppm (**2.2**) para el grupo  $=\text{CH}$ .

Son representativas también las señales correspondientes al ligando *p*-cimeno. En el espectro de  $^1\text{H}$  el grupo isopropilo presenta una señal doblete a  $\delta 1.30$  (**2.1**) y 0.82 (**2.2**) ppm para los metilos y una señal septuplete para el CH a  $\delta 2.82$  (**2.1**) y 2.50 (**2.2**) ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  y 7.0 Hz respectivamente). El metilo del anillo aromático aparece como un singlete a  $\delta 2.10$  (**2.1**) y 1.88 (**2.2**) ppm. Los hidrógenos del anillo dan lugar a una señal singlete ancha a  $\delta 5.62$  ppm en el caso del complejo **2.1**; sin embargo en el espectro de **2.2** aparecen como dos dobletes a  $\delta 5.13$  y 5.30 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz) característicos de un sistema AA'XX'.

Por su parte en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparecen las señales a  $\delta$  18.1 (**2.1**) y 17.3 (**2.2**) para el metilo. A  $\delta$  18.7 y 19.3 (**2.1**) y 21.3 (**2.2**) aparecen los  $\text{CH}_3$  del isopropilo, y a  $\delta$  30.7 (**2.1**) y 30.0 (**2.2**) el CH. Los grupos CH del anillo aromático aparecen equivalentes dos a dos como dobletes a  $\delta$  83.0 ( $^2J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz) y 88.5 ( $^2J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz) ppm (**2.1**) y 85.5 ( $^2J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz) y 90.4 ( $^2J_{\text{CP}} = 4.9$  Hz) ppm (**2.2**), mientras que los C *ipso* aparecen a  $\delta$  94.1 y 108.3 ppm (**2.1**) y 94.0 y 108.0 ppm (**2.2**).

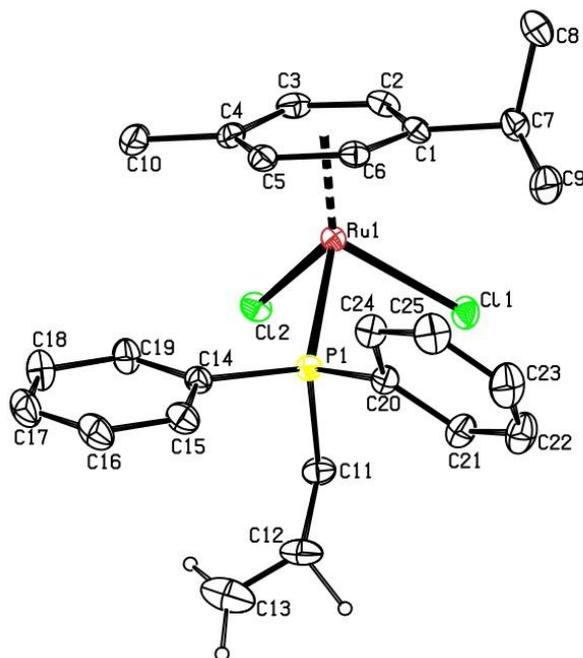
Este patrón de señales es característico del ligando *p*-cimeno y no volverá a ser comentado a lo largo de esta *Memoria*.

➤ Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**2.2**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**2.2**) en diclorometano permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para este compuesto se representa en la **Figura 2.7**.

Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 2.1**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.5* del *Apéndice I*.



**Figura 2.7:** Diagrama tipo ORTEP del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**2.2**). Los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

La estructura molecular muestra un átomo de rutenio enlazado  $\eta^6$  al anillo aromático del ligando *p*-cimeno, al átomo de fósforo de la ADPP y a dos átomos de cloro. Los ángulos de enlace alrededor del metal son consistentes con un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, adoptando el complejo una geometría típica de “banqueta de piano de tres patas”.

La distancia Ru(1)-P(1) (2.340(1) Å) es análoga a la encontrada en otros complejos como  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_5\text{N}_2\}]$  [2.352(1) Å]<sup>31</sup>, y la distancia C(12)-C(13) (1.288(7) Å) es típica de un doble enlace C=C no coordinado.

<sup>31</sup> Caballero, A.; Jalón, F. A.; Manzano, B. R.; Espino, G.; Pérez-Manrique, M.; Mucientes, A.; Poblete, F. J.; Maestro, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5694.

**Tabla 2.1.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2.2**.

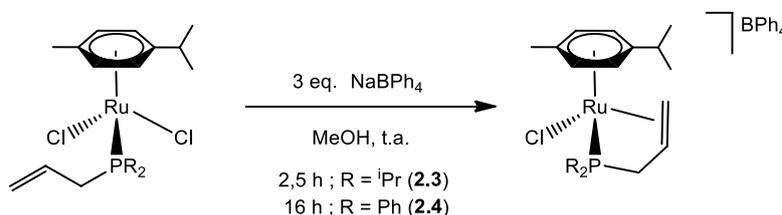
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-Cl(1)	2.419(1)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	87.23(2)
Ru(1)-Cl(2)	2.415(1)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	127.41(1)
Ru(1)-P(1)	2.340(1)	CT01-Ru(1)-Cl(2)	125.67(2)
Ru(1)-CT01*	1.710(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	130.00(2)
P(1)-C(11)	1.849(3)	Cl(1)-Ru(1)-P(1)	84.74(2)
C(11)-C(12)	1.487(4)	Cl(2)-Ru(1)-P(1)	87.57(2)
C(12)-C(13)	1.288(7)	C(11)-C(12)-C(13)	126.20(40)

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

## 2. II. 2 Estudio de la hemilabilidad de los ligandos alilfosfina en los complejos **2.1** y **2.2**.

### 2. II. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-R}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = *i*Pr (**2.3**); R = Ph (**2.4**)).

Los complejos  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-(P)-R}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}]$  (R = *i*Pr (**2.1**); R = Ph (**2.2**)) reaccionan con NaBPh<sub>4</sub> como extractor de haluro en metanol a temperatura ambiente, para dar lugar a los complejos catiónicos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-R}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = *i*Pr (**2.3**); R = Ph (**2.4**)) en los que la olefina se coordina actuando como quelato  $\kappa^3\text{(P,C,C)}$ . Estos nuevos compuestos se aíslan con rendimientos del 83 y 73% respectivamente (**Esquema 2.12**).



**Esquema 2.12**

Los compuestos **2.3** y **2.4** son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Son solubles en diclorometano (parcialmente en el caso de **2.4**) y tetrahidrofurano, parcialmente solubles en metanol e insolubles en éter dietílico y hexano. La naturaleza catiónica de estos complejos ha sido confirmada por medidas de conductividad molar en acetona, obteniéndose valores en un rango de 109 - 134 S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup> que están de acuerdo con el comportamiento como electrolitos 1:1<sup>32</sup>. Estos compuestos han sido caracterizados analíticamente y espectroscópicamente.

En los espectros de infrarrojo se observa la coordinación de la olefina al centro metálico. En ambos casos la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  aparece a 1477 (**2.3**) y 1478 (**2.4**) cm<sup>-1</sup>, desplazándose a números de onda menores respecto a lo observado en los complejos **2.1** y **2.2** para el doble enlace no coordinado (1630 cm<sup>-1</sup>). Este desplazamiento es consecuencia de la retirada de densidad electrónica y retrodonación por parte del metal. Además, se observan las bandas a 737 y 707 cm<sup>-1</sup> correspondientes al anión tetrafenilborato.

El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} presenta una única señal singlete a  $\delta$  -48.5 (**2.3**) y -63.4 (**2.4**) ppm para estos complejos. El desplazamiento de la señal hacia campos más altos respecto a la correspondiente para la fosfina en su modo de coordinación  $\kappa^1(\text{P})$ , se debe a la formación de un ciclo de 5 miembros al coordinarse en la forma  $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ <sup>33</sup>. Este hecho se ha observado previamente en otros complejos descritos con este tipo de fosfinas, como son por ejemplo [Ru( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )]{ $\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$ }(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sup>20b</sup> ( $\delta$  -69.8 ppm) o [Ru( $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ )(CO)]{ $\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$ }] [SbF<sub>6</sub>]<sup>14a</sup> ( $\delta$  -56.4 ppm).

Del mismo modo, en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, las señales correspondientes a la olefina aparecen a desplazamientos químicos más bajos que las correspondientes a la fosfina monodentada, confirmando su coordinación. Así, los protones geminales del alqueno aparecen como doblete a  $\delta$  4.34 (**2.3**) y 4.68 (**2.4**) ppm para el hidrógeno *cis* (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 y 6.0 Hz respectivamente), y doblete a  $\delta$  3.95 (**2.3**) y 4.24 (**2.4**) ppm para el hidrógeno *trans* (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.6 Hz) respecto al protón del grupo =CH que aparece como un multiplete a  $\delta$  3.58 y 4.50 ppm para los

<sup>32</sup> Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.

<sup>33</sup> Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.

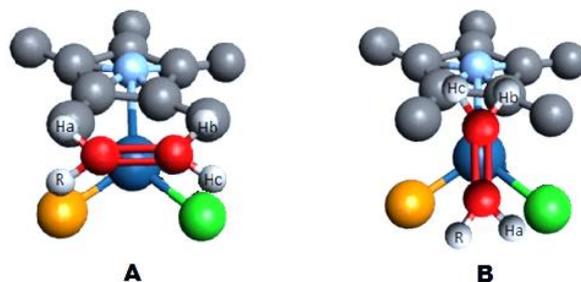
complejos **2.3** y **2.4** respectivamente.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2.3** los carbonos del doble enlace se desplazan hasta  $\delta$  72.0 para el grupo  $=\text{CH}_2$  y a  $\delta$  65.5 para el grupo  $=\text{CH}$ .

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **2.4** no se ha podido obtener, ya que cuando este complejo se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CHCl}_3$ , se observa con el tiempo un cambio de coloración de amarillo a naranja. Un seguimiento por espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  confirma la apertura de la olefina y formación del complejo **2.2**. Por otra parte, cuando **2.4** se disuelve en disolventes coordinantes como  $d_6$ -acetona, se observan dos señales singlete: una a  $\delta$  -62.9 ppm correspondiente al complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ , y otra a desplazamientos positivos sobre  $\delta$  24.5 ppm, como es habitual para una coordinación monodentada  $\kappa^1(P)$ . Todo esto demuestra de manera inequívoca la marcada hemilabilidad que presenta la alildifenilfosfina en estos complejos.

Como se comentó en la *Introducción*, cuando las alilfosfinas se coordinan al centro metálico  $\kappa^3(P,C,C)$  puede hacerlo a través de las dos caras diastereotópicas de la olefina, generando dos posibles diastereoisómeros distintos. La existencia de una señal única en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica la presencia de un solo diastereoisómero o bien de un equilibrio fluxional entre ambos. Por ello, para el complejo **2.3**, se han registrado espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a temperatura variable, sin observarse cambios hasta  $-70^\circ\text{C}$ . Esto descarta la posibilidad de un equilibrio fluxional en este rango de temperatura, indicando que la reacción se ha producido de forma diastereoselectiva.

Cuando la olefina se coordina al metal, ésta puede orientarse en paralelo o perpendicular respecto al ligando auxiliar, en este caso el *p*-cimeno (ver **Figura 2.8**).



**Figura 2.8:** Orientación paralela (**A**) y perpendicular (**B**) de una olefina coordinada a un centro metálico respecto al ligando auxiliar.

Esta disposición se refleja en los desplazamientos químicos mostrados por los protones del doble enlace. Así, cuando la olefina se encuentra en paralelo al ligando auxiliar (**A** en la **Figura 2.8**), los hidrógenos  $H_a$  y  $H_b$  aparecen a campos altos con diferencias pequeñas entre sus desplazamientos químicos. Por el contrario, cuando la disposición de la olefina es perpendicular al ligando auxiliar (**B** en la **Figura 2.8**), los distintos entornos que poseen  $H_a$  y  $H_b$  hacen que presenten desplazamientos muy distintos. En la bibliografía se ha descrito que, cuando  $\Delta\delta \sim 2.60$  ppm, se puede afirmar que la disposición de la olefina es perpendicular al ligando auxiliar. Mientras que para  $\Delta\delta \leq 1.59$  ppm el doble enlace se encuentra orientado en paralelo<sup>34</sup>.

Para el complejo **2.3**, la diferencia de desplazamiento entre los dos protones  $H_a$  y  $H_b$  es de  $\Delta\delta = 0.76$  ppm, y para el complejo **2.4** esta diferencia es de  $\Delta\delta = 0.18$  ppm, indicando que la olefina del grupo alilo se coordina con orientación paralela al ligando *p*-cimeno.

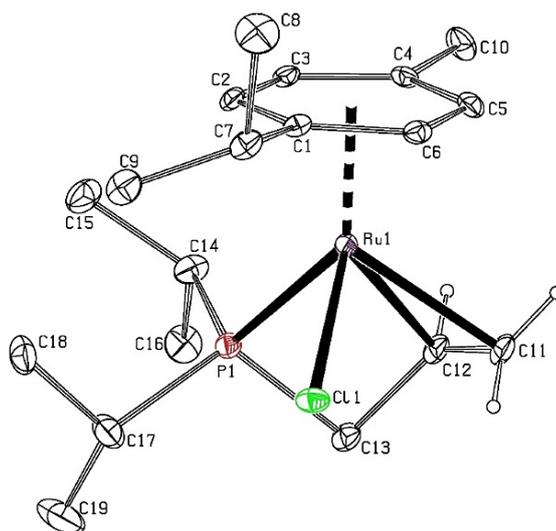
Con el fin de completar el estudio y confirmar estas observaciones, se ha obtenido la estructura del compuesto **2.3** por difracción de rayos X, tal y como se presenta a continuación.

<sup>34</sup> Faller, J. W.; Johnson, B. V. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 101.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.3**).

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.3**) en diclorometano, permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida para este compuesto se muestra en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 2.9**. Asimismo, los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 2.2**, y todos los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.6* del *Apéndice I*.



**Figura 2.9:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.3**). Los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

La molécula presenta una geometría pseudooctaédrica con una disposición característica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rutenio se encuentra enlazado  $\eta^6$  al anillo bencénico

del ligando *p*-cimeno, a un átomo de cloro, al átomo de fósforo del ligando alildiisopropilfosfina y  $\eta^2$  al doble enlace C=C de este mismo ligando.

La distancia C(11)-C(12) de 1.363(7) Å es más larga que la encontrada para un doble enlace libre (1.289(7) Å en el complejo **2.2**), indicando su coordinación al centro metálico. Además, las distancias Ru(1)-C(11) y Ru(1)-C(12) de 2.261(4) Å y 2.298(4) Å respectivamente, indican un enlace simétrico del rutenio con la olefina. Todos estos valores de distancias de enlace están en concordancia con los descritos en la bibliografía para otros complejos similares con ligandos alilfosfina quelato, como por ejemplo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]^{14\text{b}}$  o  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{=(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})\}][\text{PF}_6]^{13}$ .

En la **Figura 2.9** se muestra el enantiómero de configuración relativa  $R_{\text{Ru}}$  en el centro metálico y la olefina coordinada a través de su cara *si*. El cristal se resuelve como un twin racémico en el que se encuentran ambos enantiómeros ( $R_{\text{Ru}}$ , *si*) : ( $S_{\text{Ru}}$ , *re*) en proporción 0499(10) : 0.511(10).

Como se puede observar, el doble enlace se coordina con orientación paralela al ligando *p*-cimeno, como se había podido predecir por RMN.

**Tabla 2.2.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2.3**.

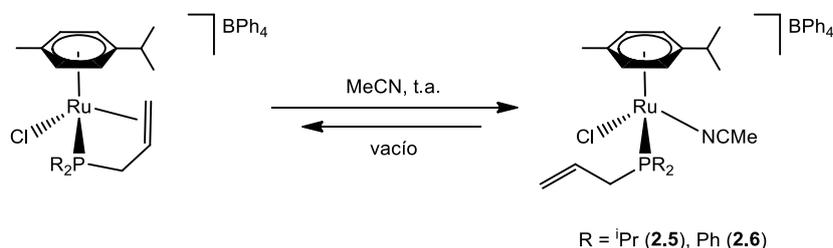
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-Cl(1)	2.395(1)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	85.11(5)
Ru(1)-P(1)	2.337(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	132.95(4)
Ru(1)-C(11)	2.261(4)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	124.30(3)
Ru(1)-C(12)	2.298(4)	CT01-Ru(1)-C(11)	123.78(15)
C(11)-C(12)	1.363(7)	CT01-Ru(1)-C(12)	133.79(13)
Ru(1)-CT01*	1.747(1)	C(11)-C(12)-C(13)	123.90(50)

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

Con el fin de estudiar la reversibilidad en la formación del complejo quelato, y por tanto la hemilabilidad de estos ligandos, se han realizado experimentos con nucleófilos neutros N-dadores como son el acetonitrilo y la piridina. Como se ha comentado en la *Introducción*, dichos nucleófilos han demostrado tener la capacidad de sustituir a la olefina como ligando en la esfera de coordinación del metal, pudiendo ocurrir esta sustitución de forma reversible<sup>13-15</sup>.

**2. II. 2. B Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores. Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr (2.5); R = Ph (2.6)).**

Cuando se disuelven en acetonitrilo los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr, (2.3), R = Ph (2.4)), inmediatamente se produce la coordinación de una molécula de disolvente al centro metálico desplazando a la olefina. Así, se generan los compuestos catiónicos con el ligando alilfosfina coordinado  $\kappa^1(P)$  y una molécula de NCMe coordinada, que se aíslan con rendimientos del 62% y 75% respectivamente (**Esquema 2.13**).



**Esquema 2.13**

Estos compuestos son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Solubles en acetonitrilo y diclorometano, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano.

En ambos casos se ha confirmado la naturaleza catiónica de los complejos a través de medidas de conductividad molar en disolución de acetonitrilo, obteniéndose valores  $\Lambda_M = 142$  (2.5) y  $126$  (2.6)  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  coherentes con el comportamiento de electrolitos 1:1. Para el complejo con

el ligando alildifenilfosfina, **2.6**, se han podido realizar análisis de masas y elementales de C, H y N que confirman la estequiometría propuesta; mientras que el complejo **2.5** no se han podido obtener analíticamente puro puesto que, al aislarlo, se obtiene una mezcla con trazas del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.3**).

Los espectros de IR obtenidos en KBr muestran una banda característica a 2287 (**2.5**) y 2362 (**2.6**)  $\text{cm}^{-1}$  para la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del ligando acetonitrilo, así como una banda a 1579  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de la olefina libre.

En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observa una señal singlete para cada compuesto que aparece a desplazamientos químicos de  $\delta$  41.6 (**2.5**) y 27.6 (**2.6**) ppm, desplazada unas 80 ppm hacia campos más bajos respecto a la señal de los complejos quelato por apertura del anillo.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se pone de manifiesto la presencia de la molécula de acetonitrilo coordinada, cuyos protones aparecen como una señal singlete a  $\delta$  2.17 (**2.5**) y 2.14 (**2.6**) ppm. Los carbonos correspondientes a este ligando resuenan a  $\delta$  0.8 y 1.4 ppm para el metilo y a  $\delta$  128.6 y 129.3 ppm respectivamente para el grupo nitrilo  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Estos datos están en concordancia con los descritos en la bibliografía para los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeCN})(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)][\text{PF}_6]^{35}$  y  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]^{14b}$ .

Las señales correspondientes a los protones y carbonos olefínicos aparecen en las zonas esperadas para el doble enlace no coordinado (ver *Parte Experimental*).

Debido a la labilidad del ligando NCMe, cuando estos complejos se someten a presión reducida se pierde esta molécula de disolvente y se puede observar en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la formación de los complejos quelato **2.3** y **2.4** respectivamente. Esta reversibilidad está más favorecida para el complejo que contiene alildiisopropilfosfina (**2.5**), y en ambos casos confirma el carácter hemilábil de los ligandos alquenilfosfina en estos compuestos.

---

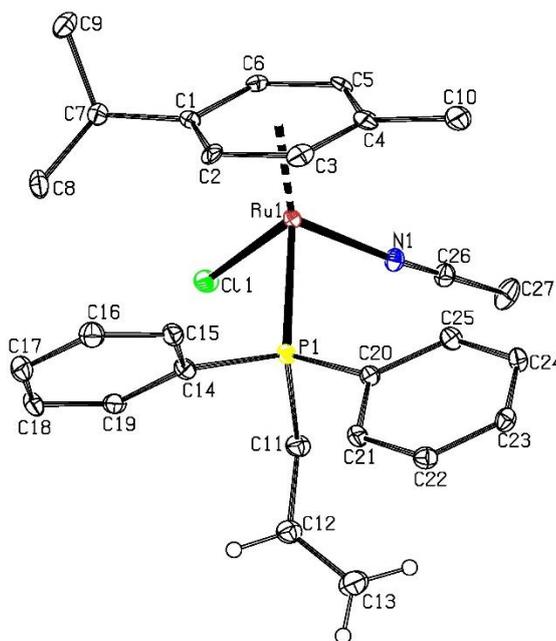
<sup>35</sup> Ji, H.; Nelson, J. H.; DeClan, A.; Fischer, J.; Solujic, L.; Milosavijevic, E. B. *Organometallics* **1992**, *11*, 401.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.6**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.6**) en diclorometano, condujo a la formación de monocristales adecuados para el estudio de su estructura por difracción de rayos X.

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 de los cristales aparecen detallados en la **Tabla A.7** del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el catión complejo se representa en la **Figura 2.10**.



**Figura 2.10:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.6**). Los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 30% de probabilidad.

Como se observa en la figura, el centro metálico presenta un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, adoptando una disposición típica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rutenio se encuentra unido  $\eta^6$  al anillo de *p*-cimeno, al átomo de fósforo del ligando alilidifenilfosfina, a un anión cloruro y al átomo de nitrógeno de un ligando acetonitrilo.

La distancia Ru(1)-P(1) es de 2.353(1) Å y la distancia C(12)-C(13) es de 1.315(5) Å, adecuada para un doble enlace C=C no coordinado. Por su parte, la distancia Ru(1)-N(1) del ligando acetonitrilo es de 2.051(3) Å. Este valor está en concordancia con los encontrados para otros complejos semisandwich de rutenio(II), como por ejemplo en los compuestos [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(MeCN)(bipy)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> y [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(MeCN)(dppe)] [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> donde la distancia Ru-N oscila entre 2.040(2) y 2.051(2) Å<sup>36</sup>.

**Tabla 2.3.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2.6**.

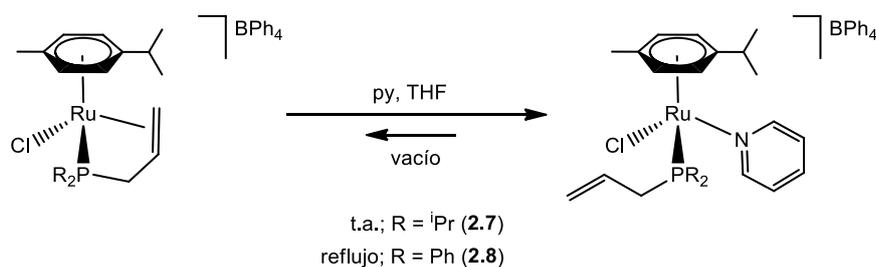
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.353(1)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	85.78(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.390(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	129.22(2)
Ru(1)-N(1)	2.051(3)	CT01-Ru(1)-N(1)	127.47(8)
Ru(1)-CT01*	1.713(1)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	125.98(2)
N(1)-C(26)	1.134(4)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	84.71(7)
P(1)-C(11)	1.843(3)	P(1)-Ru(1)-N(1)	89.28(8)
C(11)-C(12)	1.500(5)	C(11)-C(12)-C(13)	124.70(40)
C(12)-C(13)	1.315(5)	Ru(1)-N(1)-C(26)	168.80(30)
		N(1)-C(26)-C(27)	177.70(40)

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

<sup>36</sup> Lackner, W.; Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2721.

**2. II. 2. C Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = *i*Pr (**2.7**); R = Ph (**2.8**)).**

Los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = *i*Pr, (**2.3**), R = Ph (**2.4**)) reaccionan con un equivalente de piridina en disolución de tetrahidrofurano dando lugar a los complejos de fórmula  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = *i*Pr (**2.7**); R = Ph (**2.8**)), que se aíslan con rendimientos del 60% y 72% respectivamente (**Esquema 2.14**).



**Esquema 2.14**

La diferente reactividad de los complejos **2.3** y **2.4** se pone de manifiesto en las condiciones de reacción necesarias para que se produzca esta reacción. Así, la sustitución de ligandos ocurre en tiempos cortos (5 minutos) a temperatura ambiente en el caso del complejo con ADIP (**2.7**) y a temperatura de reflujo para el complejo con ADPP (**2.8**).

Ambos compuestos son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano.

Los análisis elementales y de masas realizados confirman la estequiometría propuesta. Asimismo, las medidas de conductividad molar registradas en disoluciones de acetona confirman la naturaleza catiónica de estos compuestos ( $\Lambda_M = 139$  y  $133 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente).

Los espectros de IR muestran, además de las bandas correspondientes al anión tetrafenilborato ( $733$  y  $703 \text{ cm}^{-1}$ ), una banda a  $1601$  (**2.7**) y  $1602$  (**2.8**)  $\text{cm}^{-1}$  característica del doble enlace no coordinado al centro metálico.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  también se refleja la apertura del quelato, desplazándose la señal singlete de estos complejos hasta valores de  $\delta$  32.0 (**2.7**) y 25.7 (**2.8**) ppm.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran las señales correspondientes a la piridina coordinada en un rango de  $\delta$  7.25 – 8.85 ppm para los protones y  $\delta$  126.0 – 156.2 ppm para los carbonos. También destacan las señales características de la olefina no coordinada, encontrándose en la zona esperada para un doble enlace C=C (Ver *Parte Experimental*).

En el caso del complejo **2.7** (R =  $^i\text{Pr}$ ) se observa que, cuando se somete a vacío, aparecen trazas del complejo  $\kappa^3(\text{P,C,C})$  por descoordinación de la piridina, lo cual no se ha detectado para el complejo **2.8** (R = Ph).

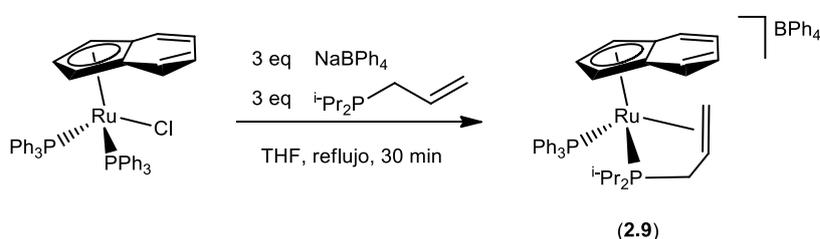
Esto concuerda con el comportamiento que, en general, se ha podido comprobar a lo largo de esta *Memoria*, donde el ligando alildiisopropilfosfina es capaz de realizar más fácilmente la apertura y cierre de su forma quelato  $\kappa^3(\text{P,C,C})$ , manifestando así una mayor hemilabilidad que su análogo alildifenilfosfina.

### 2. II. 3 Estudio comparativo en complejos semisandwich de rutenio(II) con el ligando auxiliar indenilo.

En nuestro grupo de investigación se había descrito previamente el complejo catiónico con los ligandos indenilo y alildifenilfosfina  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{P,C,C})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{PF}_6]^{14b}$ , explorándose su reactividad frente a nucleófilos aniónicos ( $\text{H}^-$ ,  $\text{Me}^-$ ,  $^n\text{Bu}^-$ ). Con el fin de realizar un estudio comparativo, en esta *Memoria* se ha sintetizado el complejo análogo que contiene la alildiisopropilfosfina como ligando.

**2. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)] [\text{BPh}_4]$  (**2.9**).**

El tratamiento del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  con un exceso de alildiisopropilfosfina y tetrafenilborato de sodio como extractor de haluro, en tetrahidrofurano y a temperatura de reflujo del disolvente durante 30 minutos, favorece la sustitución del ligando cloruro y uno de los ligandos trifenilfosfina por el ligando ADIP coordinado  $\kappa^3(P,C,C)$ . El producto obtenido es el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)] [\text{BPh}_4]$  (**2.9**), aislado con un rendimiento del 85% (**Esquema 2.15**).



**Esquema 2.15**

El complejo **2.9** es un sólido amarillo estable al aire en estado sólido. Soluble en tetrahidrofurano, diclorometano y acetona, parcialmente soluble en metanol e insoluble en éter dietílico, hexano y tolueno. Este compuesto ha sido caracterizado por las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales.

Las medidas de conductividad molar en acetona están de acuerdo con su naturaleza catiónica, comportándose como un electrolito 1:1 ( $\Lambda_M = 134 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Asimismo, el espectro de IR presenta una señal para la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  a  $1479 \text{ cm}^{-1}$  indicativa de una interacción entre la olefina y el átomo de rutenio.

Los espectros de RMN para el compuesto **2.9** están de acuerdo con la presencia de un único diastereoisómero.

Así, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos señales doblete, como se espera para un sistema AX formado por dos átomos de fósforo inequivalentes en la molécula, a  $\delta$  51.7 y -51.6 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 32.3$  Hz), correspondientes a  $\text{PPh}_3$  y ADIP coordinada  $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$  respectivamente. La señal de la alildiisopropilfosfina aparece a valores de campo altos fruto de la formación de un metalaciclo de 5 miembros, como se explicó anteriormente<sup>33</sup>.

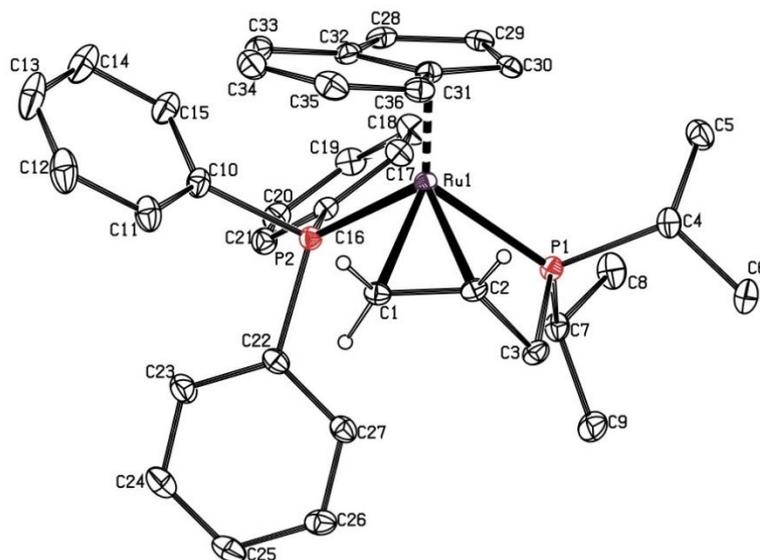
Igualmente, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las señales correspondientes al doble enlace de la alilfosfina aparecen a los desplazamientos químicos esperados para una olefina coordinada. Los protones geminales aparecen como multipletes a  $\delta$  1.30 y 2.87 ppm, y el protón del grupo =CH se muestra como un multiplete a  $\delta$  3.15 ppm. Por su parte los carbonos olefínicos se observan como una señal doblete a  $\delta$  46.4 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 19.2$  Hz) para el grupo =CH y como un singlete ancho a  $\delta$  52.3 ppm para el grupo metileno.

Como ocurre en los complejos **2.3** y **2.4**, la diferencia de desplazamientos entre los protones olefínicos  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$  (ver **Figura 2.8**),  $\Delta\delta = 0.28$  ppm en este caso, permite asignar la orientación paralela de la olefina coordinada respecto al ligando indenilo.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**2.9** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4]$  (**2.9**) en diclorometano permite obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

Una representación tipo ORTEP de la estructura obtenida para este compuesto se presenta en la **Figura 2.11**. Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 2.4**, mientras que todos los referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.8* del *Apéndice I*.



**Figura 2.11:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]^+[\text{BPh}_4]^-$  (**2.9**). La molécula de disolvente y los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

De acuerdo con los ángulos de enlace presentados (ver **Tabla 2.4**), el complejo catiónico adopta una geometría octaédrica distorsionada con una disposición de “banqueta de piano de tres patas”. El ligando indenilo se coordina  $\eta^5$  al centro metálico en su forma alileno habitual. Además, el átomo de rutenio se encuentra unido al átomo de fósforo de un ligando trifenilfosfina y a una molécula de alildiisopropilfosfina a través de su átomo de fósforo y de su doble enlace C=C.

Las distancias de enlace Ru(1)-P(1) de 2.329(1) Å, Ru(1)-C(1) de 2.213(2) Å, Ru(1)-C(2) de 2.222(2) Å y la distancia de enlace de la olefina C(1)-C(2) de 1.388(3) Å son similares a las observadas para el complejo **2.3**, evidenciando la coordinación  $\kappa^3(\text{P,C,C})$  del ligando alilfosfina.

Como cabía esperar, en el cristal se detecta un único diastereoisómero; el cual aparece en su forma racémica, ya que cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico ( $P\bar{1}$ ). En la estructura

mostrada en la **Figura 2.11** se presenta el enantiómero de configuración relativa  $R_{Ru}$  con la olefina coordinada a través de su cara *si*; si bien, éste se encuentra en el cristal en la misma proporción que su enantiómero ( $S_{Ru}$ , *re*). Como se puede observar, la olefina se coordina de forma paralela al ligando indenilo, como se había podido predecir a través de RMN.

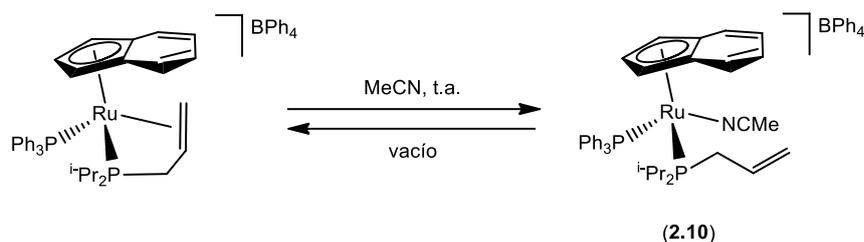
**Tabla 2.4.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2.9**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.329(1)	P(1)-Ru(1)-P(2)	98.89(3)
Ru(1)-P(2)	2.339(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	125.33(2)
Ru(1)-C(1)	2.213(2)	CT01-Ru(1)-P(2)	120.67(2)
Ru(1)-C(2)	2.222(2)	CT01-Ru(1)-C(1)	123.86(7)
C(1)-C(2)	1.388(3)	CT01-Ru(1)-C(1)	120.42(7)
Ru(1)-CT01*	1.915(1)	C(1)-C(2)-C(3)	121.80(20)

\*CT01: Centroide de C(28), C(29), C(30), C(31), C(32)

### 2. II. 3. B Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores: Síntesis y caracterización del complejo $[Ru(\eta^5-C_9H_7)(MeCN)\{\kappa^1-(P)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}(PPh_3)][BPh_4]$ (**2.10**).

La disolución en acetonitrilo de  $[Ru(\eta^5-C_9H_7)\{\kappa^3-(P,C,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}(PPh_3)][BPh_4]$  (**2.9**) provoca la inmediata coordinación de una molécula de disolvente desplazando al ligando olefina para generar el complejo  $[Ru(\eta^5-C_9H_7)(MeCN)\{\kappa^1-(P)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}(PPh_3)][BPh_4]$ . Esta reacción es reversible, de forma que cuando se somete el producto a presión reducida la molécula de acetonitrilo se descoordina y se obtiene nuevamente el derivado **2.9** (ver **Esquema 2.16**).



Esquema 2.16

El complejo **2.10** es un sólido amarillo, estable al aire en estado sólido. Es soluble en acetonitrilo y diclorometano; parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. Debido a la alta reversibilidad de la reacción no se ha podido obtener una muestra analíticamente pura para su completa caracterización, ya que siempre aparece con trazas del compuesto  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**).

La conductividad molar que presenta este complejo en acetonitrilo es de  $134 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo cual concuerda con la estequiometría propuesta al comportarse como un electrolito 1:1.

La coordinación  $\kappa^1(P)$  de la alildiisopropilfosfina por apertura del quelato se evidencia en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  donde la señal de este ligando aparece como un doblete a  $\delta$  47.4 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 30.3 \text{ Hz}$ ), más de 90 ppm desplazada hacia campos más bajos respecto a la señal correspondiente en el complejo **2.9** con esta fosfina coordinada  $\kappa^3(P,C,C)$ . La señal del ligando trifenilfosfina apenas se ve modificada, encontrándose a  $\delta$  50.2 ppm.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  aparecen las señales correspondientes al ligando acetonitrilo como un singlete a  $\delta$  2.12 ppm, y a los grupos  $=\text{CH}_2$  ( $\delta$  4.75 y 4.79 ppm) y  $=\text{CH}$  ( $\delta$  5.67 ppm) característicos de la coordinación  $\kappa^1(P)$  del ligando ADIP. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  destacan las señales correspondientes al metilo del grupo MeCN (singlete a  $\delta$  2.0 ppm) y al grupo  $=\text{CH}_2$  (doblete a  $\delta$  117.9 ppm,  $^3J_{\text{CP}} = 9.8 \text{ Hz}$ ).

El complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**) no reacciona con piridina bajo las mismas condiciones en que lo hacían los derivados de *p*-cimeno **2.7** y **2.8**.

Sin embargo, como se ha podido demostrar, frente a acetonitrilo el ligando alildiisopropilfosfina se comporta como hemilábil en el complejo **2.10**, al igual que en los derivados de *p*-cimeno **2.5** y **2.6**.

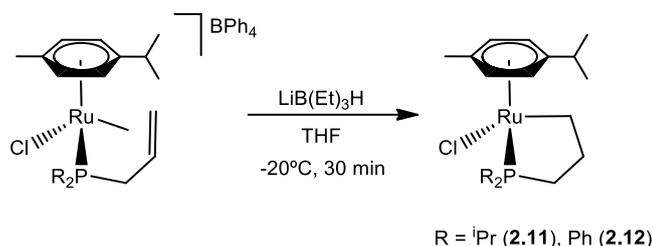
Esta mayor tendencia de la ADIP para coordinarse en su forma quelato también se pone de manifiesto en la síntesis directa del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**), ya que en ningún caso se ha conseguido aislar el compuesto  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$  que contiene la alildiisopropilfosfina coordinada  $\kappa^1(P)$ . Este hecho contrasta con la síntesis descrita para el análogo con alildifenilfosfina  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  en nuestro grupo de investigación, probablemente debido a la menor basicidad de la ADPP frente a la ADIP.

A continuación se ha estudiado la reactividad de los complejos **2.3**, **2.4** y **2.9**, que contienen los ligandos alilfosfina coordinados  $\kappa^3(P,C,C)$ , frente a distintos nucleófilos aniónicos.

## 2. II. 4 Reactividad frente al hidruro como nucleófilo aniónico.

### 2. II. 4. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$ (R = <sup>i</sup>Pr (**2.11**), Ph (**2.12**)) y $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**2.13**).

La reacción de los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr (**2.3**), Ph (**2.4**)) con  $\text{LiEt}_3\text{H}$  a  $-20^\circ\text{C}$  en tetrahidrofurano, y posterior extracción del crudo en benceno, permite obtener los complejos  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$  que contienen un rutenaosfaciclo de 5 eslabones en su estructura generado mediante un ataque nucleófilo del hidruro sobre el  $\text{C}_\beta$  del grupo alilo coordinado (**Esquema 2.17**).



**Esquema 2.17**

Los complejos **2.11** y **2.12** son aceites naranjas, solubles en tetrahidrofurano, acetona, metanol, benceno, éter dietílico y hexano. La conductividad molar en acetona confirma el carácter neutro de estos productos.

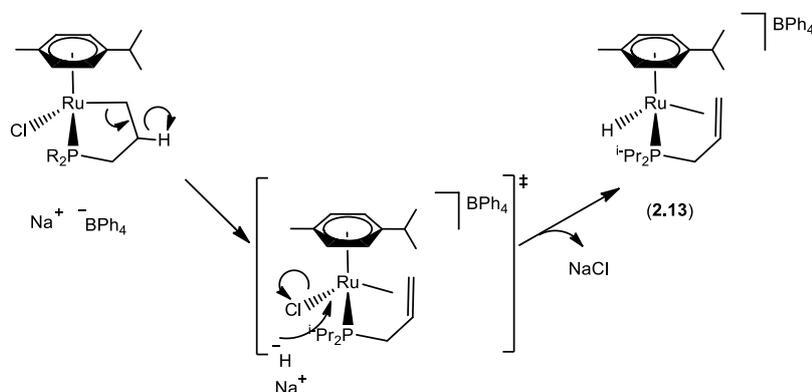
Sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran una única señal singlete a  $\delta$  83.6 (**2.11**) y 71.9 (**2.12**) ppm, en la zona esperada para este tipo de rutenafosfaciclos, como en el caso del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-(P,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]^{14b}$  ( $\delta = 71.3$  ppm).

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  destacan las señales correspondientes a los tres grupos metileno que forman parte del rutenafosfaciclo. Así, se distinguen tres grupos de multipletes en el espectro de protón, los correspondientes al grupo Ru-CH<sub>2</sub> a  $\delta$  3.32 y 2.95 (**2.11**) y 3.17 y 2.64 (**2.12**) ppm, los del grupo CH<sub>2</sub> central a  $\delta$  2.34 y 1.80 (**2.11**) y 2.31 y 1.86 (**2.12**) ppm, y los protones del grupo PCH<sub>2</sub> a  $\delta$  1.72 y 1.21 (**2.11**) y 2.31 (**2.12**) ppm.

Por su parte, las señales de estos tres carbonos aparecen en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  como dobletes a  $\delta$  27.9 ( $^1J_{\text{CP}} = 28.4$  Hz) (**2.11**) y 32.1 ( $^1J_{\text{CP}} = 33.2$  Hz) (**2.12**) ppm para el grupo PCH<sub>2</sub>, a  $\delta$  29.3 ( $^2J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz) (**2.11**) y 29.9 ( $^2J_{\text{CP}} = 12.4$  Hz) (**2.12**) ppm para el grupo CH<sub>2</sub> central, y como un multiplete a  $\delta$  25.3 (**2.11**) y 25.5 (**2.12**) ppm para el grupo Ru-CH<sub>2</sub>.

Cuando el crudo de la reacción del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.3**) con LiBET<sub>3</sub>H se extrae con diclorometano en lugar de con benceno, el producto obtenido es diferente y se aísla el complejo hidruro catiónico  $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2.13**). Un posible mecanismo para la formación de este compuesto sería la apertura del

rutenafosfaciclo formado y coordinación del hidruro al centro metálico, con desplazamiento del ligando cloruro (ver **Esquema 2.18**).



**Esquema 2.18**

El complejo **2.13** es un sólido marrón, soluble en diclorometano, acetona y metanol, parcialmente soluble en éter dietílico y hexano, e insoluble en benceno.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra una señal singlete a  $\delta$  -17.9 ppm, en la zona típica para los derivados que contienen esta alilfosfina coordinada  $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ .

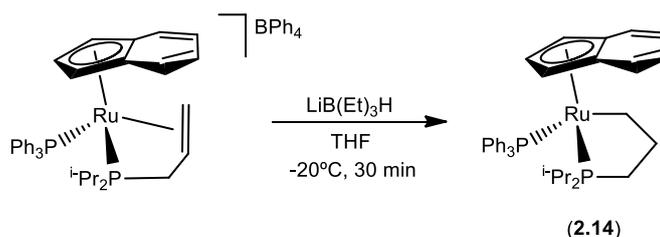
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  es representativa la señal del ligando hidruro que aparece a campos altos como un doblete a  $\delta$  -9.83 ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 27.4$  Hz).

Destacan además las señales correspondientes al doble enlace del grupo alilo en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Como es habitual para una olefina coordinada, estas señales aparecen a desplazamientos químicos más bajos que los esperados para un alqueno no coordinado. De esta forma, los protones del grupo  $=\text{CH}_2$  aparecen como multipletes a  $\delta$  2.89 y 2.45 ppm, y el grupo  $=\text{CH}$  aparece como un multiplete a  $\delta$  3.36 ppm. Los carbonos correspondientes a estos dos grupos resuenan como un doblete a  $\delta$  41.7 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 20.1$  Hz) para el grupo  $=\text{CH}$  y como un singlete a  $\delta$  39.7 ppm para el grupo  $=\text{CH}_2$  respectivamente.

La disolución del complejo **2.11** en diclorometano en presencia de  $\text{NaBPh}_4$  conduce a la formación de **2.13**, apoyando así el mecanismo propuesto para esta transformación no observada en el complejo con el ligando ADPP.

#### 2. II. 4. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (**2.14**).

Con el fin de comparar esta reactividad con el complejo análogo de indenilo, se llevó a cabo la reacción del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**) con un equivalente de  $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$  como fuente de hidruro en disolución de tetrahidrofurano. En esta reacción se genera el complejo neutro  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$  (**2.14**) que se aísla con un 50% de rendimiento (ver **Esquema 2.18**).



**Esquema 2.18**

Este compuesto es un sólido naranja, estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, acetona, hexano y éter dietílico. Su estequiometría ha sido confirmada mediante análisis de masas, y la medida de conductividad molar en acetona confirma su carácter neutro.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de este complejo aparecen dos señales doblete a  $\delta$  92.0 y 60.4 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 29.2$  Hz) correspondientes al rutenafosfaciclo y al ligando trifenilfosfina respectivamente.

Cabe destacar las señales correspondientes a los tres grupos  $\text{CH}_2$  del nuevo ligando  $\kappa^2(P,C)$  en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Así, los protones del grupo  $\text{PCH}_2$  aparecen como dos

multipletes a  $\delta$  0.74 y 1.72 ppm, los del grupo CH<sub>2</sub> central generan dos señales multiplete a  $\delta$  1.43 y 1.89 ppm, y los correspondientes al grupo Ru-CH<sub>2</sub> resuenan como dos multipletes a  $\delta$  2.05 y 2.87 ppm. Los carbonos correspondientes aparecen como dobletes a  $\delta$  27.8 ppm ( $^1J_{CP} = 22.9$  Hz) para el PCH<sub>2</sub> y a  $\delta$  31.6 ppm ( $^2J_{CP} = 14.4$  Hz) para el grupo metileno central, y como un doble doblete a  $\delta$  8.4 ppm ( $^2J_{CP} = 11.2$  Hz,  $^3J_{CP} = 5.8$  Hz) para el grupo Ru-CH<sub>2</sub>.

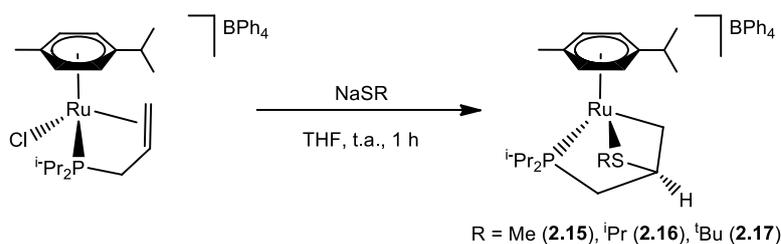
Esta misma reactividad había sido observada previamente en nuestro grupo de investigación para el complejo análogo con alildifenilfosfina [Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){ $\kappa^3$ -(P,C,C)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sup>14b</sup>, el cual reacciona también con LiEt<sub>3</sub>H en tetrahidrofurano para dar el rutenafosfaciclo correspondiente [Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){ $\kappa^2$ -(P,C)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)].

## 2. II. 5 Reactividad frente a nucleófilos aniónicos S-dadores.

En este apartado se discutirán únicamente las reacciones llevadas a cabo con el complejo **2.3**, que contiene el ligando alildiisopropilfosfina en su estructura, ya que los ensayos realizados con el complejo **2.4**, que contiene alildifenilfosfina, y distintos tiolatos no permitieron la obtención de ningún producto estable.

### 2. II. 5. A Síntesis y caracterización de los complejos [Ru{ $\kappa^3$ -(P,C,S)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(SR)CH<sub>2</sub>}( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] (R = Me (**2.15**), R = <sup>i</sup>Pr (**2.16**); R = <sup>t</sup>Bu (**2.17**)).

La reacción del complejo [RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){ $\kappa^3$ -(P,C,C)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (**2.3**) con los tiolatos de sodio NaSMe, NaS<sup>i</sup>Pr y NaS<sup>t</sup>Bu como nucleófilos S-dadores aniónicos conduce a la formación de los nuevos complejos [Ru{ $\kappa^3$ -(P,C,S)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(SR)CH<sub>2</sub>}( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] con rendimientos de entre el 42% y el 62% (**Esquema 2.19**). Estos compuestos contienen ligandos coordinados  $\kappa^3$ (P,C,S), los cuales no tienen precedentes en la bibliografía.



**Esquema 2.19**

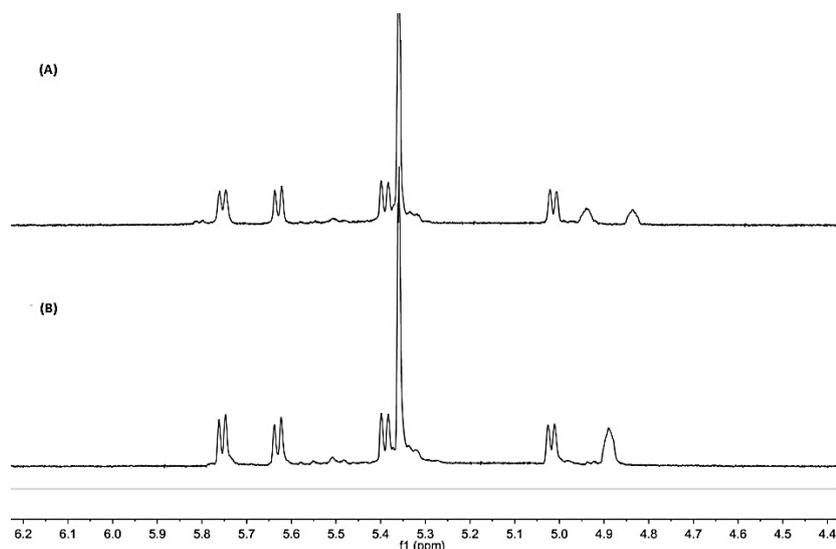
Estos compuestos son sólidos amarillos estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano.

Los análisis de masas realizados confirman la estequiometría propuesta, y las medidas de conductividad molar en acetona están de acuerdo con su naturaleza iónica, comportándose como electrolitos 1:1 ( $\Lambda_M = 100 - 104 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

También han sido caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales. Así, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra una única señal singlete a  $\delta$  75.7 (**2.15**), 76.0 (**2.16**) y 74.6 (**2.17**) ppm.

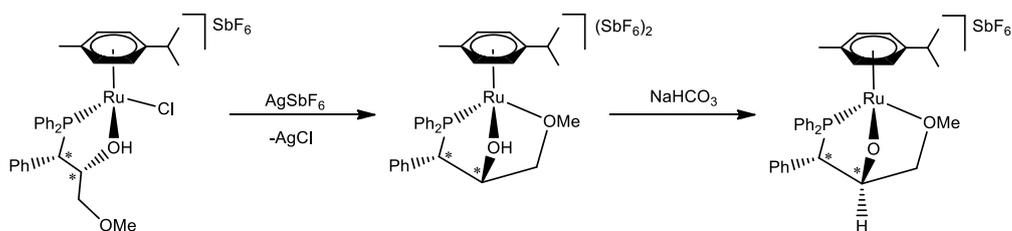
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  destaca en todos los casos la señal correspondiente al protón del ciclo RS-CH, el cual aparece como un doblete ancho con una constante de acoplamiento con el fósforo elevada:  $\delta$  4.88 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 42.8 \text{ Hz}$ ) para **2.15**,  $\delta$  4.81 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 43.2 \text{ Hz}$ ) para **2.16**,  $\delta$  4.84 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 46.8 \text{ Hz}$ ) para **2.17**. Estos valores, inusualmente altos para el acoplamiento de este protón con el fósforo a tres enlaces, pueden explicarse por la existencia de hasta tres rutas distintas que favorecen este acoplamiento además de la tensión del anillo formado<sup>37</sup>. No obstante, se han llevado a cabo experimentos de RMN de  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  sobre el compuesto **2.18** para confirmar esta hipótesis (ver **Figura 2.12**). Como se puede observar, los dos picos del doblete a  $\delta$  4.83 y 4.93 ppm colapsan en una única señal a  $\delta$  4.88 ppm cuando se registra el espectro desacoplado de fósforo.

<sup>37</sup> Kühn, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, **2009**.



**Figura 2.12:** Comparación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (A) y  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  (desacoplado de fósforo, B) para el compuesto **2.15**

Recientemente se ha descrito un ligando tridentado  $\kappa^3(P,O,O)$  en el complejo semisandwich  $[\text{Ru}\{\kappa^3-(P,O,O)\text{-Ph}_2\text{PCHPhCHOCH}_2\text{OMe}\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{SbF}_6]^{38}$  (Ver **Esquema 2.20**) donde el protón del ciclo O-CH aparece a  $\delta$  4.15 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 35.5$  Hz).



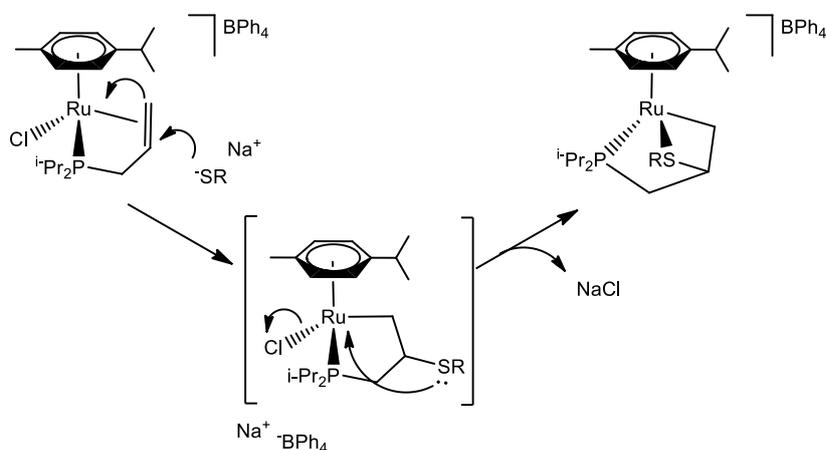
**Esquema 2.20**

<sup>38</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Pardo, P.; Rodríguez, R.; Jahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 616.

Para los tres compuestos **2.15** – **2.17**, el resto de protones en el ciclo aparecen en un rango de  $\delta$  entre 0.89 y 2.21 ppm.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  los tres carbonos del ciclo resuenan como dobletes. Así, el grupo Ru-CH<sub>2</sub> aparece a  $\delta$  3.0 ( $^2J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz), 5.2 ( $^2J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz) y 5.7 ( $^2J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz) ppm para los compuestos **2.15**, **2.16** y **2.17** respectivamente. De la misma forma, el grupo P-CH<sub>2</sub> aparece a  $\delta$  23.6 ( $^1J_{\text{CP}} = 27.3$  Hz), 23.5 ( $^1J_{\text{CP}} = 29.2$  Hz) y 24.9 ( $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz) ppm respectivamente, mientras que el carbono SCH aparece a  $\delta$  67.2 ( $^2J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz), 63.9 ( $^2J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz) y 64.7 ( $^2J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz) ppm para estos complejos.

Los compuestos formados resultan de un ataque formal del azufre a ambos centros electrófilos de la molécula, el rutenio y la olefina. Un mecanismo plausible para esta reacción es el ataque nucleófilo del tiolato sobre el C <sub>$\beta$</sub>  del grupo alilo coordinado, generando un complejo neutro  $\kappa^2(\text{P,C})$  análogo a los descritos en el apartado anterior con el ataque de hidruro. La existencia de un par de electrones libres en el átomo de azufre permite el ataque nucleófilo sobre el átomo de rutenio y desplazamiento del ligando cloruro (ver **Esquema 2.21**).

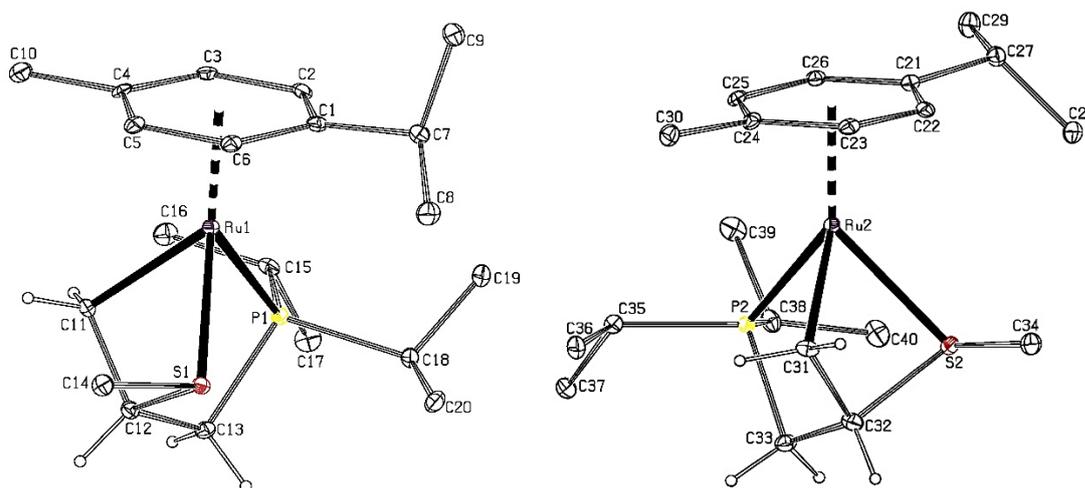


**Esquema 2.21**

- Determinación estructural del complejo  $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SMe})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$  (**2.15**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo  $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SMe})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$  (**2.15**) en diclorometano, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida se representa en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 2.13**. Los datos más representativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 2.5**, mientras que los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y las características del cristal se encuentran en la **Tabla A.9** del **Apéndice I**.



**Figura 2.13:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SMe})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$  (**2.15**). Los átomos de hidrógeno, excepto los del rutenafosfacilco, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

La unidad asimétrica del cristal consiste en dos rotámeros de un mismo diastereoisómero, confirmando que esta reacción es diastereoselectiva. En la figura se muestran los rotámeros del diastereoisómero con configuración absoluta *S* para el rutenio y *R* para el carbono estereogénico

(SCH). Sin embargo, puesto que el cristal pertenece a un grupo espacial centrosimétrico ( $\bar{P}1$ ), el enantiómero ( $R_{Ru}$ ,  $S_C$ ) está presente en igual proporción, como mezcla racémica.

Dada la similitud de las estructuras de ambos rotámeros, los cuales difieren en la orientación del ligando *p*-cimeno, en el resto de datos cristalográficos se discutirá únicamente uno de los dos rotámeros.

La molécula presenta una geometría de octaedro distorsionado en una disposición de “banqueta de piano de tres patas”, como indican los ángulos entre sus ligandos. El átomo central de rutenio se enlaza en modo  $\eta^6$  al anillo de *p*-cimeno, y a los átomos de fósforo, carbono y azufre del nuevo ligando tridentado.

Las distancias de enlace Ru(1)-C(11) de 2.147(4) Å y Ru(1)-S(1) de 2.370(1) Å son coherentes con la existencia de enlaces sencillos Ru-C y Ru-S respectivamente. Del mismo modo, la distancia S(1)-C(12) de 1.845(4) Å, es típica de un enlaces sencillos S-C tal como indican la distancia S(1)-C(14) de 1.808(4) Å. Los ángulos de enlace en torno a los átomos de carbono que forman el ciclo, alrededor de 109°, demuestran el carácter de hibridación  $sp^3$  que presentan dichos átomos.

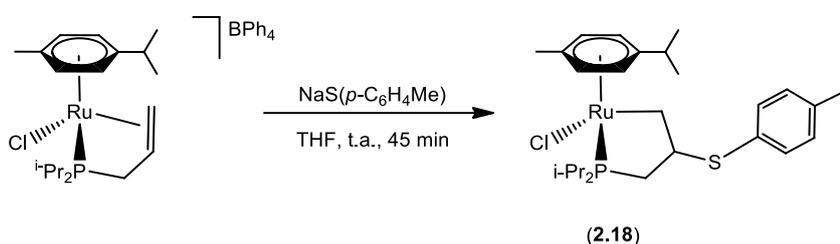
**Tabla 2.5.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2.15**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-S(1)	2.370(1)	CT01-Ru(1)-S(1)	136.03(3)
Ru(1)-P(1)	2.326(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	136.34(3)
Ru(1)-C(11)	2.147(4)	CT01-Ru(1)-C(11)	130.75(11)
Ru(1)-CT01*	1.736(1)	P(1)-Ru(1)-S(1)	81.34(4)
S(1)-C(12)	1.845(4)	Ru(1)-S(1)-C(12)	81.68(13)
S(1)-C(14)	1.808(4)	Ru(1)-S(1)-C(14)	108.12(15)
		C(12)-S(1)-C(14)	100.50(20)
		C(11)-C(12)-C(13)	109.50(30)

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

**2. II. 5. B Síntesis y caracterización del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (2.18).**

Cuando el complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (2.3) se hace reaccionar con *p*-toluenolato de sodio ( $\text{NaS-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ) en disolución de tetrahidrofurano, el producto final es el complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  con el ligando cíclico coordinado  $\kappa^2(P,C)$ . Este complejo **2.18** se aísla con un rendimiento del 65% (Esquema 2.22).



**Esquema 2.22**

Este compuesto se obtiene como un sólido marrón estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, acetona, diclorometano, benceno, éter dietílico, y hexano.

Las medidas de conductividad y los espectros de RMN registrados están de acuerdo con la estructura propuesta.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se ve un singlete a  $\delta$  70.2 ppm.

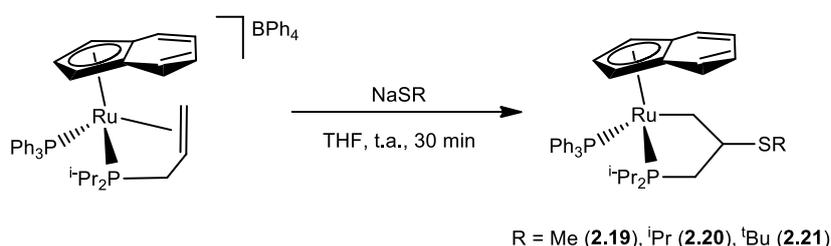
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , el grupo  $\text{PCH}_2$  se ve como dos multipletes a  $\delta$  1.45 y 2.09 ppm, el grupo  $\text{Ru-CH}_2$  resuena como dos multipletes a  $\delta$  2.20 y 3.43 ppm, y la señal del protón del grupo  $\text{SCH}$  aparece como otro multiplete a  $\delta$  2.96 ppm. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra un doblete a  $\delta$  34.1 ppm ( $^1J_{\text{CP}} = 22.4$  Hz) para el grupo  $\text{PCH}_2$ , un doblete a  $\delta$  28.4 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz) para el grupo  $\text{Ru-CH}_2$ , y un doblete a  $\delta$  53.5 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 22.5$  Hz) para el carbono central  $\text{SCH}$ .

En este caso sólo se produce el ataque sobre la olefina sin observarse, en ninguna de las condiciones experimentadas, la coordinación del azufre al rutenio. La obtención del complejo **2.18**

apoya el mecanismo propuesto para la formación de los derivados anteriores **2.15** – **2.17**. Probablemente, en este caso, la conjugación del par electrónico con el anillo aromático hace del azufre un nucleófilo más pobre para el ataque al centro metálico; además el mayor impedimento estérico del grupo *p*-tolilo también podría contribuir a que no se produzca el segundo paso de reacción que sí se observa con los sustituyentes alifáticos.

### 2. II. 5. C Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-(P,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH(SR)CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (R = Me (**2.19**), R = <sup>i</sup>Pr (**2.20**); R = <sup>t</sup>Bu (**2.21**)).

La reacción entre el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**) con tiolatos alifáticos como nucleófilos aniónicos S-dadores en disolución de tetrahidrofurano, da como resultado los compuestos neutros de fórmula  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-(P,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH(SR)CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ . Estos productos contienen los ligandos bidentados coordinados  $\kappa^2\text{(P,C)}$  y se aíslan con rendimientos entre el 72% y el 77% (Esquema 2.23).



Esquema 2.23

Estos compuestos son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, acetona, diclorometano, benceno, éter dietílico, y hexano.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparecen los dos dobletes esperados para estos complejos. A  $\delta$  75.2 y 60.8 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.5$  Hz) para **2.19**,  $\delta$  77.3 y 60.3 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.9$  Hz) para **2.20**, y  $\delta$  76.1 y 60.1 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.4$  Hz) para **2.21**; correspondientes a los átomos de fósforo del rutenafosfaciclo y de la trifenilfosfina respectivamente.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , las señales correspondientes al ciclo aparecen todas dentro del rango  $\delta$  1.14 – 3.12 ppm. Por su parte en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  las señales del ciclo se ven como un multiplete a  $\delta$  13.1 (**2.19**), 14.4 (**2.20**) y 17.6 (**2.21**) ppm para el grupo Ru-CH<sub>2</sub>, como un doblete a  $\delta$  52.3 ( $^2J_{\text{CP}} = 23.2$  Hz) (**2.19**), 49.6 ( $^2J_{\text{CP}} = 23.2$  Hz) (**2.20**) y 49.2 ( $^2J_{\text{CP}} = 23.5$  Hz) (**2.21**) ppm para el CHS central, y como un doblete a  $\delta$  34.5 ( $^1J_{\text{CP}} = 21.2$  Hz) (**2.19**), 35.1 ( $^1J_{\text{CP}} = 19.5$  Hz) (**2.20**) y 36.3 ( $^1J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz) (**2.21**) ppm para el grupo PCH<sub>2</sub>.

Todos los intentos realizados para tratar de promover el ataque nucleofílico intramolecular del azufre sobre el centro metálico fueron insatisfactorios, imposibilitando la obtención de complejos análogos a **2.15** – **2.17** con el ligando *p*-cimeno. Así, cuando los compuestos **2.19** – **2.21** se someten a reflujo de tetrahidrofurano, la reacción revierte y en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan las señales correspondientes al catión  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]^+$ . Por su parte, la reacción de **2.9** con *p*-toluololato de sodio no tiene lugar.

## **2. III Parte Experimental**



## 2. III Parte Experimental

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa. La fosfina  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)$ <sup>39</sup> fue sintetizada siguiendo el método descrito en la bibliografía, y la fosfina  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)$  fue sintetizada de forma análoga<sup>17</sup>.

Por su parte, los compuestos  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ <sup>40</sup> y  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>41</sup> fueron sintetizados también siguiendo los métodos encontrados en la bibliografía señalada.

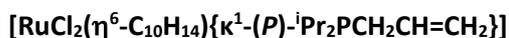
### 2. III. 1 Alilfosfinas coordinadas $\kappa^1(P)$ . Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ${}^i\text{Pr}$ (2.1); R = Ph (2.2)).

Sobre una disolución del complejo dímero  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]_2$  (1 mmol, 0.61 g) en diclorometano (15 ml) se añaden 2 equivalentes de alildiisopropilfosfina o alildifenilfosfina [2 mmol, 300  $\mu\text{l}$  ADIP (2.1), 436  $\mu\text{l}$  ADPP (2.2)]. La disolución roja se agita durante 15 minutos, tras los cuales se elimina el disolvente a presión reducida. La adición de éter dietílico (30 ml) sobre el aceite obtenido, da lugar a la precipitación de un sólido naranja. Se decantan los disolvente, se lava el sólido con éter dietílico (2 x 15 ml) y se seca a vacío.

<sup>39</sup> Clark, P. W.; Curtis, J. L. S.; Garrou, P. E.; Hartwell, G. E. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714.

<sup>40</sup> Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorganic Syntheses* **1982**, *21*, 74.

<sup>41</sup> Oro, L. A.; Ciriano, M. A.; Campo, M. J. *Organometallic Chem.* **1985**, *289*, 117.



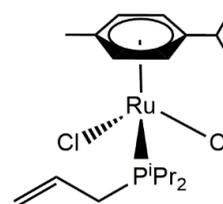
**(2.1)**

**Fórmula molecular:** C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>PRu

**Peso molecular:** 464.07 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 93%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>PRu: C (49.14), H (7.16)

Encontrado: C (49.03), H (7.15)

**IR (KBr):** 1630 (m, C=C) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 1 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 33.6 (s) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 1.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.10 (s, 3H, Me), 2.58 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.82 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 3.37 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>), 5.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.2 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.4 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.62 (sa, 4H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.83 (m, 1H, =CH) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 18.1 (s, Me), 18.7 y 19.3 (2s, Me<sub>2</sub>CHP), 22.4 (s, CHMe<sub>2</sub>), 24.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.3 Hz, PCH<sub>2</sub>), 27.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.5 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 30.7 (s, CHMe<sub>2</sub>), 83.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.8 Hz, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 88.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 94.1 y 108.3 (2s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0 Hz, =CH<sub>2</sub>), 132.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, =CH) ppm.

**[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){κ<sup>1</sup>-(P)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}]**

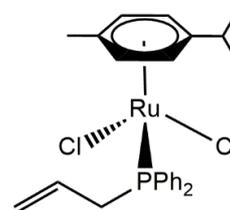
**(2.2)**

**Fórmula molecular:** C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>PRu

**Peso molecular:** 532.45 g/mol

**Color:** naranja

**Rendimiento:** 95%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>PRu · ½ Et<sub>2</sub>O: C (56.94), H (6.02)

Encontrado: C (56.72), H (5.78)

**E/M (ESI):** m/z 1028 ([2M - Cl]<sup>+</sup>, 51%), 497 ([M - Cl]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1629 (m, C=C) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 4 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

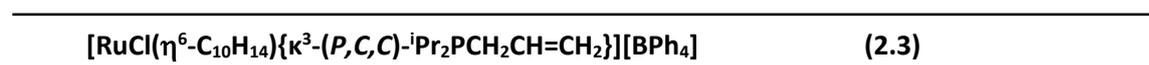
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 24.6 (s) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 0.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.88 (s, 3H, Me), 2.50 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 3.37 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>), 4.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.8 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.6 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.13 y 5.30 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.37 (m, 1H, =CH), 7.47 (m, 6H, Ph), 7.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4H, Ph) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 17.3 (s, Me), 21.3 (s, CHMe<sub>2</sub>), 28.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 26.7 Hz, PCH<sub>2</sub>), 30.0 (s, CHMe<sub>2</sub>), 85.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.8 Hz, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 90.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.9 Hz, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 94.0 y 108.0 (2s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 119.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.3 Hz, =CH<sub>2</sub>), 128.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.5 Hz, Ph), 129.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, =CH), 130.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.8 Hz, Ph), 132.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42.7 Hz, Ph), 133.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.4 Hz, Ph) ppm.

**2. III. 2 Alilfosfinas coordinadas  $\kappa^3(P,C,C)$ . Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr (2.3); R = Ph (2.4)).**

Una disolución del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  [1 mmol, 464 mg (R = <sup>i</sup>Pr), 532 mg (R = Ph)] y  $\text{NaBPh}_4$  (3 mmol, 1.02g) en MeOH (20 ml) se agita a temperatura ambiente durante 2,5 h (2.3) o 16 h (2.4). Durante este tiempo aparece un precipitado amarillo en el medio de reacción. Se decantan los disolventes y el residuo sólido se seca a vacío. A continuación, se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselghur, recogiendo la disolución amarilla sobre hexano (100 ml) en agitación. El precipitado amarillo formado se aísla por decantación de los disolventes y se seca a vacío.

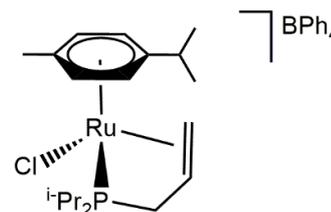


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{BClPRu}$

**Peso molecular:** 748.16 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 83%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{BClPRu}$ : C (69.03), H (7.14)

Encontrado: C (69.15), H (7.27)

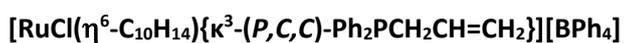
**IR (KBr):** 1477 (m, C=C), 737 y 707 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 134  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = -48.5$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 1.13 - 1.30$  (m, 12H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $1.31 - 1.43$  (m, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ),  $1.54$  (s, 3H, Me),  $2.23$  (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ),  $2.40$  (m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ),  $3.10$  (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ),  $3.58$  (m, 1H, =CH),  $3.95$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>),  $4.34$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>),  $5.12$ ,  $5.40$ ,  $5.49$  y  $5.68$  (4d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $6.92$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.05$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.42$  (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 17.6$  (s, Me),  $18.3$ ,  $18.7$ ,  $19.1$  y  $19.5$  (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $21.6 - 22.3$  (m,  $\text{CHMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $25.5$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 31.4$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ),  $28.0$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.1$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $30.8$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $65.5$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.9$  Hz, =CH),  $72.0$  (s, =CH<sub>2</sub>),  $89.6$ ,  $90.9$ ,  $92.2$ ,  $95.3$ ,  $101.7$  y  $115.3$  (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $122.0$ ,  $125.7$ ,  $136.3$  (3s,  $\text{BPh}_4$ ),  $164.6$  (c,  $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 48.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.



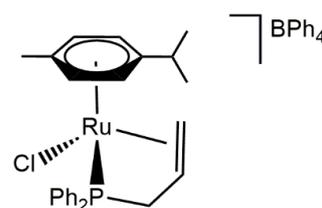
**(2.4)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{BClPRu}$

**Peso molecular:** 816.22 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 73%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{BClPRu} \cdot \frac{1}{2} (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ : C (71.76), H (6.20)

Encontrado: C (71.87), H (6.26)

**IR (KBr):** 1478 (m, C=C), 737 y 707 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):**  $109 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

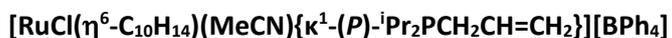
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = -63.4$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 1.24 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.37 (s, 3H, Me), 2.39 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.05 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.98 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 4.24 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.6 Hz, 1H, = $\text{CH}_2$ ), 4.50 (m, 1H, =CH), 4.68 (dd,  $^2J_{\text{HP}} \sim ^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 1H, = $\text{CH}_2$ ), 4.97 y 5.76 (2d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.2 Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.52 y 5.84 (2d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.91 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.05 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.32 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.49 – 7.66 (m, 10H, Ph) ppm.

## 2. III. 3 Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores.

### 2. III. 3. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = $i\text{Pr}$ (2.5); R = Ph (2.6)).

El complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R =  $i\text{Pr}$ , Ph) se disuelve en el mínimo volumen de acetonitrilo y se añade éter dietílico (2 ml) y hexano (15 ml), precipitando un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y el sólido se seca al aire, ya que secar a vacío supone la formación del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R =  $i\text{Pr}$ , Ph).



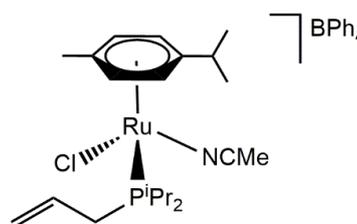
**(2.5)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{BCINPRu}$

**Peso molecular:** 789.24 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 62%



**IR (KBr):** 2287 (d,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1579 (m,  $\text{C}=\text{C}$ ), 734 y 706 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetonitrilo):**  $142 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 41.6$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 1.23 - 1.36$  (m, 18H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.08 (s, 3H, Me), 2.17 (s, 3H, MeCN), 2.55 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.67 (m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.99 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 5.20 (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.89 - 5.98 (m, 4H,  $=\text{CH}$ ,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.87 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.02 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.30 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 0.8$  (s, MeCN), 17.4 (s, Me), 17.5, 17.7, 18.0 y 18.1 (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 21.3 y 21.9 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 25.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.4$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 27.1 y 27.3 (2d,  $^1J_{\text{CP}} = 24.1$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 31.1 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 86.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 87.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.2$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 88.1, 91.9, 100.0 y 110.3 (4s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 119.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 121.8, 125.6 y 135.7 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 128.6 (s, MeCN), 131.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz,  $=\text{CH}$ ), 163.9 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 49.1$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

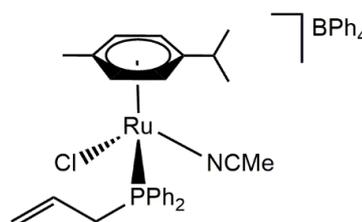


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{BClNPRu}$

**Peso molecular:** 857.27 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 75%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{BClNPRu}$ : C (71.45), H (6.11), N (1.63)

Encontrado: C (71.69), H (6.23), N (1.55)

**E/M (ESI):** m/z 497 ( $[\text{M} - \text{MeCN}]^+$ , 32%), 463 ( $[\text{M} - \text{MeCN} - \text{Cl}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 2362 (d,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1579 (m,  $\text{C}=\text{C}$ ), 737 y 707 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetonitrilo):** 126  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

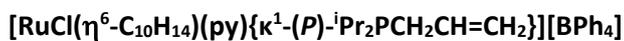
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20°C):**  $\delta = 27.6$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20°C):**  $\delta = 0.92$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.88 (s, 3H, Me), 2.14 (s, 3H, MeCN), 2.30 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.17 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.36 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 4.79 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 16.8$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.42 (m, 1H,  $=\text{CH}$ ), 5.35 y 5.51 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 6.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.27 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.54 (m, 4H, Ph), 7.59, 7.69 y 7.75 (3m, 2H cada uno, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20°C):**  $\delta = 1.4$  (s, MeCN), 18.0 (s, Me), 21.7 y 21.8 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 31.4 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 32.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 27.3$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 89.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 90.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.2$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 91.3, 95.2, 100.4 y 111.6 (4s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 121.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 122.7, 126.6 y 136.7 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 129.3 (s, MeCN), 129.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz, Ph), 129.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, Ph), 130.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz,  $=\text{CH}$ ), 130.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 48.6$  Hz, Ph), 131.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 45.9$  Hz, Ph), 132.4 (s, Ph), 134.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.7$  Hz, Ph), 134.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz, Ph), 164.8 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 45.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

### 2. III. 3. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = $i\text{Pr}$ (2.7); R = Ph (2.8)).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  [0.05 mmol, 38 mg (R =  $i\text{Pr}$ ), 41 mg (R = Ph)] en THF (5 ml) se añade un equivalente de piridina (0.05 ml, 4  $\mu\text{l}$ ). La mezcla se agita a temperatura ambiente (2.7) o a reflujo (2.8) durante 5 minutos. La adición de hexano (50 ml) conduce a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (3 x 10 ml) y se seca a vacío.



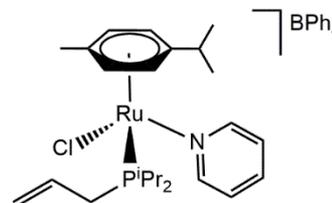
(2.7)

**Fórmula molecular:** C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>BClNPRu

**Peso molecular:** 827.29 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 60%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>BClNPRu: C (69.69), H (7.07), N (1.31)

Encontrado: C (69.74), H (6.85), N (1.64)

**E/M (ESI):** m/z 425 ([M - py]<sup>+</sup>, 100%), 395 ([M - py - Cl]<sup>+</sup>, 62%)

**IR (KBr):** 1601 (m, C=C), 733 y 703 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 139 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 32.0 (s) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.07 – 1.33 (m, 18H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3H, Me), 2.33 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.50 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 2.65 (m, 3H, Me<sub>2</sub>CHP, PCH<sub>2</sub>), 5.13 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 5.30, 5.39, 5.65 y 5.76 (4d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.55 (m, 1H, =CH), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.36 (m, 10H, BPh<sub>4</sub>, py), 7.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, py), 8.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, 2H, py) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 18.1 (s, Me), 18.2, 18.3, 18.9 y 19.2 (4s, Me<sub>2</sub>CHP), 21.6 y 22.4 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 26.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 24.1 Hz, PCH<sub>2</sub>), 26.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21.1 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 27.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.1 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 30.7 (s, CHMe<sub>2</sub>), 83.0, 85.7, 90.0, 90.2, 97.5 y 113.9 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 120.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.1

Hz, =CH<sub>2</sub>), 122.0, 125.9 y 135.8 (3s, BPh<sub>4</sub>), 129.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, =CH), 126.3, 139.7 y 156.2 (3s, py), 163.9 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>13</sup>B</sub> = 49.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

---

**[RuCl(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)(py){κ<sup>1</sup>-(P)-iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>]**

---

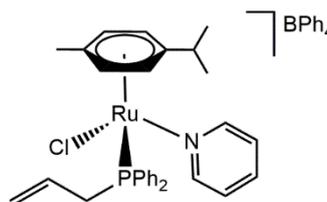
**(2.8)**

**Fórmula molecular:** C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>BCINPRu

**Peso molecular:** 895.32 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 72%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>BCINPRu: C (72.44), H (6.08), N (1.56)

Encontrado: C (72.59), H (6.08), N (1.54)

**E/M (ESI):** m/z 577 ([M - py]<sup>+</sup>, 100%), 461 ([M - py - Cl]<sup>+</sup>, 20%)

**IR (KBr):** 1602 (m, C=C), 733 y 703 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 133 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 25.7 (s) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.04 y 1.11 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H cada uno, CHMe<sub>2</sub>), 1.60 (s, 3H, Me), 2.28 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.92 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 3.18 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 4.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.8 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.0 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.24 – 5.36 (m, 4H, =CH, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, py), 7.33 – 7.80 (m, 19H, BPh<sub>4</sub>, py, Ph), 8.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2H, py) ppm.

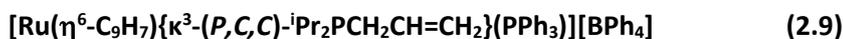
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 17.2 (s, Me), 21.4 y 21.8 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 30.6 (s, CHMe<sub>2</sub>), 30.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 27.2 Hz, PCH<sub>2</sub>), 86.3, 88.3, 90.4, 91.1, 99.9 y 113.0 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 120.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz,

=CH<sub>2</sub>), 121.7, 125.6 y 135.9 (3s, BPh<sub>4</sub>), 128.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, =CH), 127.0 – 132.0 (Ph), 126.0, 139.4 y 155.8 (3s, py), 164.1 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 50.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

## 2. III. 4 Síntesis y caracterización de complejos con el ligando auxiliar indenilo.

### 2. III. 4. A Síntesis y caracterización del complejo [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){κ<sup>3</sup>-(P,C,C)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)][BPh<sub>4</sub>] (2.9).

Una disolución del complejo [RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.5 mmol, 388 mg), alildiisopropilfosfina (1.5 mmol, 224 μl) y NaBPh<sub>4</sub> (1.5 mmol, 513 mg) en THF (50 ml) se calienta a temperatura de reflujo durante 30 minutos. Durante este tiempo, la disolución roja inicial pasa a ser amarilla. Se elimina el disolvente a presión reducida, se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselghur. La disolución amarilla recogida se concentra y se añade hexano (30 ml) dando lugar a un precipitado amarillo. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (2 x 20 ml) y se seca a vacío.

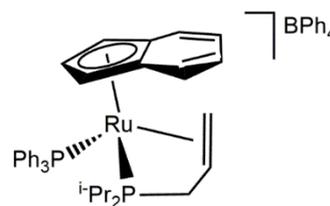


**Fórmula molecular:** C<sub>60</sub>H<sub>61</sub>BP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 956.33 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 85%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>60</sub>H<sub>61</sub>BP<sub>2</sub>Ru: C (75.38), H (6.43)

Encontrado: C (75.48), H (6.66)

**E/M (ESI):** m/z 637 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1479 (m, C=C), 732 y 703 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):**  $134 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 51.7$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 32.3$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $-51.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 32.3$  Hz, ADIP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 0.75$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.10 (m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.30 (m, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.78 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 15.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.86 – 1.95 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 2.78 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.87 (m, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 3.15 (m, 1H,  $=\text{CH}$ ), 3.41 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 4.97, 5.41 y 5.82 (3s, 1H cada uno, H-1,2,3), 6.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{Ind}_6$ ), 6.92 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.07 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.48 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 6.90 – 7.57 (m, 18H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 17.7$  – 20.2 (m,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 18.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 7.5$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 29.2 (sa,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 31.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.6$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 46.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 19.2$  Hz,  $=\text{CH}$ ), 52.3 (sa,  $=\text{CH}_2$ ), 73.9, 79.3 y 85.8 (3s, C-1,2,3), 103.9 y 105.4 (2s, C-3a,7a), 121.7, 125.7, 135.8 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 121.6 – 133.8 ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ind}_6$ ), 164.1 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 49.0$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

#### 2. III. 4. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (2.10).

La disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  en acetonitrilo conduce de forma inmediata a la formación del producto  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ . Este complejo se caracterizó espectroscópicamente en disolución de acetonitrilo, ya que los intentos de aislarlo, dieron lugar a la formación del complejo precursor  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ .

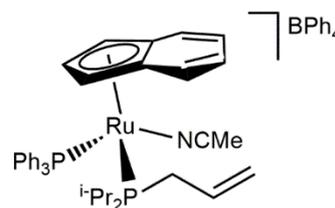


(2.10)

**Fórmula molecular:** C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>BNP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 997.37 g/mol

**Color:** amarillo



**Conductividad (acetonitrilo):** 134  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C):**  $\delta$  = 50.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 30.3 Hz, PPh<sub>3</sub>), 47.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 30.3 Hz, ADIP) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C):**  $\delta$  = 1.12 – 1.30 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.68 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.83 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.12 (s, 3H, MeCN), 2.39 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 4.05 (s, 1H, H-2), 4.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.8 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.4 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.33 y 5.38 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 5.67 (m, 1H, =CH), 6.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.30 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>), 6.84 – 7.60 (m, 18H, PPh<sub>3</sub>, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C):**  $\delta$  = 2.0 (s, MeCN), 17.9 – 18.8 (m, Me<sub>2</sub>CHP), 28.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 17.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 29.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 24.3 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 29.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 24.2 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 64.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, C-1,3), 65.9 (s, C-1,3), 88.4 (s, C-2), 108.3 y 110.1 (2s, C-3a,7a), 117.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.8 Hz, =CH<sub>2</sub>), 121.8, 125.6, 135.8 (3s, BPh<sub>4</sub>), 123.8 – 135.0 (=CH, MeCN, PPh<sub>3</sub>, Ind<sub>6</sub>), 163.8 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 48.8 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

## 2. III. 5 Reactividad frente al hidruro como nucleófilo aniónico.

### 2. III. 5. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}]$ (R = $i\text{Pr}$ (2.11), Ph (2.12)) y $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2.13).

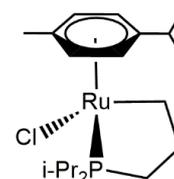
Sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  [0.1 mmol, 76 mg (R =  $i\text{Pr}$ ); 82 mg (R = Ph)] en tetrahidrofurano (15 ml) a  $-20^\circ\text{C}$  se añade  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  (0.1 mmol, 100  $\mu\text{l}$ ) y se agita durante 30 minutos a esa temperatura, tras lo cual se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se extrae con benceno (2.11 y 2.12) o con diclorometano (2.13), se filtra a través de una cánula y se lleva a sequedad hasta obtener un aceite naranja (2.11 y 2.12) o un sólido marrón (2.13).

$[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}]$	(2.11)
---	--------

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{ClPRu}$

**Peso molecular:** 430.11 g/mol

**Color:** naranja



**Conductividad (acetona):**  $11 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 83.6$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 0.92$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 0.97 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.21 (m, 10H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 1.59 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 15.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.72 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 1.80 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (s, 3H, Me), 2.34 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.81 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.95 (m, 1H,  $\text{Ru-CH}_2$ ), 3.32 (m, 1H,  $\text{Ru-CH}_2$ ), 4.35, 4.67, 5.25 y 5.45 (4d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta$  = 17.4 (s, Me), 18.5, 19.1, 19.2 y 20.6 (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 22.2 y 22.8 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 24.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 21.6 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 25.3 (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 27.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 28.4 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 28.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 20.6 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 29.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.4 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 30.3 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 82.2, 83.8, 86.2, 91.1, 93.5 y 110.0 (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

---

**[RuCl $\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}]$**

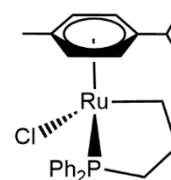
---

**(2.12)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClPRu}$

**Peso molecular:** 498.08 g/mol

**Color:** naranja

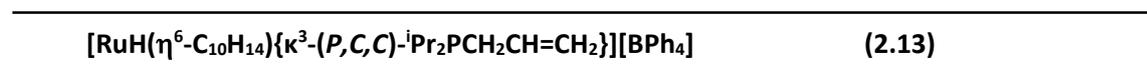


**Conductividad (acetona):**  $12 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 71.9 (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 1.12 y 1.22 (2d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 3H cada uno,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.86 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.96 (s, 3H, Me), 2.31 (m, 3H,  $\text{PCH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (m, 2H, Ru- $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.17 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 4.22, 4.68, 5.19 y 5.26 (4d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 7.17 – 7.92 (m, 10H, Ph) ppm.

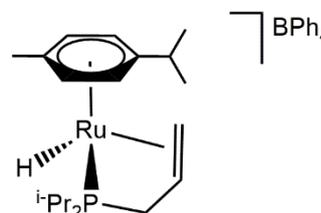
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 17.4 (s, Me), 21.8 y 22.8 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 25.5 (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 29.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 12.4 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 30.6 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 32.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 33.2 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 85.0, 85.9, 87.6, 90.1, 98.1 y 110.9 (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 127.7 – 134.7 (Ph) ppm.



**Fórmula molecular:** C<sub>43</sub>H<sub>54</sub>BPRu

**Peso molecular:** 713.74 g/mol

**Color:** marrón



**Conductividad (acetona):** 114 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = -17.9 (s) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = -9.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 27.4 Hz, Ru-H), 0.88 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 14.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 0.93 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.26 – 1.42 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 1.81 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.09 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 2.19 (s, 3H, Me), 2.32 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.45 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.62 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 2.89 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.36 (m, 1H, =CH), 5.24, 5.56, 6.00 y 6.17 (4d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.39 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 17.5, 17.7, 17.9, 18.1 y 19.2 (5s, Me<sub>2</sub>CHP, Me), 23.4, 23.6 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 23.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.1 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 25.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 29.2 Hz, PCH<sub>2</sub>), 26.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.1 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 32.4 (s, CHMe<sub>2</sub>), 39.7 (s, =CH<sub>2</sub>), 41.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.1 Hz, =CH), 87.9, 91.1, 94.7, 95.7, 111.8 y 123.0 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.8, 125.7, 135.9 (3s, BPh<sub>4</sub>), 164.0 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>13</sup>B</sub> = 49.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

### 2. III. 5. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (2.14).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (0.05 mmol, 48 mg) en THF (10ml) se añade LiEt<sub>3</sub>H (0.075 mmol, 75 μl). La disolución se agita a

-20°C durante 30 minutos. Durante este tiempo la disolución pasa de color amarillo a naranja. Una vez completada la reacción se evaporan los disolventes a presión reducida, se extrae con hexano y se filtra con cánula. Se lleva de nuevo a sequedad dando lugar a un sólido naranja.



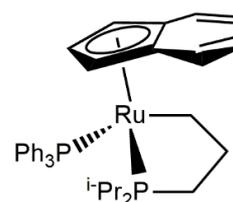
(2.14)

**Fórmula molecular:** C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>P<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 637.74 g/mol

**Color:** Naranja

**Rendimiento:** 50%



**E/M (ESI):** m/z 638 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**Conductividad (acetona):** 12 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 92.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 29.2 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 60.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 29.2 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 0.74 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 0.85 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.43 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP, PCH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.05 (m, 1H, RuCH<sub>2</sub>), 2.32 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.87 (m, 1H, RuCH<sub>2</sub>), 4.74 y 5.04 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 5.22 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H-2), 6.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.89 – 7.39 (m, 18H, Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):** δ = 8.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.8 Hz, RuCH<sub>2</sub>), 18.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 18.5, 20.4 y 21.4 (3s, Me<sub>2</sub>CHP), 27.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.9 Hz, PCH<sub>2</sub>), 29.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 18.6 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 31.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 33.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 18.6 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 70.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4 Hz, C-

1,3), 72.4 (d,  $^2J_{CP} = 8.1$  Hz, C-1,3), 93.8 (s, C-2), 106.2 y 108.6 (2s, C-3a,7a), 121.9 – 139.7 (Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

## 2. III. 6 Reactividad frente a nucleófilos aniónicos S-dadores.

### 2. III. 6. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ru}\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (2.15), R = <sup>i</sup>Pr (2.16); R = <sup>t</sup>Bu (2.17)).

Sobre una disolución del NaSR correspondiente<sup>42</sup> (0.12 mmol) en tetrahidrofurano (10 ml) se añade el complejo  $[\text{RuCl}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (0.06 mmol, 48 mg) y se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Una vez completada la reacción se evaporan los disolventes a presión reducida, se extrae con diclorometano y se filtra sobre Kieselguhr. La disolución amarilla recogida se concentra y sobre ella se añade hexano (20 ml) para obtener un precipitado amarillo. El sólido se aísla, se lava con hexano (2 x 15 ml) y se seca a vacío.



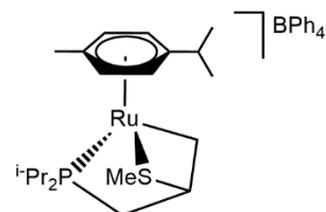
(2.15)

**Fórmula molecular:** C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>BPRuS

**Peso molecular:** 759.84 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 62%



**E/M (ESI):** m/z 441 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 736 y 705 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

---

<sup>42</sup> Se emplea NaSMe comercial (0.12 mmol, 8.4 mg), mientras que NaS<sup>i</sup>Pr y NaS<sup>t</sup>Bu se obtienen por reacción del tiol comercial correspondiente y NaOH.

**Conductividad (acetona):**  $104 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 75.7$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 1.18 - 1.30$  (m, 19H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ , Ru- $\text{CH}_2$ ), 1.88 – 1.92 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 2.13 (s, 3H, Me), 2.21 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 2.29 (s, 3H, SMe), 2.31 – 2.41 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 2.62 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.88 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 42.8$  Hz, CHS), 5.00 y 5.75 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.38 y 5.62 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.92 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.07 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.36 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 3.0$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz, Ru- $\text{CH}_2$ ), 18.6 – 18.8 (m,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 18.8 (s, Me), 21.7 (s, SMe), 22.2 y 24.1 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 23.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 27.3$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 27.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.4$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 28.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.4$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 32.2 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 67.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz, CHS), 81.5, 84.8, 86.4, 87.9, 102.3 y 113.8 (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 121.8, 125.7 y 135.9 (3s, BPh<sub>4</sub>), 164.1 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 49.3$  Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.



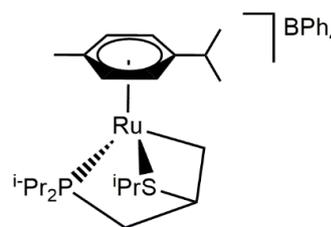
**(2.16)**

**Fórmula molecular:** C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>BPRuS

**Peso molecular:** 787.89 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 56%



**E/M (ESI):** m/z 469 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 733 y 705 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):**  $102 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 76.0$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 1.10 - 1.31$  (m, 25H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ,  $\text{SCHMe}_2$ , Ru- $\text{CH}_2$ ), 1.68 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.93 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 1.99 (s, 3H, Me), 2.25 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 2.55 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.81 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{SCHMe}_2$ ), 4.81 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 43.2$  Hz, CHS), 4.71, 5.32, 5.36 y 5.59 (4d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.43 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 5.2$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz, Ru- $\text{CH}_2$ ), 18.4, 18.8, 19.0, 19.1, 21.6, 21.9 y 22.1 (7s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{SCHMe}_2$ , Me), 23.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 29.2$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 24.9 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 27.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.3$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 28.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.3$  Hz  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 32.1 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 42.2 (s,  $\text{SCHMe}_2$ ), 63.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz, CHS), 79.9, 85.0, 85.7, 104.4 y 113.7 (5s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 121.6, 125.5 y 136.3 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 164.3 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 50.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.



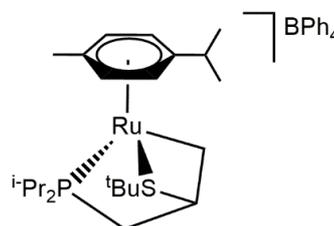
**(2.17)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{BPRuS}$

**Peso molecular:** 801.91 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 42%



**E/M (ESI):** m/z 483 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 731 y 702 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 100  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 74.6$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 0.89 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 1.08 – 1.28 (m, 18H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.33 (s, 9H,  $\text{SCMe}_3$ ), 1.69 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.98 (s, 3H, Me), 2.19 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ , Ru- $\text{CH}_2$ ), 2.53 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.84 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 46.8$  Hz, CHS), 4.77 y 5.72 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.42 y 5.60 (4d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.41 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 5.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz, Ru- $\text{CH}_2$ ), 18.6, 18.8, 19.0, 19.1 y 19.2 (5s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ , Me), 22.4 y 24.8 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 24.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 27.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.4$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 28.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.4$  Hz  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 29.1 (s,  $\text{SCMe}_3$ ), 32.1 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 49.4 (s,  $\text{SCMe}_3$ ), 64.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, CHS), 80.0, 85.0, 86.2, 103.8 y 113.5 (5s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 121.7, 125.6 y 136.4 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 164.3 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 49.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

### 2. III. 6. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(S\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (2.18).

Se disuelve NaOH (0.12mmol, 4.8mg) y *p*-toluolol (0.12mmol, 14.9 mg) en THF (10ml) y se agita durante 30 minutos para formar el tiolato correspondiente. Sobre esta disolución se añade el complejo  $[\text{RuCl}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (0.06 mmol, 48 mg) y se agita a temperatura ambiente durante 45 minutos. Una vez completada la reacción se evaporan los disolventes a presión reducida, se extrae con hexano y se filtra con cánula. El disolvente se evapora a vacío dando lugar a un sólido marrón amarillento.

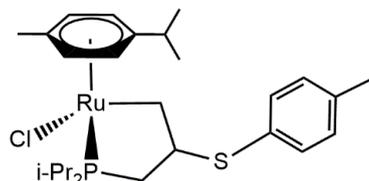


**Fórmula molecular:** C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>ClPRuS

**Peso molecular:** 552.16 g/mol

**Color:** marrón

**Rendimiento:** 65%



**E/M (ESI):** m/z 517 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 100%)

**Conductividad (acetona):** 16 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 70.2 (s) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30°C):** δ = 1.09 – 1.40 (m, 18H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 1.45 (s, 1H, PCH<sub>2</sub>), 1.99 (s, 3H, Me), 2.09 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 2.20 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP, Ru-CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), 2.60 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.71 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.96 (m, 1H, CHS), 3.43 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 4.63 y 5.76 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.87 y 5.67 (4d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.07 y 7.29 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, 2H cada uno, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30°C):** δ = 17.8 (s, Me), 18.5, 19.5 y 20.4 (4s, Me<sub>2</sub>CHP), 21.4 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), 21.7 y 23.6 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 25.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.5 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 27.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.3 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 28.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, Ru-CH<sub>2</sub>), 30.2 (s, CHMe<sub>2</sub>), 34.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 53.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.5 Hz, CHS), 80.6, 85.8, 87.1, 93.3, 111.6 y 116.4 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.6, 130.0, 132.6 y 133.4 (4s, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**2. III. 6. C Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (2.19),  $\text{R} = ^i\text{Pr}$  (2.20);  $\text{R} = ^t\text{Bu}$  (2.21)).**

Sobre una disolución del NaSR correspondiente<sup>42</sup> (0.12 mmol) en tetrahidrofurano (10 ml) se añade el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (0.06 mmol, 58 mg) y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos (2.19 y 2.20), o durante 90 minutos (2.21). Durante este tiempo la disolución pasa de color amarillo a naranja. Una vez completada la reacción se evaporan los disolventes a presión reducida, se extrae con hexano y se filtra con cánula. Se lleva de nuevo a sequedad dando lugar a un sólido naranja.



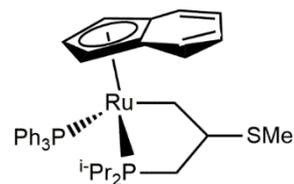
(2.19)

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{RuS}$

**Peso molecular:** 683.83 g/mol

**Color:** Naranja

**Rendimiento:** 72%



**E/M (ESI):** m/z 637 ( $[\text{M} - \text{SMe}]^+$ , 100%)

**Conductividad (acetona):**  $27 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 75.2$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.5$  Hz,  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ ), 60.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.5$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 0.79$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 0.98 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.14 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.24 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 11.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.29 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.61 (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.75 (m, 1H,  $\text{Ru-CH}_2$ ), 2.11 (s, 3H, SMe), 2.25 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 2.84 (m, 1H,  $\text{Ru-CH}_2$ ), 2.92 (m, CHS),

4.73 y 5.04 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 5.10 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, H-2), 6.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.87 – 7.87 (m, 18H, Ph, Ind<sub>5</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 13.1$  (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 14.4 (s, SMe), 18.2, 18.7, 20.5 y 21.5 (4s, Me<sub>2</sub>CHP), 29.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19.5$  Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 32.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 20.9$  Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 34.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 21.2$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 52.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 23.2$  Hz, CHS), 71.1 y 71.4 (2d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz, C-1,3), 92.4 (s, C-2), 105.5 y 108.3 (2s, C-3a,7a), 122.1 – 138.8 (Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

---

[Ru( $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ )]{ $\kappa^2\text{-(P,C)-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH(SiPr)CH}_2$ }(PPh<sub>3</sub>)

---

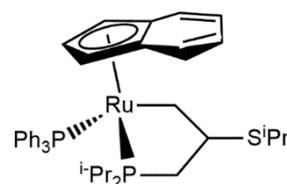
(2.20)

**Fórmula molecular:** C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>P<sub>2</sub>RuS

**Peso molecular:** 711.88 g/mol

**Color:** Naranja

**Rendimiento:** 77%



**E/M (ESI):** m/z 637 ([M - SiPr]<sup>+</sup>, 100%)

**Conductividad (acetona):** 16  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 77.3$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.9$  Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 60.3 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.9$  Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):**  $\delta = 0.77$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.00 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.24 (m, 4H, Me<sub>2</sub>CHP, PCH<sub>2</sub>), 1.34 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.41 y 1.43 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H cada uno, SCHMe<sub>2</sub>), 1.62 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.81 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 2.28 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP, PCH<sub>2</sub>), 2.87 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 3.12 (m, CHS), 3.19 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H, SCHMe<sub>2</sub>), 4.82 y 5.03 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 5.14 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, H-2), 6.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.89 – 7.87 (m, 18H, Ph, Ind<sub>5</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 14.4$  (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 18.2, 18.6, 20.5 y 21.6 (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 24.3 (s,  $\text{SCHMe}_2$ ), 29.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19.6$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 32.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.8$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 34.8 (s,  $\text{SCHMe}_2$ ), 35.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19.5$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 49.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 23.2$  Hz,  $\text{CHS}$ ), 71.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, C-1,3) 71.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.0$  Hz, C-1,3), 91.8 (s, C-2), 105.9 y 107.7 (2s, C-3a,7a), 122.5 – 139.4 (Ph,  $\text{Ind}_6$ ) ppm.

---

**[Ru( $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ){ $\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{S}^t\text{Bu})\text{CH}_2$ }(PPh $_3$ )]**

---

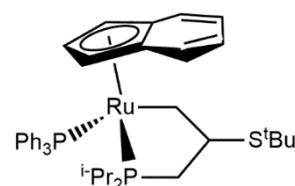
**(2.21)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{RuS}$

**Peso molecular:** 711.88 g/mol

**Color:** Naranja

**Rendimiento:** 77%



**E/M (ESI):** m/z 637 ( $[\text{M} - \text{S}^t\text{Pr}]^+$ , 100%)

**Conductividad (acetona):**  $16 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 76.1$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.4$  Hz,  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ ), 60.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.4$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 0.77$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 0.98 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.16 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.28 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.40 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.54 (s,  $\text{SCMe}_3$ ), 1.66 (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.98 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 2.33 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 3.00 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 3.12 (m,  $\text{CHS}$ ), 4.80 y 5.08 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 5.21 (s, H-2), 6.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{Ind}_6$ ), 6.87 – 7.87 (m, 18H, Ph,  $\text{Ind}_5$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 17.6$  (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 18.2, 18.3, 20.5 y 21.8 (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 28.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19.4$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 29.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 32.2 (s,  $\text{SCMe}_3$ ), 36.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.7$

## Capítulo 2

Hz, PCH<sub>2</sub>), 42.6 (s, SCMe<sub>3</sub>), 49.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 23.5 Hz, CHS), 70.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, C-1,3) 71.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, C-1,3), 92.1 (s, C-2), 104.7 y 106.2 (2s, C-3a,7a), 122.5 – 139.2 (Ph, Ind<sub>6</sub>) ppm.

## **Capítulo 3**

**Reactividad de complejos semisandwich de  
rutenio(II) con alilfosfinas frente a nucleófilos  
neutros P-dadores.**



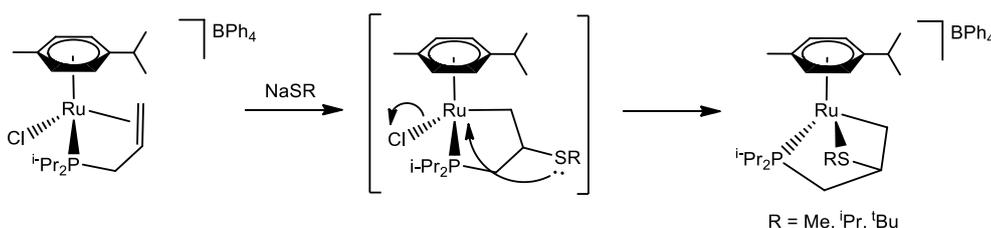
## **3. I Introducción**



### 3. I Introducción

En el *Capítulo II* de esta *Memoria* se ha descrito el ataque de distintos nucleófilos tanto neutros como aniónicos sobre los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \text{iPr}$  (**2.3**),  $\text{Ph}$  (**2.4**)). Se ha observado cómo los nucleófilos neutros N-dadores se coordinan al centro metálico provocando la apertura del quelato generado por la coordinación del ligando alilfosfina, mientras que los nucleófilos aniónicos como el hidruro producen el ataque sobre el  $\text{C}_\beta$  del alilo coordinado, generando de esta manera rutenafosfaciclos neutros.

Destaca el comportamiento de los tiolatos como nucleófilos, los cuales generan complejos catiónicos con nuevos ligandos  $\kappa^3(P,C,S)$  debido a la capacidad que tiene el átomo de azufre para producir dos ataques nucleófilos, al metal y al  $\text{C}_\beta$  del alilo, a través de sus pares de electrones libres (**Esquema 3.1**).



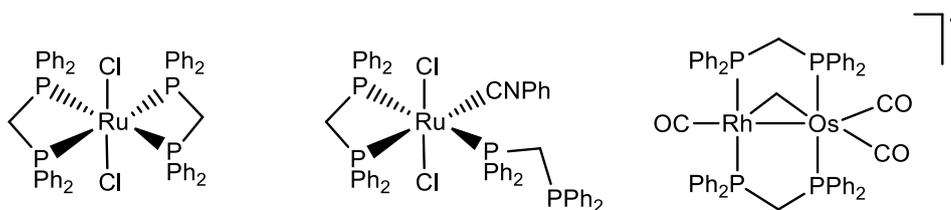
**Esquema 3.1**

Con estos antecedentes nos proponemos en este *Capítulo* ampliar el estudio de la reactividad de los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \text{iPr}$  (**2.3**),  $\text{Ph}$  (**2.4**)) frente a

nucleófilos P-dadores. De esta manera, se plantea el empleo de fosfinas y fosfitos sencillos como agentes nucleófilos. Además, dado el comportamiento observado con el empleo de tiolatos, se propone estudiar el empleo de moléculas que tengan en su estructura dos centros nucleófilos. Es decir, se utilizarán como nucleófilos potenciales ligandos bidentados que, por una parte produzcan un ataque nucleófilo sobre la olefina coordinada, y por otra, coordinen otro grupo directamente sobre el centro metálico.

Debido a la experiencia adquirida con la alildiisopropilfosfina y alildifenilfosfina, las cuales han demostrado en esta *Memoria* su carácter hemilábil y la posibilidad de actuar como ligandos bidentados, se plantea en este *Capítulo* en primer lugar el estudio de estas fosfinas como nucleófilos.

Asimismo, se utilizará en este estudio la difosfina 1,1-bis(difenilfosfino)metano, conocida como dppm. Este ligando ha sido ampliamente utilizado en la química organometálica<sup>1</sup> y se conocen numerosos complejos que incluyen esta difosfina en su esfera de coordinación. Se trata de un ligando bidentado, con dos grupos PPh<sub>2</sub> potencialmente coordinantes. Puede actuar como monodentado  $\kappa^1(P)$ , como ligando bidentado a un mismo centro metálico  $\kappa^2(P,P)$  o como ligando puente coordinado a dos átomos metálicos  $\mu-(P,P)$  (ver ejemplos en **Figura 3.1**).



**Figura 3.1.**  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2-(P,P)\text{-dppm}\}]^2$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CNPh})\{\kappa^2-(P,P)\text{-dppm}\}\{\kappa^1-(P)\text{-dppm}\}]^2$   
y  $[\text{RuOs}(\text{CO})_3(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-dppm})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^3$ .

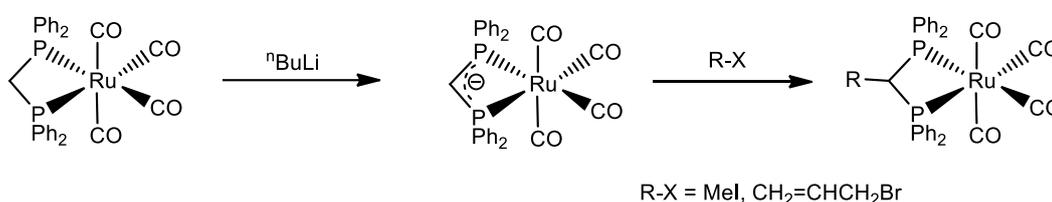
<sup>1</sup> (a) Chaudret, B.; Delavaux, R. P. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 134 (b) Puddephatt, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 99.

<sup>2</sup> Ruiz, J.; Mosquera, M. E. G.; Riera, V. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 35.

<sup>3</sup> Wells, K. D.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Cowie, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3523.

Una característica del ligando dppm es el carácter ácido que presentan los protones del grupo metileno<sup>4</sup> ( $pK_a = 29.9$ ) que permite su abstracción con distintas bases (NaOH, LiR, NaH,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ), tras lo cual el carbanión generado puede actuar como nucleófilo sobre compuestos electrófilos de tipo RX (MeI, EtI,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ...) dando lugar a nuevos derivados de la dppm con cadena lateral,  $\text{Ph}_2\text{PCH(R)PPh}_2$ .

Shaw y col. pusieron a punto esta metodología para funcionalizar la dppm cuando se encuentra coordinada a un metal en su forma quelato<sup>5</sup> (**Esquema 3.2**).



**Esquema 3.2**

Un ejemplo es la sustitución de ambos protones de forma sucesiva por metilos, generando el ligando  $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Me})_2\text{PPh}_2$  [2,2-bis(difenilfosfino)propano]. Este nuevo ligando ha demostrado tener incluso más tendencia a coordinarse en su forma quelato que la propia dppm<sup>6</sup> debido al llamado efecto gem-dimetilo<sup>7</sup>.

Hogan Y Kilmartin, siguiendo esta misma técnica, lograron preparar derivados disustituídos de forma asimétrica<sup>8</sup> (**Esquema 3.3**).

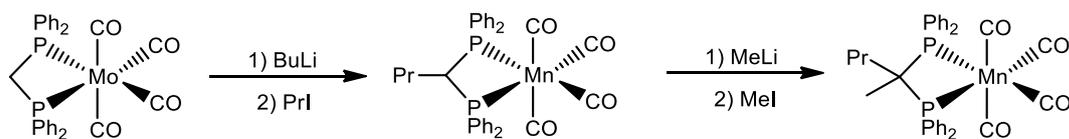
<sup>4</sup> (a) Miranda, S.; Cerrada, E.; Mendiá, A.; Laguna, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *21*, 151. (b) Bordwell, F. G.; Matthews, W. S.; Vanier, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 442.

<sup>5</sup> (a) Al-Jabori, S.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 286. (b) Al-Jabori, S.; Shaw, B. L. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L123. (c) Al-Jabori, S.; Shaw, B. L. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 235.

<sup>6</sup> Kraihanzel, C. S.; Maples, P. K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 159.

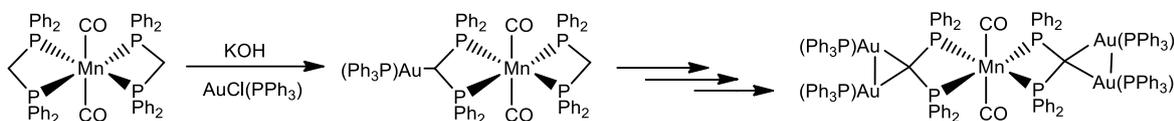
<sup>7</sup> Beesley, R. M.; Ingold, C. K.; Thorpe, J. F. *J. Chem. Soc.* **1915**, 1080.

<sup>8</sup> Hogarth, G.; Kilmartin, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5655.



**Esquema 3.3**

En otras ocasiones, tras la desprotonación, se ha utilizado como electrófilo un fragmento organometálico como el  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]^9$ , consiguiéndose en estos casos la formación de complejos heterobimetálicos (**Esquema 3.4**).



**Esquema 3.4**

<sup>9</sup> Ruiz, J.; Mosquera, M. E. G.; Riera, V.; Vivanco, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3388.

## Objetivos

Como continuación del *Capítulo* anterior y dada la reactividad observada para las distintas reacciones de ataque nucleófilo, nos proponemos en este *Capítulo* ampliar el estudio mediante:

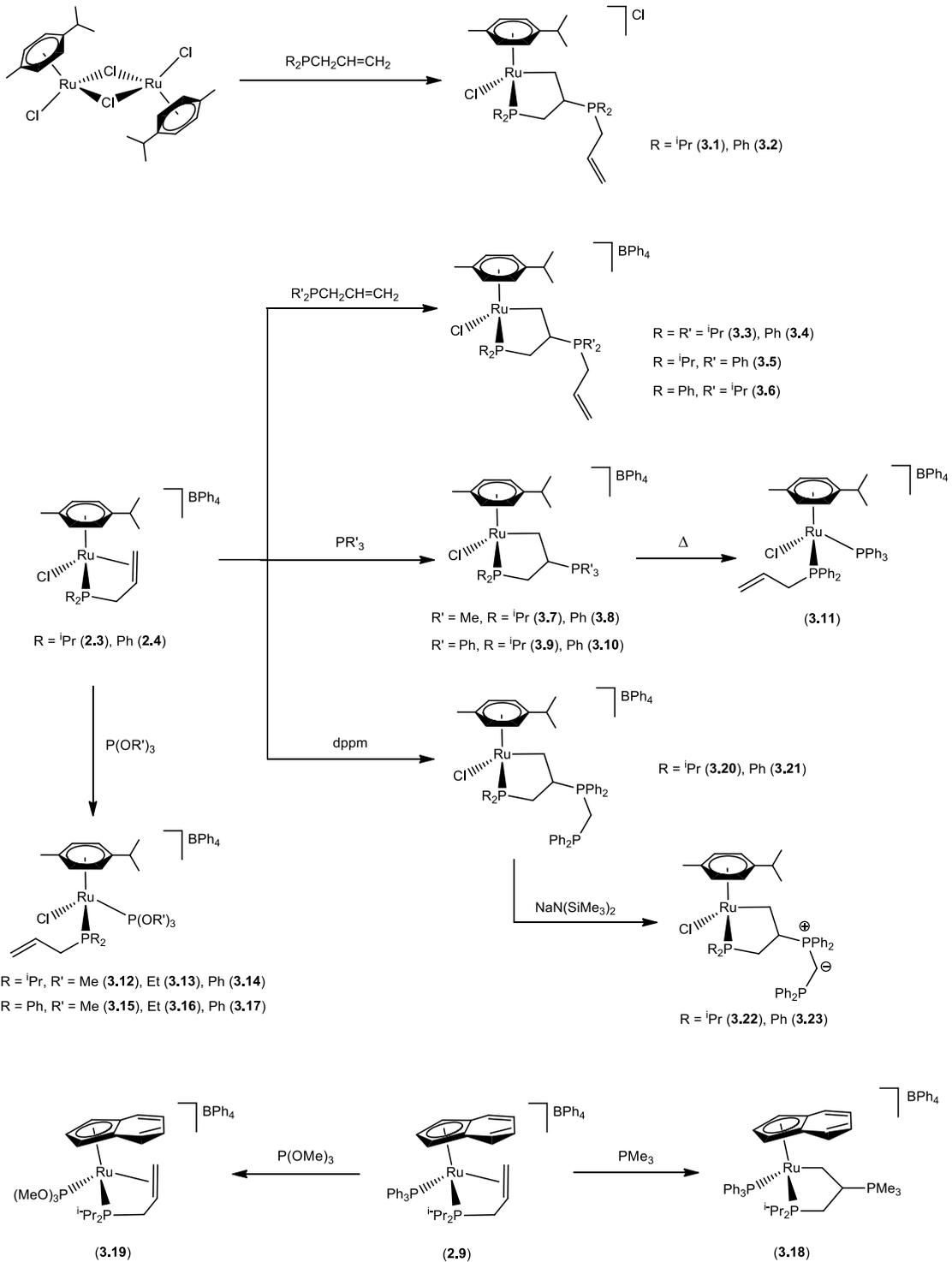
- El empleo de nucleófilos neutros P-dadores frente a los complejos **2.3**, **2.4** y **2.9**. Se emplearán como nucleófilos fosfinas y fosfitos sencillos, comparando además la reactividad de los fragmentos metálicos de *p*-cimeno e indenilo utilizados.
- El empleo de nucleófilos que cuentan en su estructura con dos centros potencialmente nucleófilos: ADPP, ADIP y ddpm.
- La funcionalización del ligando dppm en los nuevos complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{dppm})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr, Ph) generados como consecuencia del ataque nucleófilo.



## **3. II Discusión de resultados**



## Esquema general de reacciones





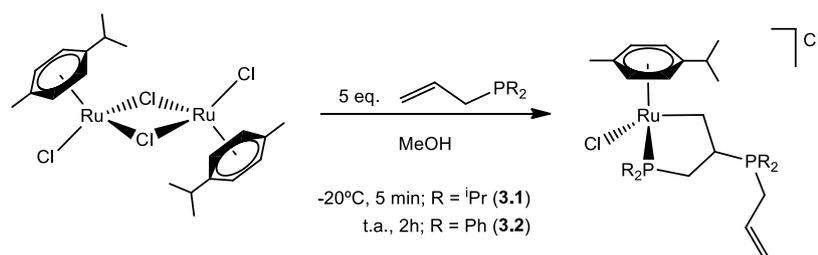
### 3. II Discusión de resultados

Algunos de los espectros de IR y RMN ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) se encuentran recogidos en el *Apéndice II*. En la *Parte experimental* de este capítulo se recogen los datos espectroscópicos, de análisis elemental y de espectrometría de masas para cada complejo.

#### 3. II. 1 Obtención de complejos con ligandos $\kappa^2(P,C)$ .

##### 3. II. 1. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{Cl}]$ (R = $^i\text{Pr}$ (3.1); R = Ph (3.2)).

En el *Capítulo* anterior se describen los complejos neutros **2.1** y **2.2** que contienen los ligandos alilfosfina coordinados  $\kappa^1(P)$ , sintetizados a partir del compuesto dímero  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]_2$  en disolución de diclorometano. Sin embargo, cuando esta misma reacción se lleva a cabo con un exceso de la alquencilfosfina correspondiente en metanol, los productos obtenidos son rutenafosfaciclos catiónicos de fórmula  $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{Cl}]$  (R =  $^i\text{Pr}$  (**3.1**); R = Ph (**3.2**)), que presentan un nuevo ligando bidentado coordinado  $\kappa^2(P,C)$  con un sustituyente fosfonio. Estos nuevos compuestos se aíslan como un único diastereoisómero con rendimientos del 80% y 81% respectivamente (**Esquema 3.5**).



**Esquema 3.5**

Estos compuestos son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Son solubles en metanol, diclorometano, acetona y tetrahidrofurano, e insolubles en éter dietílico y hexano. Los espectros de masas y los análisis elementales de H y C realizados están en concordancia con la estequiometría propuesta para estos complejos. Muestran además un comportamiento de electrolitos 1:1 en acetona, como reflejan las medidas de conductividad molar ( $\Lambda_M = 103$  y  $124 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  para **3.1** y **3.2** respectivamente).

En el espectro de IR se observa en ambos casos una banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  a  $1635 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la olefina sin coordinar.

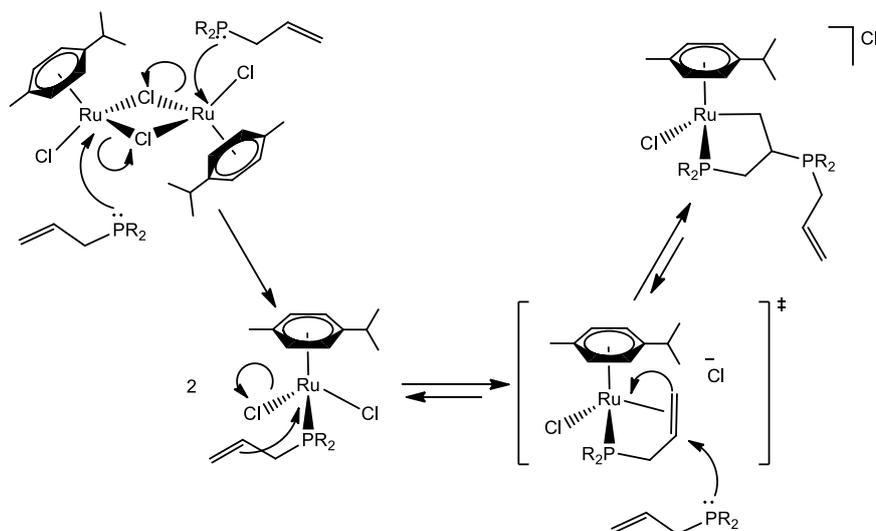
Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran dos señales doblete en ambos compuestos con posiciones características y bien diferenciadas. Así, el átomo de fósforo coordinado al rutenio y que forma parte del rutenafosfaciclo aparece a  $\delta 86.6$  ( $^3J_{\text{PP}} = 63.2 \text{ Hz}$ ) en el compuesto **3.1** y  $72.5$  ( $^3J_{\text{PP}} = 85.2 \text{ Hz}$ ) para **3.2**, mientras que el grupo fosfonio aparece a  $\delta 36.5$  (**3.1**) y  $25.9$  (**3.2**) ppm respectivamente. Estos desplazamientos químicos son característicos de la formación de estos rutenafosfaciclos de 5 miembros, como ocurre en los compuestos de tipo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{}^n\text{Bu}$ ) **Error! Marcador no definido.** donde la señal del fósforo aparece en un rango de  $\delta 61.5 - 71.3 \text{ ppm}$ .

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  destacan dos grupos de señales: las correspondientes al grupo alilo y las que pertenecen al rutenafosfaciclo.

Por un lado, los protones correspondientes al doble enlace de la olefina se ven como dobletes a  $\delta$  5.38 ( $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz) y 5.61 ( $^3J_{\text{HH}} = 17.4$  Hz) (**3.1**) y a  $\delta$  5.26 (doble doblete con  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz) y 5.43 ppm (**3.2**) para el grupo =CH<sub>2</sub>, y como un multiplete a  $\delta$  5.81 (**3.1**) y 5.59 (**3.2**) ppm para el grupo =CH. Sus carbonos resuenan como dobletes a valores de desplazamiento químico  $\delta$  124.4 ( $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz) y 123.8 ( $^3J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz) ppm para el grupo =CH<sub>2</sub> y  $\delta$  125.3 ( $^2J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz) y 125.1 ( $^2J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz) ppm para el grupo =CH de los complejos **3.1** y **3.2** respectivamente.

De otro lado, +las señales correspondientes a los átomos de H y C del ciclo fueron asignadas inequívocamente a través de experimentos bidimensionales HSQC. Así, en el espectro de <sup>1</sup>H, el grupo Ru-CH<sub>2</sub> aparece como dos multipletes a  $\delta$  2.24 y 3.18 ppm (**3.1**) y a  $\delta$  2.00 y 3.60 ppm (**3.2**); el grupo PCH<sub>2</sub> aparece también como dos multipletes a  $\delta$  1.61 y 2.34 ppm (**3.1**) y a  $\delta$  1.90 y 2.79 ppm (**3.2**); por último, el grupo CH del ciclo se ve como una señal multiplete a  $\delta$  2.34 (**3.1**) y 4.57 (**3.2**) ppm. En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el grupo Ru-CH<sub>2</sub> aparece como un singlete ancho a  $\delta$  18.2 ppm (**3.1**) o un doble doblete a  $\delta$  20.1 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz) (**3.2**); el grupo PCH<sub>2</sub> resuena como un doblete a  $\delta$  29.3 ( $^1J_{\text{CP}} = 24.7$  Hz) (**3.1**) y 33.9 ( $^1J_{\text{CP}} = 25.3$  Hz) (**3.2**) ppm y el grupo CH aparece como un doble doblete a  $\delta$  34.1 ( $^1J_{\text{CP}} = 26.1$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 19.6$  Hz) para **3.1** y un multiplete a  $\delta$  39.0 ppm para **3.2**.

La formación de estas nuevas especies **3.1** y **3.2** puede ser explicada a través del ataque nucleófilo de un equivalente de alilfosfina sobre la olefina de otro equivalente de alilfosfina ya coordinado (ver **Figura 3.3**).



**Figura 3.3:** Posible mecanismo de formación de las especies **3.1** y **3.2**.

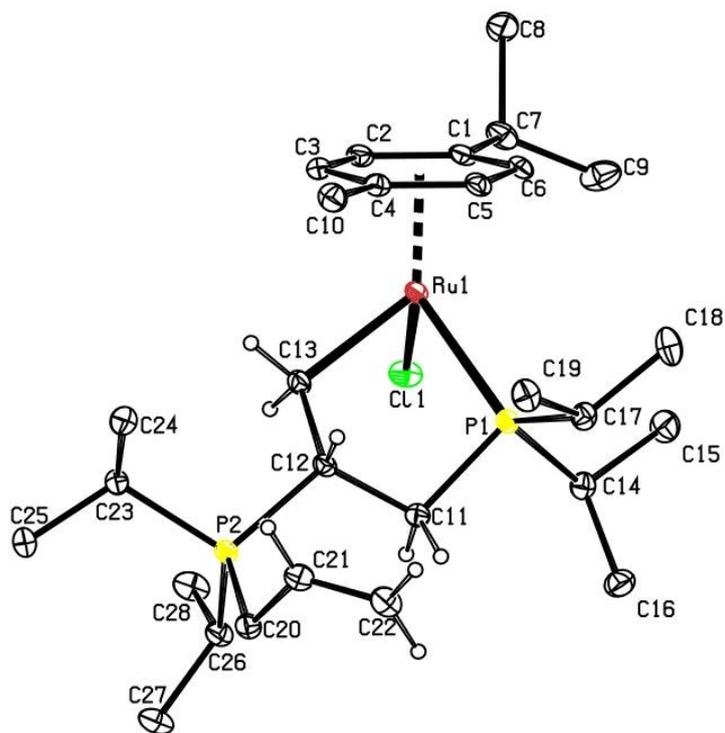
Este proceso es reversible, de modo que cuando los compuestos **3.1** y **3.2** se someten a calentamiento resultan ser inestables y reierten rápidamente liberando alilfosfina, observándose así los complejos  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  ( $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$  (**2.1**),  $\text{Ph}$  (**2.2**)).

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{Cl}]$  (**3.1**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{Cl}]$  (**3.1**) en diclorometano permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

La estructura obtenida se muestra en un diagrama tipo ORTEP representado en la **Figura 3.2**. Los datos más representativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 3.1**,

mientras que los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y las características del cristal se encuentran en la *Tabla A.10* del *Apéndice I*.



**Figura 3.2:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-(P,C)-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{Cl}]$  (**3.1**). Los átomos de hidrógeno, excepto los del rutenafosfaciclo y la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

Como se observa en la figura, el átomo de rutenio se une a un átomo de fósforo P(1) y un átomo de carbono C(13) pertenecientes al ligando bidentado  $\kappa^2(P,C)$ , a un átomo de cloro y al ligando *p*-cimeno coordinado  $\eta^6$ . Los ángulos entre los ligandos están de acuerdo con una estructura de octaedro distorsionado, adoptando una disposición de “banqueta de piano de tres patas”.

Todos los átomos de carbono presentes en el ciclo muestran una hibridación  $sp^3$ , estando todos los ángulos de enlace en torno a ellos cercanos a  $109^\circ$ . La distancia de enlace C(12)-P(2) entre el ciclo y el sustituyente alildiisopropilfosfonio es de  $1.834(2)$  Å, típica de un enlace sencillo carbono-fósforo. La presencia del doble enlace en el grupo alilo se pone de manifiesto por la distancia de enlace C(21)-C(22) de  $1.312(3)$  Å así como por el ángulo de enlace C(22)-C(21)-C(20) de  $122.48(19)^\circ$ .

La reacción ocurre de forma diastereoselectiva, generándose la mezcla racémica de un único diastereoisómero. En la **Figura 3.2** aparece el enantiómero con configuración absoluta *R* para el rutenio y *S* para el carbono estereogénico C(12). Sin embargo, su otro enantiómero ( $S_{Ru}$ ,  $R_C$ ) se encuentra en el cristal en la misma proporción, ya que pertenece al grupo espacial centrosimétrico  $P2_1/n$ .

La diastereoselectividad observada concuerda con la obtenida para los complejos precursores  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})\{K^3-(P,C,C)-R_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$  ( $R = ^iPr$ , (**2.3**),  $R = Ph$  (**2.4**)) [Apartado 2. II. 2. A]. Concretamente, para el complejo **2.3** se ha observado mediante difracción de rayos X de monocristal (**Figura 2.9**) que se trata de una mezcla racémica ( $R_{Ru}$ ,  $si$ ) : ( $S_{Ru}$ ,  $re$ ). Un ataque de la fosfina por la cara no coordinada de la olefina da lugar al compuesto **3.1** como mezcla racémica de los enantiómeros ( $R_{Ru}$ ,  $S_C$ ) : ( $S_{Ru}$ ,  $R_C$ ), tal y como se ha comprobado experimentalmente.

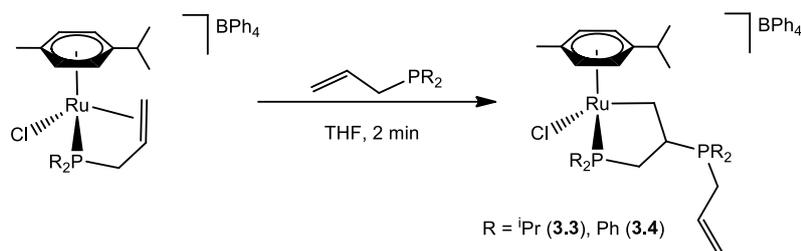
**Tabla 3.1.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **3.1**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.323(1)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	85.59(6)
Ru(1)-Cl(1)	2.435(1)	C(13)-Ru(1)-P(1)	82.37(5)
Ru(1)-C(13)	2.142(2)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.18(2)
Ru(1)-CT01*	1.735(1)	CT01-Ru(1)-C(13)	124.60(5)
C(13)-C(12)	1.538(2)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	125.18(1)
C(12)-C(11)	1.526(2)	CT01-Ru(1)-P(1)	135.77(1)
C(11)-P(1)	1.846(2)	C(11)-C(12)-C(13)	111.62(14)
C(12)-P(2)	1.834(2)	C(11)-C(12)-P(2)	111.14(12)
P(2)-C(20)	1.816(2)	C(13)-C(12)-P(2)	113.14(12)
C(20)-C(21)	1.498(3)	C(22)-C(21)-C(20)	122.48(19)
C(21)-(22)	1.312(3)		

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

### 3. II. 1. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup>Pr (**3.3**); R = Ph (**3.4**)).

Con el fin de comprobar la hipótesis propuesta para el mecanismo del apartado anterior, se llevó a cabo a continuación la adición de un equivalente de alilfosfina sobre los complejos  $[\text{RuCl}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr, (**2.3**), R = Ph (**2.4**)). Esta reacción en disolución de tetrahidrofurano a temperatura ambiente da lugar a un rápido ataque nucleófilo sobre el doble enlace coordinado. Se generan así los compuestos  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr (**3.3**); R = Ph (**3.4**)) análogos a los rutenafosfaciclos obtenidos en el apartado anterior (**Esquema 3.6**).



**Esquema 3.6**

Los complejos **3.3** y **3.4** son sólidos amarillos estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, metanol, acetona y diclorometano, e insolubles en éter dietílico y hexano.

La estequiometría y estructura propuestas han sido confirmadas mediante espectrometría de masas, análisis elemental de H y C, así como por medidas de conductividad molar en acetona ( $\Lambda_M = 136 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que ponen de manifiesto su carácter de electrolito 1:1.

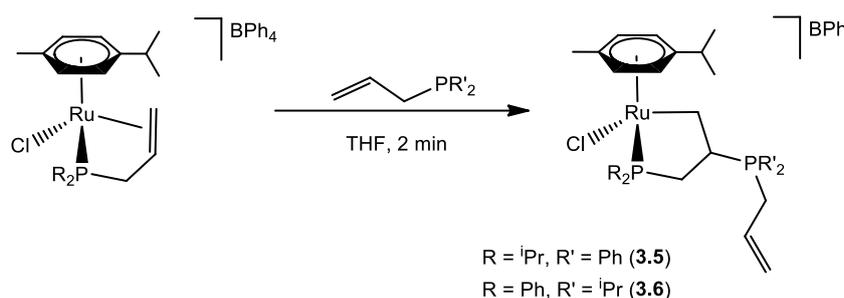
Los datos extraídos de los espectros de IR y de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  son iguales que para sus análogos **3.1** y **3.2**, excepto aquellas señales correspondientes al anión  $[\text{BPh}_4]^-$ . En todos ellos se observa la formación de un solo producto, por lo que se deduce que la reacción transcurre de forma diastereoselectiva.

Estas reacciones constituyen el primer ejemplo de ataque de un nucleófilo neutro como es una fosfina libre sobre el grupo alilo de una alquencilfosfina coordinada.

Al contrario de lo que ocurre con los complejos **3.1** y **3.2**, estos compuestos  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (R = <sup>i</sup>Pr (**3.3**); R = Ph (**3.4**)) son estables térmicamente, estabilizados por la presencia del anión tetrafenilborato.

**3. II. 1. C Síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}'_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \textit{i}\text{Pr}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  (**3.5**);  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \textit{i}\text{Pr}$  (**3.6**)).**

La reacción de los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \textit{i}\text{Pr}$ , (**2.3**),  $\text{R} = \text{Ph}$  (**2.4**)) con ADPP y ADIP respectivamente permitió sintetizar los complejos mixtos **3.5** y **3.6** con rendimientos del 67 y 70% respectivamente (**Esquema 3.7**).



**Esquema 3.7**

Los compuestos **3.5** y **3.6** son sólidos amarillos estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, metanol, acetona y diclorometano, e insolubles en éter dietílico y hexano.

Ambos complejos presentan una conductividad molar en acetona característica de electrolitos 1:1 ( $\Lambda_M = 135$  y  $131 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ), confirmándose su naturaleza catiónica.

Los espectros de IR muestran una banda a  $1577$  (**3.5**) y  $1579$  (**3.6**)  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al doble enlace del grupo alilfosfonio.

Los dobletes observados en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparecen en la zona esperada para este tipo de complejos y para cada una de las dos alilfosfinas. Así, los fósforos que forman parte del rutenafosfaciclo resuenan a campos más bajos, apareciendo a  $\delta 86.1$  ( $^3J_{\text{PP}} = 68.0 \text{ Hz}$ ) (**3.5**) y  $71.8$  ( $^3J_{\text{PP}} = 68.1 \text{ Hz}$ ) (**3.6**) ppm; mientras que los fósforos del grupo fosfonio resuenan a  $\delta 24.0$  (**3.5**) y  $37.7$  (**3.6**) ppm.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  destacan las señales correspondientes al ciclo y a la olefina no coordinada, las cuales se adecúan a los valores observados en los complejos análogos anteriores (**3.1 – 3.4**). (Ver *Parte Experimental*).

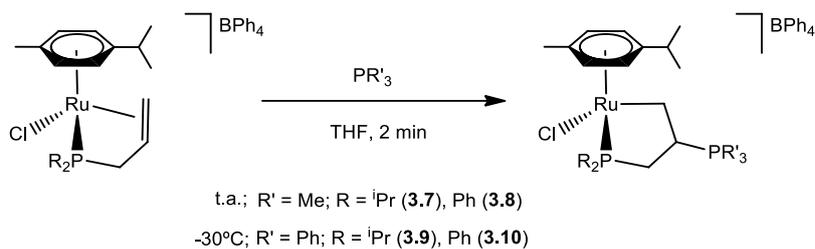
Como se mencionó en la *Introducción*, uno de los objetivos planteados es el empleo de nucleófilos bidentados que pudieran permitir impulsar dos ataques nucleófilos. Sin embargo, en todos los casos descritos (**3.1 – 3.6**) los intentos de promover un segundo ataque intramolecular por calentamiento y/o con ayuda de un extractor de haluro, han resultado infructuosos. Los complejos **3.1** y **3.2** descomponen a temperaturas elevadas, mientras que los complejos **3.3**, **3.4**, **3.5** y **3.6** permanecen estables a reflujo de tetrahidrofurano.

### 3. II. 2 Reactividad general frente a nucleófilos neutros P-dadores.

La obtención de los compuestos **3.1 - 3.6** nos ha conducido a estudiar la generalidad de este proceso con otras fosfinas terciarias como trimetilfosfina y trifenilfosfina, así como con nucleófilos más  $\pi$ -aceptores como son los fosfitos. Las diferentes propiedades electrónicas dan lugar a distintas reactividades.

#### 3. II. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}'_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ ( $\text{R}' = \text{Me}$ , $\text{R} = \textit{iPr}$ (**3.7**), $\text{Ph}$ (**3.8**); $\text{R}' = \text{Ph}$ , $\text{R} = \textit{iPr}$ (**3.9**), $\text{Ph}$ (**3.10**)).

Los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \textit{iPr}$ , (**2.3**),  $\text{R} = \text{Ph}$  (**2.4**)) reaccionan de manera rápida con fosfinas terciarias sencillas para generar los compuestos de fórmula general  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}'_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (ver **Esquema 3.8**). Estos nuevos productos se originan por un ataque nucleófilo diastereoselectivo sobre el  $\text{C}_\beta$  del grupo alilo coordinado, y se aíslan con rendimientos de entre el 53 y el 69%.



**Esquema 3.8**

Estos compuestos son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, metanol, acetona y diclorometano, e insolubles en éter dietílico y hexano.

Los análisis elementales y de masas realizados confirman la estequiometría propuesta para estos complejos. Además, las medidas de conductividad molar en acetona ponen de manifiesto el comportamiento característico de un electrolito 1:1, con valores de  $\Lambda_M$  en el rango 132 – 142 S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para estos compuestos muestran las dos señales doblete características para este tipo de ligandos, como corresponde a los dos átomos de fósforo inequivalentes presentes en la molécula. El sustituyente fosfonio aparece en un rango de  $\delta$  comprendido entre 25.3 y 28.7 ppm. Por su parte, el átomo de fósforo coordinado al rutenio aparece a  $\delta$  86.8 y 85.5 ppm para los derivados con alildiisopropilfosfina (**3.7** y **3.9** respectivamente) y a  $\delta$  71.7 y 72.7 ppm para los derivados con alildifenilfosfina (**3.8** y **3.10** respectivamente). Todas ellas con constantes de acoplamiento <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> comprendidas entre 70.5 y 81.4 Hz.

En cuanto a los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} son significativas las señales correspondientes a los grupos CH y CH<sub>2</sub> presentes en el ligando cíclico  $\kappa^2(P,C)$ . Así, el espectro RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muestra un multiplete a  $\delta$  15.3 – 16.8 ppm para el grupo Ru-CH<sub>2</sub>, un doblete a  $\delta$  26.5 – 33.4 ppm para el grupo PCH<sub>2</sub>, y un doblete (3.7 y 3.9) o un multiplete sin resolver (3.8 y 3.10) a  $\delta$  31.9 – 35.9 ppm para el C <sub>$\beta$</sub> .

En el espectro de <sup>1</sup>H destaca la señal del protón del grupo CH, la cual resuena a  $\delta$  1.50 (**3.7**) y 2.40 (**3.8**) ppm en los compuestos con PMe<sub>3</sub>, y a  $\delta$  4.16 (**3.9**) y 4.44 (**3.10**) ppm en aquellos con PPh<sub>3</sub>. Por

su parte, los protones de los grupos metileno resuenan como multipletes en el rango  $\delta$  1.20 – 2.88 (Ru-CH<sub>2</sub>) ppm y  $\delta$  1.46 – 3.55 ppm (PCH<sub>2</sub>).

Las señales del grupo trimetilfosfonio se observan como un doblete ( $^2J_{HP} = 13.2$  Hz) a  $\delta$  0.86 (**3.7**) y 1.34 (**3.8**) ppm respectivamente en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , y como un doblete a  $\delta$  6.2 ( $^1J_{CP} = 52.5$  Hz) y 7.1 ( $^1J_{CP} = 55.0$  Hz) ppm respectivamente en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4] \cdot \text{MeOH}$  (**3.8** · MeOH).

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (**3.8**) en metanol, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida se representa en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 3.4**. Los datos más representativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 3.2**, mientras que los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y las características del cristal se encuentran en la *Tabla A.11* del *Apéndice I*.



rutenio y *R* para el carbono estereogénico C(12). Sin embargo, su otro enantiómero (*R*<sub>Ru</sub>, *S*<sub>C</sub>) se encuentra en el cristal en la misma proporción, ya que pertenece al grupo espacial centrosimétrico *P2*<sub>1</sub>/*c*.

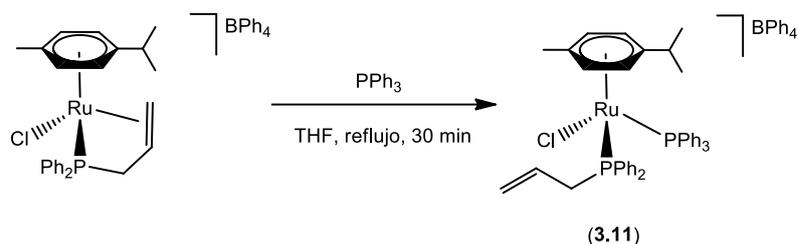
**Tabla 3.2.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **3.8**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.277(1)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	84.24(8)
Ru(1)-Cl(1)	2.432(1)	C(13)-Ru(1)-P(1)	80.20(8)
Ru(1)-C(13)	2.146(3)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	84.63(3)
Ru(1)-CT01*	1.738(1)	CT01-Ru(1)-C(13)	129.21(8)
C(13)-C(12)	1.556(4)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	124.88(3)
C(12)-C(11)	1.532(4)	CT01-Ru(1)-P(1)	135.98(2)
C(11)-P(1)	1.833(3)	C(11)-C(12)-C(13)	113.80(20)
C(12)-P(2)	1.817(3)	C(11)-C(12)-P(2)	110.34(19)
		C(13)-C(12)-P(2)	110.78(19)
		Ru(1)-C(13)-C(12)	118.69(18)

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

### 3. II. 2. B Síntesis y caracterización del complejo [RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){ $\kappa^1$ -(*P*)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] (3.11).

Cuando la reacción del complejo [RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){ $\kappa^3$ -(*P,C,C*)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (**2.4**) con trifenilfosfina se realiza a reflujo de THF, se obtiene el complejo [RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){ $\kappa^1$ -(*P*)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] con un 72% de rendimiento (**Esquema 3.9**).



Esquema 3.9

El compuesto **3.11** es un sólido amarillo, estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, e insoluble en éter dietílico y hexano.

La naturaleza catiónica del complejo se ha confirmado a través de medidas de conductividad molar en acetona, obteniéndose un valor de  $\Lambda_M = 135 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  adecuado para electrolitos 1:1. Asimismo, se han realizado análisis de masas y elementales de C y H que confirman la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR aparece una banda a  $1579 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , indicativo de la presencia de la olefina no coordinada al metal.

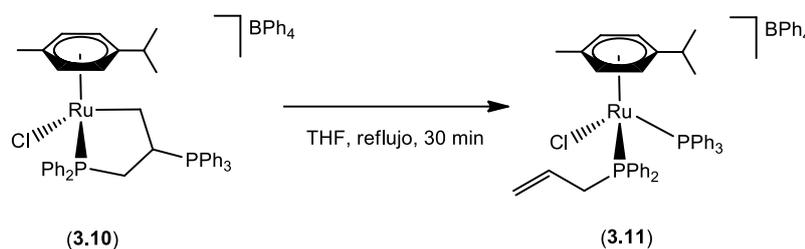
Las dos fosfinas se observan como dos dobletes en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a valores de desplazamiento químico  $\delta$  23.6 y 19.5 ppm, con una constante de acoplamiento entre ambas  $^2J_{\text{PP}} = 52.2 \text{ Hz}$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  destacan las señales correspondientes al alqueno, las cuales aparecen en la zona esperada para una olefina no coordinada. Así, los protones del grupo metileno terminal aparecen como dobletes con constantes de acoplamiento que permiten distinguir entre el protón que se encuentra en disposición *trans* ( $\delta$  4.36,  $^3J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz}$ ) y *cis* ( $\delta$  4.63,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4 \text{ Hz}$ ) al protón del grupo  $=\text{CH}$ , el cual aparece como un multiplete a  $\delta$  4.71 ppm.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra los carbonos de este doble enlace como dobletes a  $\delta$  120.5 ( $=\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 9.9 \text{ Hz}$ ) y 128.6 ( $=\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 11.5 \text{ Hz}$ ) ppm.

Si bien esta reacción formalmente supone el desplazamiento de la olefina coordinada por la trifenilfosfina, la facilidad de formación del complejo anteriormente descrito  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (**3.10**) nos permite proponer como mecanismo de formación de **3.11** un primer ataque nucleófilo de  $\text{PPh}_3$  sobre la olefina para generar el compuesto **3.10** que evolucionaría por apertura del rutenafosfaciclo hasta el complejo final.

Esta hipótesis ha sido confirmada mediante el calentamiento de **3.10** en tetrahidrofurano (**Esquema 3.10**) que conduce fácilmente al complejo **3.11**.



**Esquema 3.10**

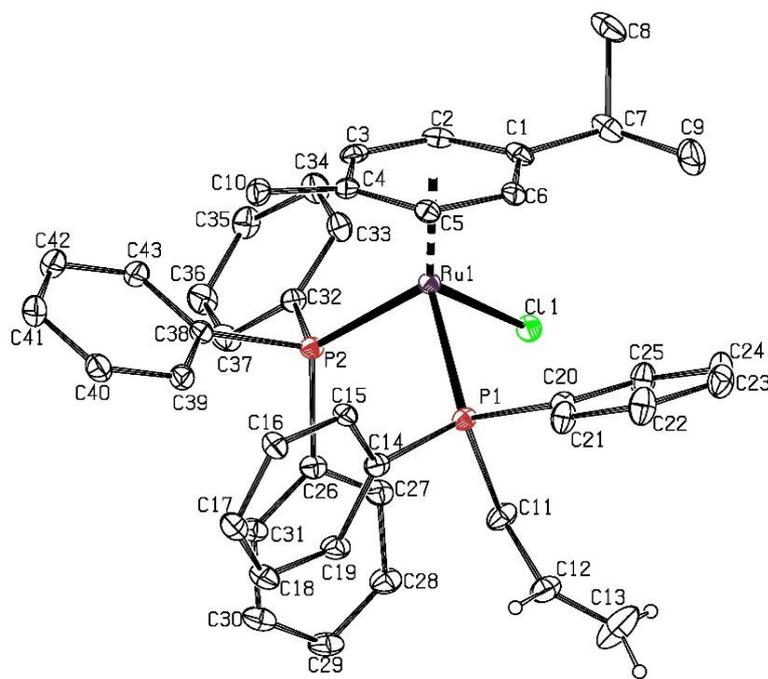
Esta evolución, que supone la ruptura del grupo fosfonio y apertura del metalaciclo, no se detecta en los complejos anteriores **3.7 – 3.9**. Por tanto, el complejo **3.10** es el único para el que se ha observado esta reactividad, siendo los demás térmicamente estables.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4] \cdot \frac{1}{2} (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**3.11**  $\cdot \frac{1}{2} (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del complejo  $[\text{RuCl}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4]$  (**3.11**) en acetona, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida se representa en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 3.5**. Los datos más representativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 3.3**, mientras que los

datos cristalográficos referentes a la toma de datos y las características del cristal se encuentran en la *Tabla A.12 del Apéndice I*.



**Figura 3.5:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)]^+[\text{BPh}_4]^-$  (**3.11**). La molécula de disolvente y los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

Como se observa en la figura, el centro metálico presenta un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, adoptando una disposición típica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rutenio se encuentra unido  $\eta^6$  al anillo de *p*-cimeno, al átomo de fósforo P(1) del ligando alildifenilfosfina, a un anión cloruro y al átomo de fósforo P(2) del ligando trifenilfosfina.

Las distancias Ru(1)-P(1) y Ru(1)-P(2) de 2.378(1) y 2.356(1) Å respectivamente son adecuadas para enlaces sencillos Ru-P. Además, la distancia C(12)-C(13) de 1.245(6) Å es representativa para un doble enlace C=C sin interacción con el centro metálico.

El átomo de rutenio supone un centro estereogénico en la molécula. En la **Figura 3.5** se presenta el enantiómero con configuración *S*, si bien el cristal pertenece a un grupo espacial centrosimétrico ( $P2_1/c$ ) y el enantiómero *R* se encuentra en igual proporción, como mezcla racémica.

**Tabla 3.3.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **3.11**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.378(1)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.39(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.396(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	126.19(18)
Ru(1)-P(2)	2.356(1)	CT01-Ru(1)-P(2)	127.61(1)
Ru(1)-CT01*	1.794(1)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	121.92(2)
P(1)-C(11)	1.849(3)	P(1)-Ru(1)-P(2)	93.58(2)
C(11)-C(12)	1.500(4)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.23(2)
C(12)-C(13)	1.245(6)	C(11)-C(12)-C(13)	126.9(4)

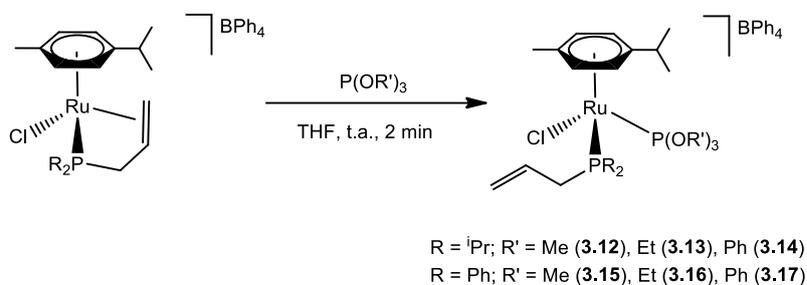
\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

### 3. II. 2. C Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OR}')_3\}][\text{BPh}_4]$ (R = *i*Pr, R' = Me (**3.12**), Et (**3.13**), Ph (**3.14**); R = Ph, R' = Me (**3.15**), Et (**3.16**), Ph (**3.17**)).

La adición de fosfitos, más  $\pi$ -aceptores que las fosfinas, sobre los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = *i*Pr, (**2.3**), R = Ph (**2.4**)) da lugar a los compuestos de fórmula general  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OR}')_3\}][\text{BPh}_4]$  con rendimientos de entre el 60% y el 72% (**Esquema 3.11**).

Se trata de una reacción rápida en la que se produce un ataque formal del nucleófilo sobre el átomo de rutenio. Monitorizando la reacción mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , no se ha observado ningún

intermedio incluso a baja temperatura. Si bien, dada la reactividad mostrada por estos compuestos anteriormente, no se puede descartar que el proceso se inicie con un ataque sobre el C $\beta$  del grupo alilo como ocurre con las fosfinas.



**Esquema 3.11**

Estos compuestos son sólidos amarillos estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano.

Todos ellos presentan valores de conductividad molar en acetona en el rango  $\Lambda_M$  107 – 138 S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, los cuales están de acuerdo con un comportamiento como electrolitos 1:1.

El espectro de IR registrado en KBr para todos estos complejos, presenta la banda característica para la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  en el rango 1573 – 1587 cm<sup>-1</sup>, debida a la presencia de la olefina no coordinada al centro metálico.

En los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se observa un doblete a campos bajos correspondiente al ligando fosfito que aparece en un rango de  $\delta$  112.1 - 119.8 ppm, y otro doblete correspondiente al ligando fosfina, el cual aparece en un rango de  $\delta$  43.4 - 45.9 ppm para los complejos **3.12**, **3.13** y **3.14** con ADIP y en un rango de  $\delta$  29.6 - 30.6 ppm para los derivados **3.15**, **3.16** y **3.17** con ADPP.

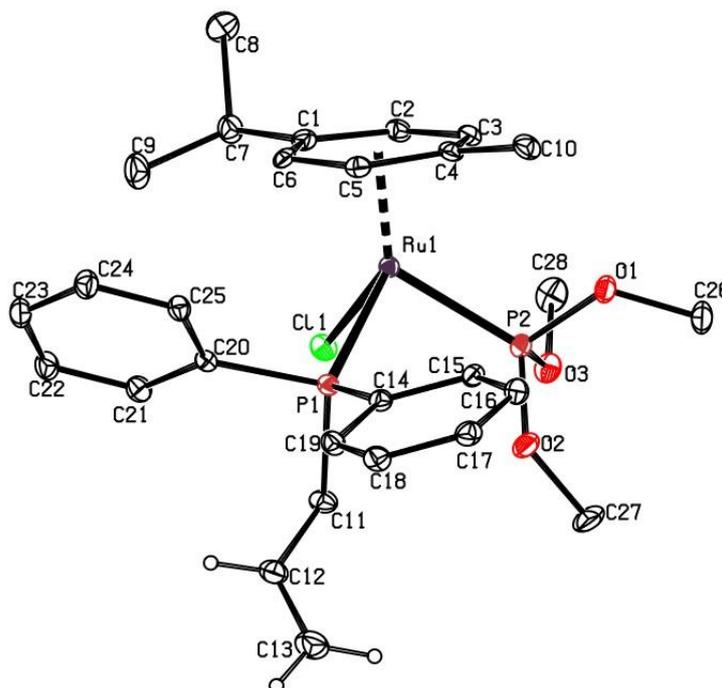
En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se aprecian en todos los casos las señales de la olefina. (Ver *Parte Experimental*)

Por su parte, los ligandos fosfito también muestran en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  sus señales características. El ligando trimetilfosfito presenta una señal doblete a  $\delta$  3.76 ( $^3J_{\text{HP}} = 10.8$  Hz) (**3.12**) y 3.86 ( $^3J_{\text{HP}} = 11.2$  Hz) (**3.15**) ppm para sus 9 protones, y una señal doblete a  $\delta$  55.5 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz) y ( $^2J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz) para los carbonos de **3.12** y **3.15** respectivamente. El ligando trietilfosfito se ve en el espectro de  $^1\text{H}$  como un triplete y un multiplete a  $\delta$  1.28 y 4.14 (**3.13**) y 1.30 y 4.14 (**3.16**) ppm para los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  respectivamente; mientras que sus carbonos se ven como dos dobletes a  $\delta$  16.0 ( $^3J_{\text{CP}} = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) y 64.7 ( $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ppm para **3.13**, y a  $\delta$  16.1 ( $^3J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) y 64.7 ( $^2J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ppm para **3.16**.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BPh}_4]$  (**3.15**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BPh}_4]$  (**3.15**) en diclorometano, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida se representa en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 3.6**. Los datos más representativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 3.4**, mientras que los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y las características del cristal se encuentran en la **Tabla A.13** del *Apéndice I*.



**Figura 3.6:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BPh}_4]$  (**3.15**). Los átomos de hidrógeno, excepto los de la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se encuentran escalados al 20% de probabilidad.

El átomo de rutenio se encuentra coordinado  $\eta^6$  al anillo de *p*-cimeno. Completan la esfera de coordinación un átomo de cloro, el átomo de fósforo P(2) de un ligando trimetilfosfito y el átomo de fósforo P(1) de un ligando alidifenilfosfina. El complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada, con una disposición típica de “banqueta de piano de tres patas”.

La distancia Ru(1)-P(1) y Ru(1)-P(2) de 2.355(1) y 2.260(1) Å respectivamente son adecuadas para enlaces sencillos Ru-P, siendo más corta la correspondiente al ligando fosfito por su mayor carácter  $\pi$ -aceptor. Además, la distancia C(12)-C(13) es de 1.301(5) Å, característica de un enlace doble C=C sin interacción con el centro metálico.

El átomo de rutenio supone un centro estereogénico en la molécula. En la **Figura 3.6** se presenta el enantiómero con configuración *R*, si bien el cristal pertenece a un grupo espacial centrosimétrico (*C2/c*) y el enantiómero *S* se encuentra en igual proporción, como mezcla racémica.

**Tabla 3.4.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **3.15**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.355(1)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.29(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.382(1)	CT01-Ru(1)-P(1)	126.49(2)
Ru(1)-P(2)	2.260(1)	CT01-Ru(1)-P(2)	127.43(2)
Ru(1)-CT01*	1.769(1)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	124.42(2)
P(1)-C(11)	1.841(3)	P(1)-Ru(1)-P(2)	92.69(3)
C(11)-C(12)	1.496(4)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.80(3)
C(12)-C(13)	1.301(5)	C(11)-C(12)-C(13)	124.80(40)

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

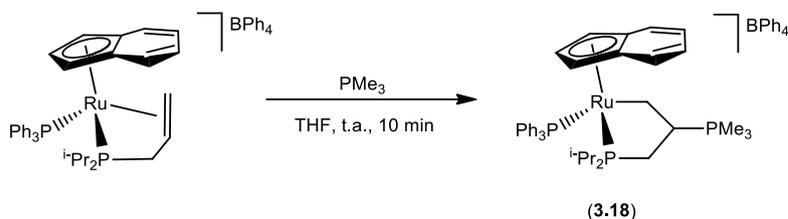
### 3. II. 3 Compuestos con el ligando auxiliar indenilo.

Con el fin de comparar esta reactividad observada en los complejos con el ligando *p*-cimeno y el análogo con indenilo **2.9**, se han llevado a cabo el tratamiento de éste con los distintos nucleófilos P-dadores.

#### 3. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-(P,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH(PMe}_3\text{)CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (**3.18**).

La adición de trimetilfosfina sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**) en tetrahidrofurano da lugar a un ataque nucleófilo sobre el

doble enlace coordinado, obteniéndose el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  con un 72% de rendimiento (**Esquema 3.12**) en una reactividad análoga a la observada en el derivado con *p*-cimeno.



**Esquema 3.12**

Este compuesto es un sólido amarillo, estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, diclorometano y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano.

La conductividad molar de **3.18** en acetona es de  $138 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , indicativo de un carácter de electrolito 1:1.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra tres señales doble doblete para los tres átomos de fósforo inequivalentes presentes en el compuesto. Así, el fósforo del rutenafosfaciclo aparece a  $\delta$  87.1 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PP}} = 72.9 \text{ Hz}$ ), el ligando trifenilfosfina aparece a  $\delta$  61.8 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{PP}} = 3.6 \text{ Hz}$ ), y el grupo trimetilfosfonio resuena a  $\delta$  22.5 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 72.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{PP}} = 3.6 \text{ Hz}$ ).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  destacan las señales correspondientes al rutenafosfaciclo. Los protones del grupo Ru-CH<sub>2</sub> aparecen como dos multipletes a  $\delta$  0.61 y 1.87 ppm, los correspondientes al grupo PCH<sub>2</sub> aparecen como multipletes a  $\delta$  0.27 y 1.75 ppm, mientras que el grupo CH resuena como un multiplete a  $\delta$  1.36 ppm. Además, el grupo trimetilfosfonio aparece como un doblete a  $\delta$  0.90 ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 12.8 \text{ Hz}$ ).

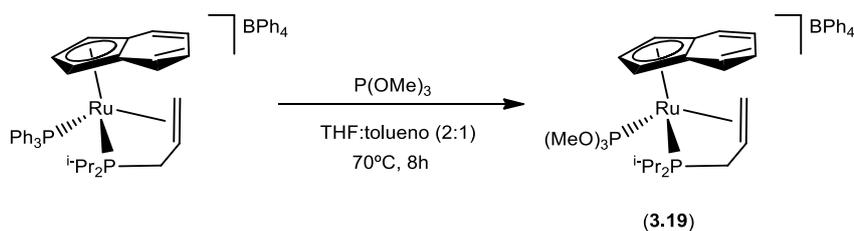
El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra las señales correspondientes a los tres carbonos que forman parte del metalaciclo a  $\delta$  2.26 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 28.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 16.3 \text{ Hz}$ , PCH<sub>2</sub>) y 39.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 32.8 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 17.6 \text{ Hz}$ , CH) respectivamente, y la señal del trimetilfosfonio como un doblete a  $\delta$  6.4 ppm ( $^1J_{\text{CP}} = 50.5 \text{ Hz}$ ).

Esta reacción tiene lugar con trimetilfosfina como nucleófilo; sin embargo el compuesto **2.9** no reacciona con fosfinas más voluminosas como alildiisopropilfosfina y trifenilfosfina en las distintas condiciones de reacción experimentadas.

### 3. II. 3. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}\{\text{P(OMe)}_3\}][\text{BPh}_4]$ (**3.19**).

La reacción del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (**2.9**) con trimetilfosfito no tiene lugar a temperatura ambiente. Sin embargo sí transcurre en una mezcla de disolventes THF:tolueno a 70°C, provocando una sustitución del ligando trifenilfosfina por el fosfito después de 8 h. Se han probado otras condiciones de reacción, sin embargo en ningún caso se detectan productos de ataque nucleófilo sobre la olefina ni apertura del grupo alilo.

El complejo final **3.19** se aísla con un 65% de rendimiento (**Esquema 3.13**).



**Esquema 3.13**

Este complejo es un sólido amarillo estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano y tolueno.

Las medidas de conductividad realizadas en acetona confirman su carácter iónico, comportándose como un electrolito 1:1 ( $\Lambda_M = 122 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Los datos espectroscópicos obtenidos están de acuerdo con la estructura propuesta. Así, en el espectro de IR aparece la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  a  $1478\text{ cm}^{-1}$ , en la zona esperada que refleja la interacción de la olefina con el centro metálico.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente se observan los dos dobletes esperados a  $\delta\ 154.9$  ( $^2J_{\text{PP}} = 52.0\text{ Hz}$ ) ppm para el ligando  $\text{P}(\text{OMe})_3$  y a  $\delta\ -39.6$  ppm para la alildiisopropilfosfina coordinada  $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ .

Las señales correspondientes a la olefina en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  también indican este modo de coordinación, apareciendo a menores desplazamientos químicos que en los complejos con la fosfina coordinada  $\kappa^1(\text{P})$ . Los protones geminales del doble enlace aparecen bien diferenciados como multipletes a  $\delta\ 1.05$  y  $2.76$  ppm, mientras que el del grupo  $=\text{CH}$  resuena como multiplete a  $\delta\ 2.50$  ppm. Asimismo, los carbonos de este grupo funcional resuenan como un doblete a  $\delta\ 46.3$  ( $^2J_{\text{CP}} = 18.8\text{ Hz}$ ,  $=\text{CH}$ ) y un singlete ancho a  $\delta\ 50.4$  ( $=\text{CH}_2$ ) ppm respectivamente.

El ligando trimetilfosfito se ve reflejado en estos espectros como un doblete a  $\delta\ 3.55$  ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 11.2\text{ Hz}$ ) para sus protones y a  $\delta\ 53.9$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 9.4\text{ Hz}$ ) para sus carbonos.

Como se puede observar, la reactividad del complejo **2.9** frente a fosfitos difiere de la encontrada para sus análogos con *p*-cimeno **2.3** y **2.4**.

En este caso, la reacción consiste formalmente en un intercambio de ligandos de trifenilfosfina por trimetilfosfito. La monitorización de esta reacción a través de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  no ha permitido detectar ningún producto intermedio que pueda indicar otra ruta de reacción. La necesidad de reflujo en este caso, en contraste con lo observado en los complejos análogos de *p*-cimeno, podría indicar que la sustitución directa es el mecanismo que tiene lugar en este proceso. Sin embargo, debido al comportamiento mostrado por los derivados anteriores, no se puede descartar una primera etapa de sustitución de la olefina por trimetilfosfito con apertura del quelato y posterior desplazamiento de la trifenilfosfina por la olefina, quedando ésta coordinada de nuevo.

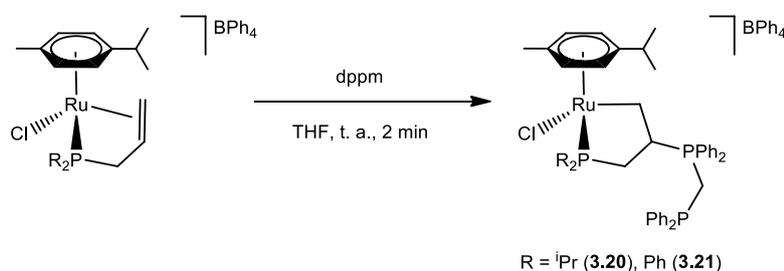
Una vez más, como se había comentado en discusiones anteriores, se comprueba la tendencia del ligando ADIP para coordinarse en su forma quelato.

Las diferencias apreciadas a lo largo de esta *Memoria* en el comportamiento de los dos fragmentos metálicos estudiados pueden explicarse en base a efectos electrónicos. El fragmento  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$  es más pobre electrónicamente que el fragmento  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)]$ , lo cual hace que la olefina sea más susceptible de sufrir ataques nucleófilos.

### 3. II. 4 Reactividad frente a la fosfina dppm.

#### 3. II. 4. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{dppm})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = *i*Pr (3.20), Ph (3.21)).

Los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = *i*Pr, (2.3), R = Ph (2.4)) reaccionan con un equivalente de 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm) mediante un ataque nucleófilo sobre el  $\text{C}_\beta$  de la olefina formando los rutenafosfaciclos correspondientes de forma diastereoselectiva. Estos complejos se aíslan con unos rendimientos del 87% y 88% (**Esquema 3.14**)



**Esquema 3.14**

Estos compuestos son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, metanol, acetona y diclorometano, e insolubles en éter dietílico y hexano.

Las conductividades molares de **3.20** y **3.21** en acetona se encuentran dentro del rango esperado para electrolitos 1:1 ( $\Lambda_M = 131$  y  $124 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente).

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  presentan 3 señales acopladas, correspondientes a los 3 átomos de fósforo inequivalentes presentes en la molécula. Así, en el espectro se ve un doblete a  $\delta$  87.3 ( $^3J_{\text{PP}} = 70.5$  Hz) (**3.20**) y 70.5 ( $^3J_{\text{PP}} = 79.0$  Hz) (**3.21**) ppm para el fósforo que forma parte del ciclo, un doble doblete a  $\delta$  28.1 ( $^3J_{\text{PP}} = 70.5$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 63.2$  Hz) y 26.0 ( $^3J_{\text{PP}} = 79.0$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 64.4$  Hz) ppm respectivamente para el fósforo del grupo fosfonio de **3.20** y **3.21** respectivamente, y otro doblete a  $\delta$  -30.3 ( $^2J_{\text{PP}} = 63.2$  Hz) y -30.7 ( $^2J_{\text{PP}} = 64.4$  Hz) ppm en ambos compuestos para el grupo  $\text{PPh}_2$  no coordinado.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , las señales de los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  del ciclo aparecen como multipletes en un intervalo de  $\delta$  0.79 – 2.99 ppm, mientras que el del grupo CH resuena como un multiplete a  $\delta$  4.02 (**3.20**) y 4.21 (**3.21**) ppm. Los protones del grupo metileno que forma parte del ligando dppm se ven como un doble doblete a  $\delta$  3.28 ( $^2J_{\text{HP}} = 12.0$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz) (**3.20**) y un multiplete a  $\delta$  3.30 (**3.21**) ppm respectivamente.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cabe destacar la señal del grupo CH del metalacilo, que aparece como un doble doblete de dobletes a  $\delta$  32.4 ( $^1J_{\text{CP}} = 32.6$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 14.7$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 4.9$  Hz) ppm para **3.20** debido a sus acoplamientos con los tres fósforos presentes; aunque estos acoplamientos no son distinguibles en el espectro de **3.21**, donde este carbono aparece como un multiplete a  $\delta$  32.5 ppm. El grupo Ru- $\text{CH}_2$  aparece como un multiplete a  $\delta$  15.0 (**3.20**) y 15.9 (**3.21**) ppm, y el grupo  $\text{PCH}_2$  resuena como un doblete a  $\delta$  26.0 ( $^1J_{\text{CP}} = 23.6$  Hz) y 32.2 ( $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz) ppm para **3.20** y **3.21** respectivamente. La señal del carbono alifático de la dppm aparece como un doble doblete a  $\delta$  23.2 ppm ( $^1J_{\text{CP}} = 44.7$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 34.1$  Hz) (**3.20**) y un multiplete a  $\delta$  23.7 (**3.21**) ppm.

#### 3. II. 4. B Desprotonación y funcionalización del fragmento dppm en los complejos **3.20** y **3.21**.

En todos los casos estudiados en este *Capítulo* con fosfinas bidentadas se observa el ataque nucleófilo de la fosfina sobre el doble enlace coordinado, sin detectarse un posible segundo ataque

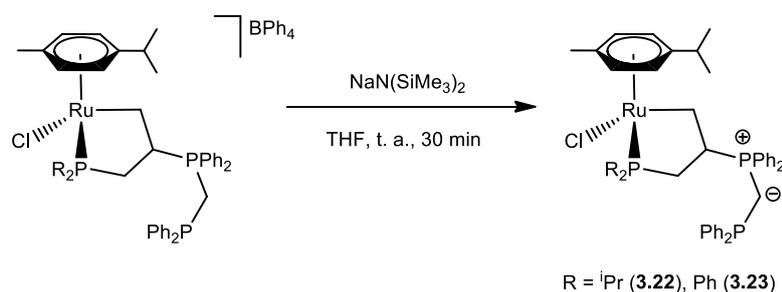
nucleófilo intramolecular sobre el centro metálico, bien a través de la olefina (**3.1** – **3.6**) o del grupo PPh<sub>2</sub> (**3.20** y **3.21**) libres.

Los intentos realizados con el fin de promover este ataque nucleófilo intramolecular a través de calentamiento y/o mediante reacción con un extractor de haluro no fueron satisfactorios y se recuperaron los compuestos inalterados (a excepción de los complejos **3.1** y **3.2** que, como se comentó anteriormente, son inestables a reflujo de tetrahidrofurano dando lugar a una reversibilidad en la reacción de su formación).

Una de las razones que podrían estar impidiendo esta coordinación al rutenio sería la naturaleza catiónica de los complejos formados. En el caso de la reacción con tiolatos, éstos son nucleófilos aniónicos y generan compuestos neutros tras un primer ataque sobre la olefina coordinada. Así, un segundo ataque intramolecular está favorecido para formar los productos catiónicos finales.

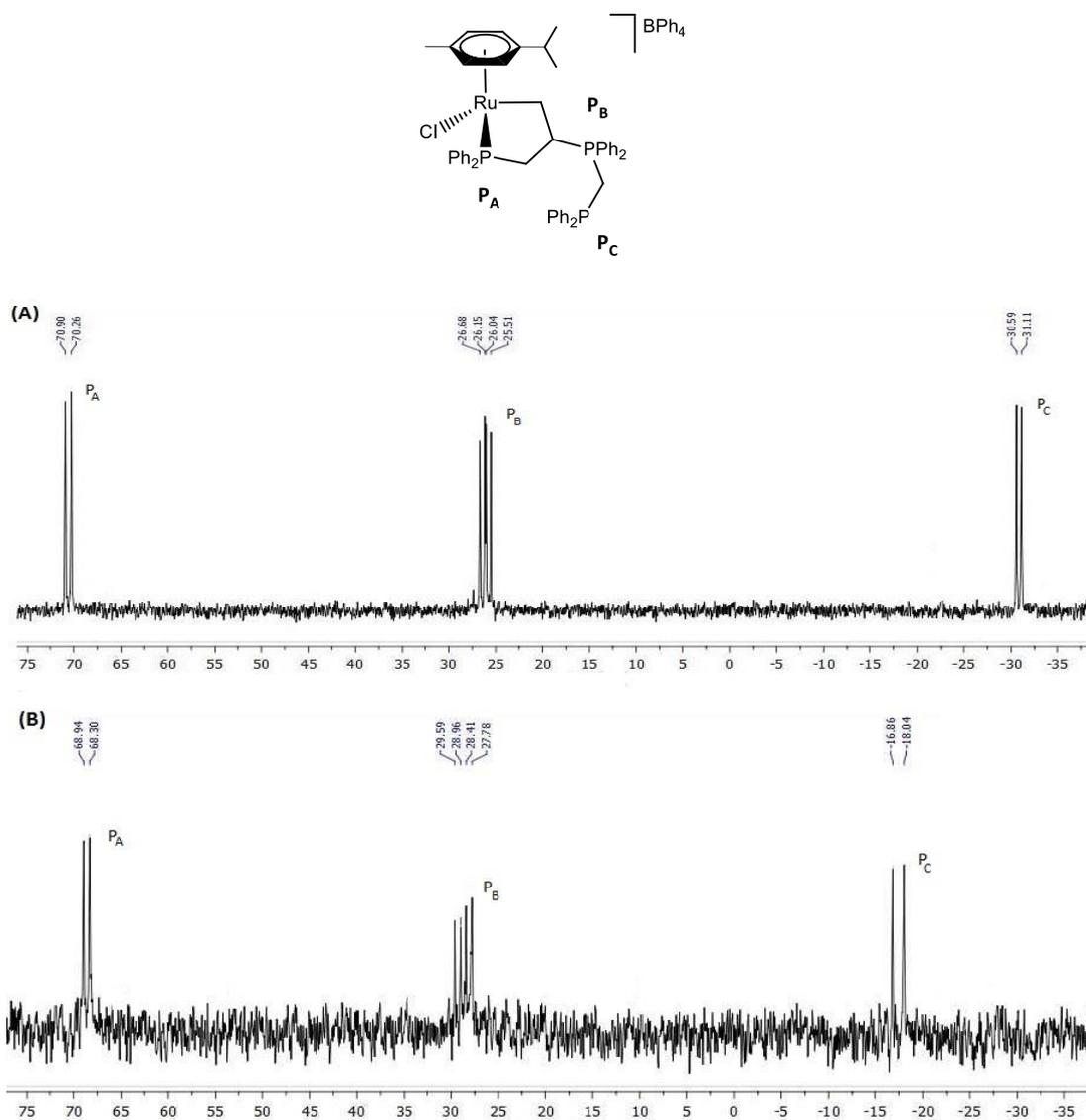
Con esta hipótesis, se propone la desprotonación del fragmento dppm en los complejos **3.20** y **3.21**. El tratamiento de estos compuestos con una base como es el bis(trimetilsilil)amiduro de sodio daría lugar a complejos cuyo ligando zwitteriónico podría desplazar al cloruro de la esfera de coordinación del metal.

Así, la adición de un equivalente de NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre una disolución de los complejos [RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(dppm)CH<sub>2</sub>}{η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (R = <sup>i</sup>Pr (**3.20**), Ph (**3.21**)) en tetrahidrofurano da lugar a la desprotonación del grupo metileno del fragmento dppm (**Esquema 3.15**).



**Esquema 3.15**

El complejo formado como consecuencia de esta desprotonación no ha conseguido ser aislado; sin embargo, la monitorización de esta reacción mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  permite observar que este proceso ocurre de forma cuantitativa (**Figura 3.7**)<sup>10</sup>.



**Figura 3.7.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3.21** en disolución de THF (A) y del complejo **3.23** (B) después de la adición de un equivalente de  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ .

<sup>10</sup> Los espectros se han registrado utilizando un capilar de  $\text{D}_2\text{O}$  como referencia interna, en un aparato de 300MHz.

Como se puede observar en los espectros de la **Figura 3.7**, de las tres señales correspondientes a los fósforos del complejo, una de ellas ( $P_C$ ) cambia sustancialmente su desplazamiento químico y su constante de acoplamiento respecto al compuesto de partida. Así, el doblete perteneciente al fósforo del rutenafosfaciclo pasa de  $\delta$  70.6 ppm ( $^3J_{PP} = 77.8$  Hz) (**3.21**) a  $\delta$  68.6 ppm ( $^3J_{PP} = 77.8$  Hz) (**3.23**), la señal del grupo fosfonio pasa de aparecer a  $\delta$  26.1 ppm ( $^3J_{PP} = 77.8$  Hz,  $^2J_{PP} = 63.2$  Hz) (**3.21**) a  $\delta$  28.7 ppm ( $^3J_{PP} = 77.8$  Hz,  $^2J_{PP} = 143.4$  Hz) (**3.23**), mientras que el doblete correspondiente al grupo  $PPh_2$  terminal pasa de  $\delta$  -30.9 ppm ( $^2J_{PP} = 63.2$  Hz) (**3.21**) a  $\delta$  -17.5 ppm ( $^2J_{PP} = 143.4$  Hz) (**3.23**).

Estos cambios están de acuerdo con lo esperado en estos procesos. En complejos donde la dppm actúa como ligando monodentado, los espectros de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  muestran la señal de uno de los fósforos a desplazamientos similares a los de la dppm libre (-22 ppm cuando se registra en  $CDCl_3$ ). Este es, por ejemplo, el caso del complejo  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})\{\kappa^1-(P)-dppm\}(PPh_3)][PF_6]^{11}$  donde el grupo  $PPh_2$  libre aparece como un doblete a  $\delta$  -28.8 ppm ( $^2J_{PP} = 43.7$  Hz).

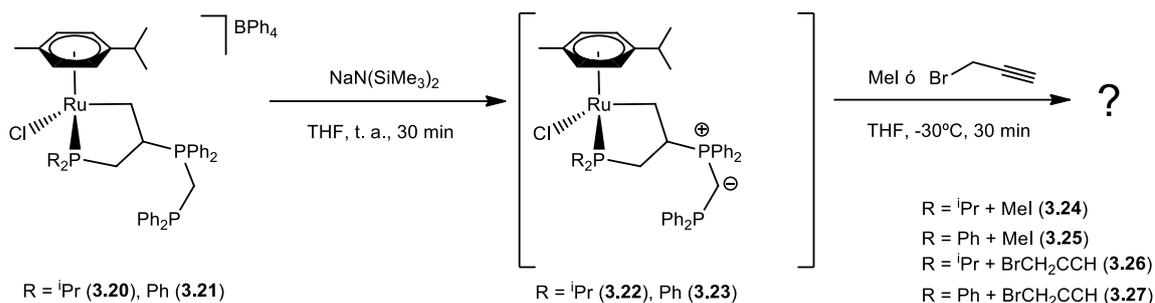
Cuando el ligando dppm sufre una desprotonación en su grupo metileno, los acoplamientos de este grupo con los fósforos de la misma se ven aumentados debido al cierto carácter doble que adquieren los enlaces C-P por las formas resonantes existentes. Así, en el complejo  $[RhCl\{\kappa^2-(P,P)-dppm\}\{\kappa^1-(P)-Ph_2P(CH_2)_3SPh\}]^{12}$ , la señal del  $CH_2$  en el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  es un triplete a  $\delta$  50.8 ppm ( $^1J_{CP} = 45.0$  Hz), mientras que al desprotonar y formarse el complejo  $[Rh\{\kappa^2-(P,P)-dppm-H\}\{\kappa^2-(P,S)-Ph_2P(CH_2)_3SPh\}]$ , ese triplete pasa a aparecer a  $\delta$  31.2 ppm ( $^1J_{CP} = 102.0$  Hz).

Una vez desprotonada la fosfina dppm, los complejos **3.22** y **3.23** no evolucionan hacia ninguna forma estable, ni siquiera en presencia de un abstractor de haluro. En todos los casos, con el tiempo se obtiene de nuevo la forma protonada (complejos **3.20** y **3.21**). Sin embargo, sí reaccionan como nucleófilos cuando se enfrentan a otros reactivos electrófilos como son  $MeI$  y  $BrCH_2CH=CH_2$ .

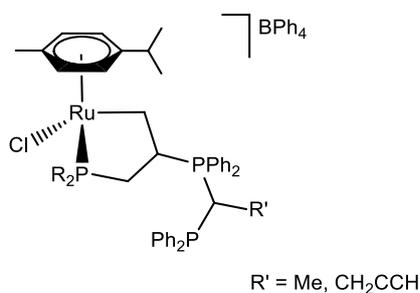
<sup>11</sup> Chaplin, A. B.; Fellay, C.; Laurency, G.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 586.

<sup>12</sup> Block, M.; Kluge, T.; Bette, M.; Schmidt, J.; Steinborn, D. *Organometallics* **2010**, *29*, 6749.

De esta forma, cuando se hacen reaccionar los complejos  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{dppm})\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \text{iPr}$  (**3.20**),  $\text{Ph}$  (**3.21**)) con  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , y sobre la disolución resultante se añaden como reactivos electrófilos  $\text{MeI}$  o  $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , se obtiene como producto un único compuesto puro en cada caso que aún no se ha logrado identificar (Ver **Esquema 3.16**).



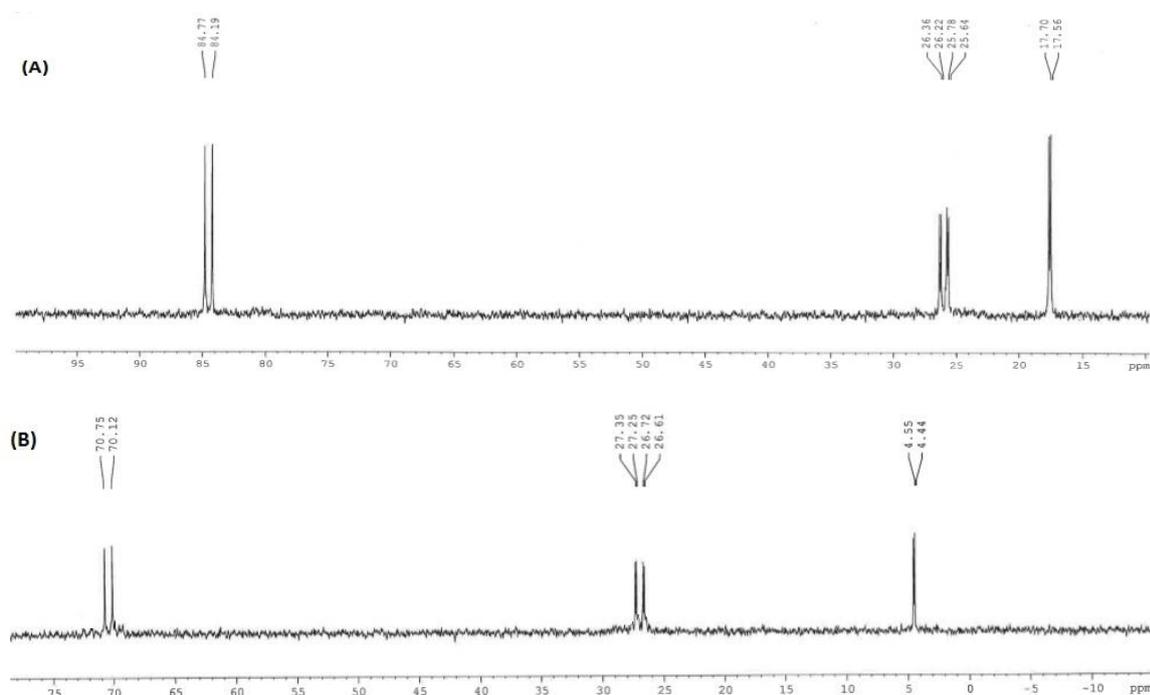
De esta reacción cabría esperar la formación de los complejos de tipo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R}')\text{PPh}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{R} = \text{iPr}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}' = \text{Me}, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), en los que se hubiera producido la alquilación del grupo metilideno del fragmento dppm (**Figura 3.8**).



**Figura 3.8.**

Sin embargo, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ , y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  registrados para esta familia de compuestos no son coherentes con esta estructura (Ver **Figura 3.9** y *Parte Experimental*). Los datos obtenidos resultan ser insuficientes para proponer una estructura para el producto formado y aún

no se han conseguido obtener monocristales adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X que permitiera conocer su estructura en estado sólido.



**Figura 3.9.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los productos de reacción **3.24** (A, ADIP con MeI) y **3.27** (B, ADPP con  $\text{BrCH}_2\text{CCH}$ ).

Como se observa, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran tres señales para un producto único de reacción en cada caso. Así, aparecen un doblete a  $\delta$  84.5 ( $^3J_{\text{PP}} = 70.5$  Hz) (**3.24**), 70.3 ( $^3J_{\text{PP}} = 76.5$  Hz) (**3.25**), 85.3 ( $^3J_{\text{PP}} = 71.7$  Hz) (**3.26**) y 70.4 ( $^3J_{\text{PP}} = 76.5$  Hz) (**3.27**) ppm y un doblete a  $\delta$  26.0 (**3.24**), 26.6 (**3.25**), 26.3 (**3.26**) y 27.0 (**3.27**) ppm que corresponden a las señales características del fósforo presente en el rutenafofaciclo y al grupo fosfonio respectivamente, y que no cambian su desplazamiento químico respecto a los complejos de partida **3.20** y **3.21**. Sin embargo, aparece un doblete a  $\delta$  17.6 ( $^2J_{\text{PP}} = 17.0$  Hz) (**3.24**), 17.7 ( $^2J_{\text{PP}} = 18.2$  Hz) (**3.25**), 4.4 ( $^2J_{\text{PP}} = 12.2$  Hz) (**3.26**) y 4.5 ( $^2J_{\text{PP}} = 13.4$  Hz) (**3.27**) ppm correspondiente al grupo  $\text{PPh}_2$  cuyos valores de desplazamiento químico y constante de acoplamiento son notablemente distintos a los de los productos **3.20** y **3.21** (Ver

*Parte Experimental*). Esto nos lleva a considerar que la estructura de estos nuevos productos es diferente a la esperada tras una alquilación en el grupo metileno del ligando dppm.

De la misma manera, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparece a campos altos una señal doble doblete a  $\delta$  -6.7 ( $J_{\text{CP}} = 121.9$  y  $117.3$  Hz) (**3.24**), -6.4 ( $J_{\text{CP}} = 122.9$  y  $118.9$  Hz) (**3.25**), -4.6 ( $J_{\text{CP}} = 129.2$  y  $110.9$  Hz) (**3.26**) y -4.5 ( $J_{\text{CP}} = 129.9$  y  $111.9$  Hz) (**3.27**) ppm correspondientes a un grupo CH cuyos valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento no tienen ninguna analogía en la estructuras de los complejos **3.20** y **3.21**. Esta señal se corresponde en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  con un doble doblete en torno a  $\delta$  1.60 ppm.

El grupo metilo de los complejos **3.24** y **3.25** aparece en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  como un doblete a  $\delta$  1.64 ppm ( $J = 12.8$  Hz) y en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  como un doblete a  $\delta$  14.8 ppm ( $J_{\text{CP}} = 64.2$  Hz). Estos valores, semejantes a los encontrados para ese grupo en la trimetilfosfina (Ver compuestos **3.7** y **3.8**) nos hace pensar que el metilo en estos casos pueda estar unido al fósforo del grupo  $\text{PPh}_2$  del fragmento dppm.

Del mismo modo, en los complejos **3.26** y **3.27** donde se introduce un grupo propargilo, encontramos en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  una señal correspondiente a un metilo que aparece a  $\delta$  1.92 ppm ( $J = 4.0$  Hz). Esta señal se correlaciona en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  con un doblete a  $\delta$  5.0 ppm ( $J_{\text{CP}} = 3.4$  Hz) y con dos señales de carbono cuaternario a  $\delta$  67.5 ( $J_{\text{CP}} = 167.3$  Hz) y 111.9 ( $J_{\text{CP}} = 28.7$  Hz) ppm, lo cual parece indicar que el grupo propargilo ha sufrido alguna isomerización en el proceso.

En los espectros de IR de los compuestos **3.26** y **3.27** aparece una banda de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  a  $2199\text{ cm}^{-1}$  que evidencia la presencia del triple enlace procedente del grupo propargilo.

En todos estos espectros de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparece el patrón de señales característico del anión tetrafenilborato.

### 3. II. 5 Diastereoselectividad en el ataque nucleófilo de fosfinas.

Como se ha comentado a lo largo de este *Capítulo*, el ataque nucleófilo de fosfinas y la formación de los rutenafosfaciclos correspondientes ocurre de forma diastereoselectiva, observándose un producto único en los espectros de RMN correspondientes, los cuales se han realizado también a baja temperatura descartando posibles equilibrios dinámicos hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, si se emplean tiempos más largos o condiciones de reacción más enérgicas, en la mayoría de los casos aparecen dos nuevas señales doblete en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  correspondientes a un nuevo producto.

Así, los complejos derivados de la ADPP ven desplazada la señal doblete del fósforo del metalociclo desde  $\delta$  70.3 – 72.4 ppm hasta  $\delta$  66.6 – 69.4 ppm; y los derivados de la ADIP muestran un cambio de desplazamiento químico desde  $\delta$  85.5 – 87.3 ppm hasta  $\delta$  80.6 – 83.5 ppm. La señal correspondiente al grupo fosfonio así como los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  apenas se ven alterados. De la misma manera, estas nuevas señales también aparecen cuando los complejos **3.1** – **3.10** y **3.20** – **3.21** aislados se dejan en disolución o se calientan a reflujo de tetrahidrofurano.

Con estos datos, podemos proponer que los complejos **3.1** – **3.10** y **3.20** – **3.21** son productos de control cinético y que evolucionan hacia otros de control termodinámico, **3.1'** – **3.10'** y **3.20'** – **3.21'**.

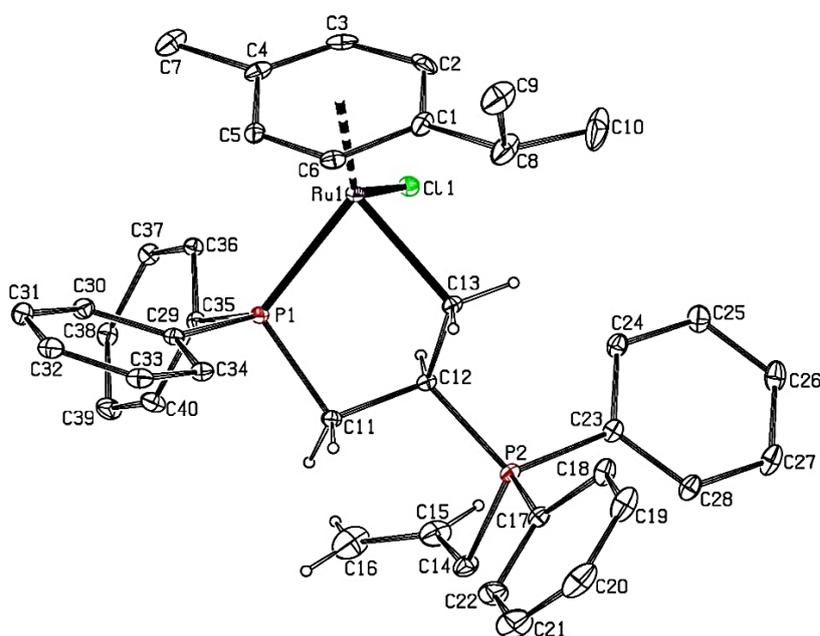
Como se ha comentado, la caracterización de estos nuevos complejos pone de manifiesto que no existen diferencias significativas en los espectros de protón y carbono-13 correspondientes. Esto es indicativo de que la estructura en ambos casos debe ser muy similar, planteándose entonces la posibilidad de tratarse de diastereoisómeros.

- Determinación estructural del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$  (**3.4'**).

Para dilucidar la estructura de los productos de control termodinámico se realizó un estudio de difracción de rayos X. Así, la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del

complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (**3.4'**) en diclorometano, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida se representa en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 3.10**. Los datos más representativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 3.5**, mientras que los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y las características del cristal se encuentran en la **Tabla A.14** del **Apéndice I**.



**Figura 3.10:** Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$  (**3.4'**). Los átomos de hidrógeno, salvo los del rutenafosfaciclo y la olefina, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se encuentran escalados al 20% de probabilidad.

Como se observa en la figura, la estructura obtenida es análoga a la descrita para los complejos **3.1** y **3.8**. Sin embargo, en este caso obtenemos un diastereoisómero diferente. Así, en la **Figura 3.10** aparece el enantiómero con configuración absoluta *S* para el rutenio y *S* para el

carbono estereogénico C(12). Si bien, su otro enantiómero ( $R_{Ru}$ ,  $R_C$ ) se encuentra en el cristal en la misma proporción, ya que pertenece al grupo espacial centrosimétrico  $P2_1/c$ .

El centro metálico se encuentra unido a un átomo de fósforo P(1) y un átomo de carbono C(13) pertenecientes al ligando bidentado  $\kappa^2(P,C)$ . La esfera de coordinación se completa con un átomo de cloro y con el anillo aromático del ligando *p*-cimeno, el cual se une  $\eta^6$  al rutenio. La geometría del complejo semisandwich es de “banqueta de piano de tres patas”, estando los ángulos entre ligandos de acuerdo con una estructura de octaedro distorsionado.

La distancia de enlace C(12)-P(2) entre el ciclo y el sustituyente alildiisopropilfosfonio es de 1.799(2) Å, típica de un enlace sencillo carbono-fósforo. La presencia del doble enlace en el grupo alilo se pone de manifiesto por la distancia de enlace C(15)-C(16) de 1.314(6) Å así como por el ángulo de enlace C(16)-C(15)-C(14) de 123.40(50) °.

**Tabla 3.5.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **3.4'**.

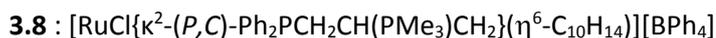
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ru(1)-P(1)	2.285(1)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	82.99(7)
Ru(1)-Cl(1)	2.412(1)	C(13)-Ru(1)-P(1)	79.84(7)
Ru(1)-C(13)	2.153(2)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	93.18(2)
Ru(1)-CT01*	1.725(1)	CT01-Ru(1)-C(13)	131.32(6)
C(11)-C(12)	1.527(3)	CT01-Ru(1)-Cl(1)	123.77(2)
C(12)-C(13)	1.531(3)	CT01-Ru(1)-P(1)	130.31(2)
C(11)-P(1)	1.842(3)	C(13)-C(12)-C(11)	108.40(20)
C(12)-P(2)	1.799(2)	C(13)-C(12)-P(2)	114.70(17)
P(2)-C(14)	1.819(3)	C(11)-C(12)-P(2)	111.47(17)
C(14)-C(15)	1.492(5)	C(16)-C(15)-C(14)	123.40(50)
C(15)-C(16)	1.314(6)		

\*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

Con el fin de comparar ambos diastereoisómeros, en la **Tabla 3.6** se recogen los datos de distancias y ángulos de enlace para los tres rutenafosfaciclos obtenidos por el ataque de fosfinas, cuyas estructuras se han discutido a lo largo de esta *Memoria*. Como se puede observar, en todos los casos los valores son comparables entre sí, sin obtenerse diferencias significativas entre ambos diastereoisómeros posibles.

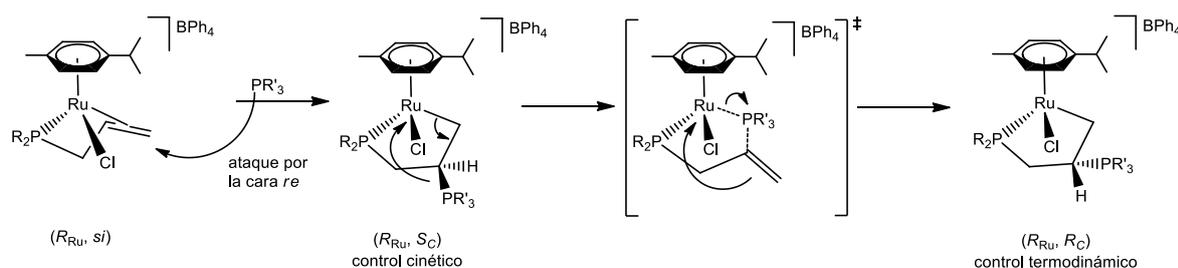
**Tabla 3.6.** Comparación de distancias y ángulos de enlace en las estructuras de los rutenafosfaciclos.

	<b>3.1 (<math>R^*_{Ru}, S^*_c</math>)</b>	<b>3.8 (<math>R^*_{Ru}, S^*_c</math>)</b>	<b>3.4' (<math>R^*_{Ru}, R^*_c</math>)</b>
<b>Distancias (Å)</b>			
Ru(1)-P(1)	2.285(1)	2.277(1)	2.323(1)
P(1)-C(11)	1.842(3)	1.833(3)	1.846(2)
C(11)-C(12)	1.527(3)	1.532(4)	1.526(2)
C(12)-C(13)	1.531(3)	1.556(4)	1.538(2)
C(13)-Ru(1)	2.153(2)	2.146(3)	2.142(2)
C(12)-P(2)	1.799(2)	1.817(3)	1.834(2)
<b>Ángulos (°)</b>			
Ru(1)-P(1)-C(11)	104.50(6)	105.41(9)	107.26(8)
P(1)-C(11)-C(12)	107.47(11)	104.52(18)	103.11(16)
C(11)-C(12)-C(13)	108.40(20)	113.80(20)	111.62(14)
C(12)-C(13)-Ru(1)	115.97(12)	118.69(18)	111.0(16)
C(13)-Ru(1)-P(1)	79.84(7)	80.20(8)	82.37(5)
C(13)-C(12)-P(2)	114.70(17)	110.78(19)	113.14(12)



Así, como se ha discutido previamente, para el complejo **3.1** los estudios de difracción de rayos X muestran la formación de un único diastereoisómero, ( $R_{Ru}$ ,  $S_C$ ) y su enantiómero, el cual se explica por ataque directo de la fosfina sobre la cara no coordinada de la olefina en el complejo  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})\{K^3-(P,C,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$  (**2.3**) (La **Figura 2.9** muestra el diastereoisómero  $R_{Ru},si$  para este compuesto). La evolución hasta el isómero de control termodinámico genera la mezcla racémica del diastereoisómero ( $R_{Ru}$ ,  $R_C$ ) tal y como observa en la **Figura 3.10**.

Si bien no conocemos el mecanismo exacto de la isomerización, ésta debe transcurrir a través de la apertura del ciclo en el producto de control cinético, asistida por un ataque intramolecular del fósforo de manera que no hay disociación de la fosfina en el proceso. A continuación, un giro de la olefina y posterior coordinación por la cara opuesta genera el nuevo producto de control termodinámico (**Figura 3.11**)



**Figura 3.11.** Formación y evolución de ambos diastereoisómeros.

Esta evolución hacia el nuevo producto se completa cuantitativamente en todos los casos, si bien la velocidad del proceso depende del complejo tratado. Los productos de control termodinámico, **3.1'** – **3.10'** y **3.20'** – **3.21'** pueden ser aislados de la misma forma descrita para los anteriores. No se describirá en esta *Memoria* su caracterización por ser análoga a la ya recogida para cada compuesto.

A continuación, en la **Tabla 3.7** se recogen las condiciones de tiempo y temperatura necesarias para obtener el diastereoisómero de control termodinámico puro, así como los valores de desplazamiento químico de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para ambos diastereoisómeros.

**Tabla 3.7.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  correspondientes a ambos diastereoisómeros

	$R^*_{\text{RU}}, S^*_c$ <b>3.3 – 3.10 y 3.20 - 3.21</b> (control cinético)	$R^*_{\text{RU}}, R^*_c$ <b>3.3' – 3.10' y 3.20' - 3.21'</b> (control termodinámico)	<b>Evolución completa</b>
<b>3.3</b>	$\delta$ 86.6 y 36.5 ( $^3J_{\text{PP}} = 63.2$ )	$\delta$ 80.6 y 36.9 ( $^3J_{\text{PP}} = 58.3$ )	$\Delta$ , noche
<b>3.4</b>	$\delta$ 72.5 y 25.9 ( $^3J_{\text{PP}} = 85.2$ )	$\delta$ 68.0 y 27.4 ( $^3J_{\text{PP}} = 70.5$ )	7 días, T.a.
<b>3.5</b>	$\delta$ 86.1 y 24.0 ( $^3J_{\text{PP}} = 68.0$ )	$\delta$ 81.4 y 26.5 ( $^3J_{\text{PP}} = 64.4$ )	Noche, T.a.
<b>3.6</b>	$\delta$ 71.8 y 37.7 ( $^3J_{\text{PP}} = 68.1$ )	–	Estable 24h a T.a. y $\Delta$
<b>3.7</b>	$\delta$ 86.8 y 28.7 ( $^3J_{\text{PP}} = 70.5$ )	–	Estable 24h a T.a. y $\Delta$
<b>3.8</b>	$\delta$ 71.7 y 26.6 ( $^3J_{\text{PP}} = 71.3$ )	–	Estable 24h a T.a. y $\Delta$
<b>3.9</b>	$\delta$ 80.2 y 24.6 ( $^3J_{\text{PP}} = 65.6$ )	$\delta$ 81.0 y 26.0 ( $^3J_{\text{PP}} = 68.0$ )	30 min, T.a.
<b>3.10</b>	$\delta$ 72.7 y 26.0 ( $^3J_{\text{PP}} = 81.4$ )	$\delta$ 66.6 y 25.6 ( $^3J_{\text{PP}} = 74.1$ )	2h, T.a.
<b>3.20</b>	$\delta$ 87.3 y 28.1 ( $^3J_{\text{PP}} = 70.5$ )**	$\delta$ 83.5 y 28.3 ( $^3J_{\text{PP}} = 65.6$ )**	Noche, T.a.
<b>3.21</b>	$\delta$ 70.5 y 26.0 ( $^3J_{\text{PP}} = 79.0$ )**	$\delta$ 68.7 y 28.6 ( $^3J_{\text{PP}} = 71.1$ )**	48h, T.a.

\*\* No se incluyen los datos del grupo  $\text{PPh}_2$  no coordinado de la dppm.

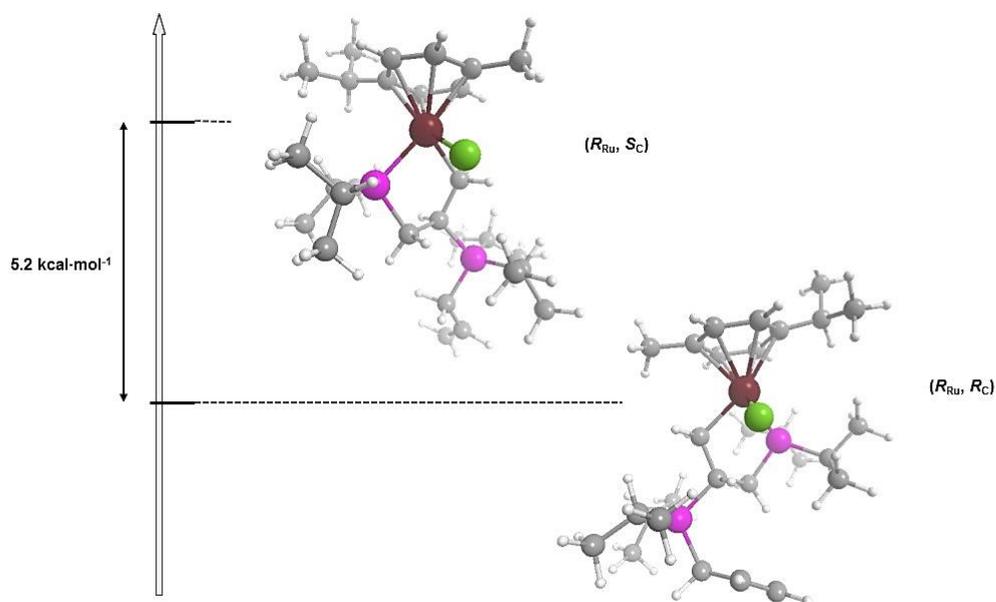
$\delta$  expresada en ppm y  $J$  en Hz.

$\Delta$ : Temperatura de reflujo (en disolución de tetrahidrofurano)

Como se muestra en la tabla, la rapidez de esta evolución depende tanto del grupo  $\text{PR}_2$  que forma parte del rutenafofaciclo como del sustituyente fosfonio presente en el mismo. En general, los complejos derivados de la alildiisopropilfosfina, isomerizan más rápidamente que los análogos que contienen el esqueleto de la alildifenilfosfina. De igual manera, los compuestos que contienen grupos fosfonio más voluminosos sufren esta transformación de forma más rápida. Así, los

compuestos **3.7** y **3.8** con el grupo  $\text{PMe}_3$  no evolucionan, los complejos **3.3 – 3.5**, **3.20** y **3.21** con los fosfonios formados por el ataque de alilfosfinas y  $\text{dppm}$  necesitan días para completar su isomerización, y los complejos **3.9** y **3.10** que contienen el grupo  $\text{PPh}_3$  evolucionan rápidamente a temperatura ambiente, por lo que es necesario llevar a cabo la reacción a baja temperatura ( $-30^\circ\text{C}$ ) para aislar puros los diastereoisómeros de control cinético.

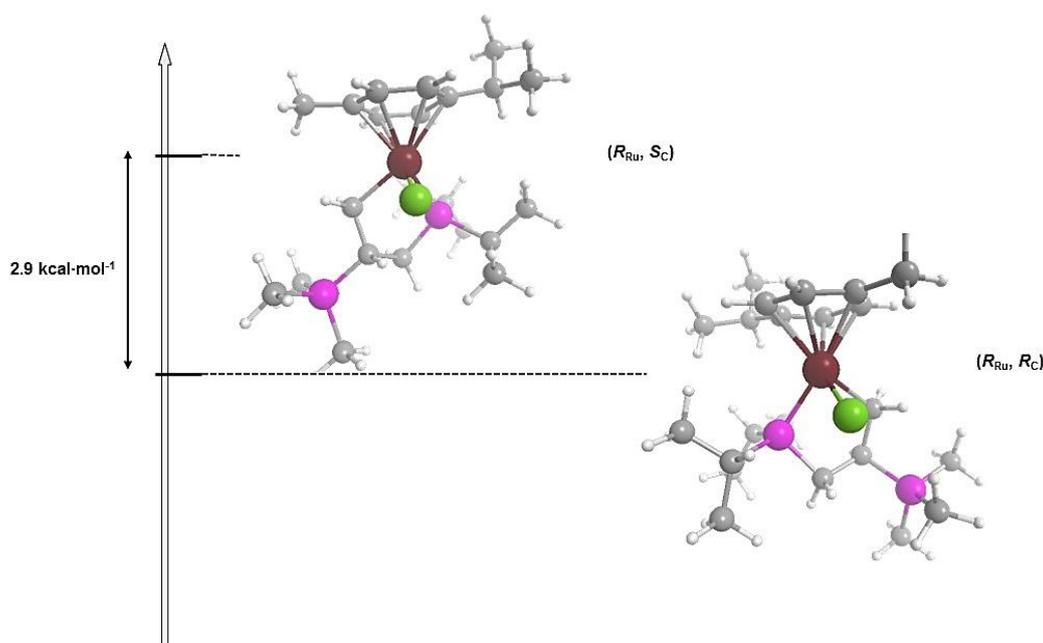
Para comprobar la espontaneidad de esta transformación se han realizado cálculos teóricos DFT sobre la estabilidad relativa de ambos diastereoisómeros. Estos cálculos se han llevado a cabo para el catión complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}]^+$  y confirman la menor energía libre del producto final. Así, el diastereoisómero  $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$  formado inicialmente en la reacción resulta  $5.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más inestable que su isómero de control termodinámico  $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$  (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Cálculos de estabilidad realizados para ambos diastereoisómeros del catión complejo



Para los complejos con el grupo trimetilfosfonio (**3.7** y **3.8**), los cuales no experimentan isomerización del producto de control cinético, también se han realizado cálculos teóricos. Estos cálculos, tomados sobre el catión complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]^+$ , están de acuerdo con los hechos experimentales y revelan que la diferencia de energía existente entre los dos diastereoisómeros en estos compuestos es de  $2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , menor que en el caso anterior estudiado (Ver **Figura 3.13**). Según el postulado de Hammond<sup>13</sup>, siendo el proceso de isomerización exotérmico, una menor diferencia en la energía libre de ambos isómeros supondrá una mayor energía de activación. Este postulado podría explicar que, para estos casos en las condiciones experimentadas no observemos la evolución hacia el diastereoisómero de control termodinámico.



**Figura 3.13.** Cálculos de estabilidad realizados para ambos diastereoisómeros del catión complejo



<sup>13</sup> (a) Maskill, H. *The Physical Basis of Organic Chemistry*; Oxford Science Publications: New York, **1985**. (b) Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.



### **3. III Parte Experimental**



### 3. III Parte Experimental

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa. La fosfina  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)^{14}$  fue sintetizada siguiendo el método descrito en la bibliografía, y la fosfina  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)$  fue sintetizada de forma análoga<sup>15</sup>.

#### Cálculos teóricos realizados.

La estructura de los complejos **3.1** y **3.8** fue estudiada mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) y los cálculos se llevaron a cabo con el programa Gaussian09<sup>16</sup>. La geometría de las cuatro estructuras fue optimizada completamente con el funcional B3LYP, empleando la función de base 6-31G\* para los átomos de C, H, P y Cl y el pseudopotencial LANL2DZ para el Ru. Los puntos estacionarios localizados fueron caracterizados como mínimos mediante el correspondiente cálculo de sus frecuencias vibracionales armónicas. Estos cálculos fueron llevados a cabo por el Dr. Francisco J. González Fernández de la Universidad de Oviedo.

---

<sup>14</sup> Clark, P. W.; Curtis, J. L. S.; Garrou, P. E.; Hartwell, G. E. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714.

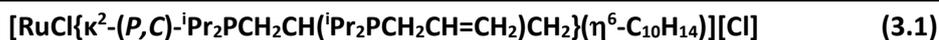
<sup>15</sup> Hyder, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Dalton Trans* **2007**, *28*, 3000.

<sup>16</sup> *Gaussian 09*, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. J.; Burant, C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J. and Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

### 3. III. 1 Obtención de complejos con ligandos $\kappa^2(P,C)$ .

#### 3. III. 1. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2-(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{Cl}]$ (R = <sup>i</sup>Pr (3.1); R = Ph (3.2)).

Sobre una disolución del complejo dímero  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]_2$  (0.1 mmol, 0.06 g) en metanol (10 ml) se añaden 5 equivalentes de alildiisopropilfosfina o alildifenilfosfina [0.5 mmol, 75  $\mu\text{l}$  ADIP (3.1), 109  $\mu\text{l}$  ADPP (3.2)]. La disolución se agita 5 minutos a  $-20^\circ\text{C}$  (3.1) o durante 2 h a temperatura ambiente (3.2), hasta que la disolución sea completa. A continuación se evaporan los disolventes. El residuo amarillo se lava con éter dietílico (3 x 10 ml) y el sólido obtenido se seca a vacío.

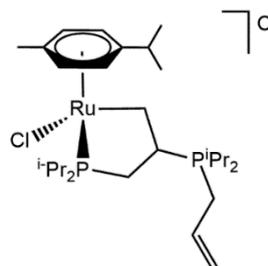


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 622.20 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 80%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ : C (54.01), H (8.42)

Encontrado: C (53.93), H (8.31)

**E/M (ESI):** m/z 587 ( $[\text{M}]^+$ , 100%), 429 ( $[\text{M} - \text{ADIP}]^+$ , 81%)

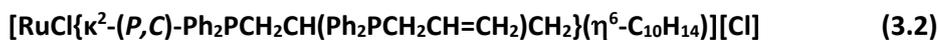
**IR (KBr):** 1635 (d, C=C)  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 103  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 86.6$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 63.2$  Hz, Ru- $\text{P}^i\text{Pr}_2$ ),  $36.5$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 63.2$  Hz, CH- $\text{P}^i\text{Pr}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 1.32 - 1.52$  (m, 30H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ),  $1.61$  (m, 1H, Ru-PCH<sub>2</sub>),  $2.13$  (s, 3H, Me),  $2.24$  (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>),  $2.34$  (m, 3H, Ru-PCH<sub>2</sub>, CHP,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $2.62$  (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $2.73$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ),  $2.96$  (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $3.18$  (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>),  $3.50$  (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH=),  $4.86$ ,  $4.97$ ,  $5.65$  y  $5.70$  (4d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.38$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>),  $5.61$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 17.4$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>),  $5.81$  (m, 1H, =CH) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 17.5 - 18.0$  (m,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $18.2$  (sa, Ru-CH<sub>2</sub>),  $18.6$  (s, Me),  $19.2$ ,  $19.5$ ,  $20.1$  y  $20.6$  (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $21.2$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 39.8$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $21.5$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 40.1$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $22.7$  y  $22.8$  (2s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $22.9$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 41.7$  Hz, PCH<sub>2</sub>CH=),  $25.6$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 24.2$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $28.5$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 20.0$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $29.3$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 24.7$  Hz, Ru-PCH<sub>2</sub>),  $30.7$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $34.1$  (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 26.1$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 19.6$  Hz, CHP),  $83.7$ ,  $84.3$ ,  $87.2$ ,  $91.3$ ,  $95.8$  y  $111.3$  (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $124.4$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, =CH<sub>2</sub>),  $125.3$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz, =CH) ppm.

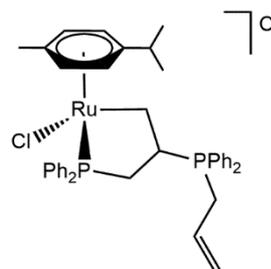


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 758.13 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 81%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ : C (63.32), H (5.85)

Encontrado: C (63.25), H (5.84)

**E/M (ESI):** m/z 723 ( $[\text{M}]^+$ , 100%), 497 ( $[\text{M} - \text{ADPP}]^+$ , 35%)

**IR (KBr):** 1635 (d, C=C)  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):**  $124 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 72.5$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 85.2$  Hz, Ru-PPh<sub>2</sub>),  $25.9$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 85.2$  Hz, CH-PPh<sub>2</sub>) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 1.15$  y  $1.23$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H cada uno, CHMe<sub>2</sub>),  $1.90 - 2.08$  (m, 2H, Ru-PCH<sub>2</sub>, Ru-CH<sub>2</sub>),  $2.12$  (s, 3H, Me),  $2.79$  (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>, Ru-PCH<sub>2</sub>),  $3.60$  (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>),  $4.43$  (m, 1H, PCH<sub>2</sub>CH=),  $4.57$  (m, 1H, CHP),  $4.86$  (m, 1H, PCH<sub>2</sub>CH=),  $4.93$  y  $5.01$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.07$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.26$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>),  $5.43$  (m, 2H, =CH<sub>2</sub>,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.59$  (m, 1H, =CH),  $7.19 - 7.68$  (m, 20H, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 18.4$  (s, Me),  $20.1$  (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz, Ru-CH<sub>2</sub>),  $21.9$  y  $23.1$  (2s, CHMe<sub>2</sub>),  $27.9$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 46.6$  Hz, PCH<sub>2</sub>CH=),  $30.8$  (s, CHMe<sub>2</sub>),  $33.9$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.3$  Hz, Ru-PCH<sub>2</sub>),  $39.0$  (m, CHP),  $85.4$  y  $87.7$  (2s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $88.1$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.8$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $88.3$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $103.4$  y  $113.9$  (2s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $123.8$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz, =CH<sub>2</sub>),  $125.1$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz, =CH),  $122.9 - 135.2$  (Ph) ppm.

### 3. III. 1. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ (R = <sup>i</sup>Pr (3.3); R = Ph (3.4)).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  [0.05 mmol, 38 mg (R = <sup>i</sup>Pr); 41 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade la alilfosfina correspondiente [0.05 mmol, 7.5  $\mu\text{l}$  ADIP (2.1), 10.9  $\mu\text{l}$  ADPP (2.2)]. Se agita a temperatura ambiente durante 2 minutos. Se concentra la disolución amarilla y se añade hexano (20 ml) formando un precipitado. Se decantan los disolventes, el sólido amarillo se lava con hexano (2 x 10 ml) y se seca a vacío.

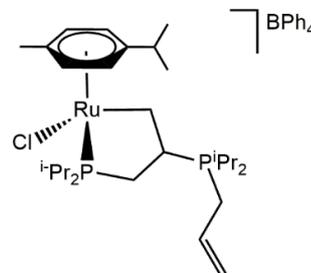


**Fórmula molecular:** C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>BClP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 906.41 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 63%



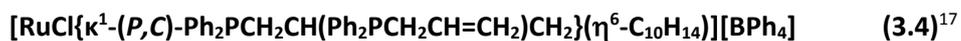
**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>BClP<sub>2</sub>Ru: C (68.90), H (8.01)

Encontrado: C (69.01), H (8.02)

**E/M (ESI):** m/z 587 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 429 ([M – ADIP]<sup>+</sup>, 15%)

**IR (KBr):** 1580 (d, C=C), 733 y 705 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 136 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

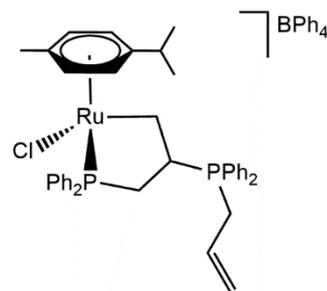


**Fórmula molecular:** C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>BClP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 1042.33 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 60%



<sup>17</sup> Los datos espectroscópicos de RMN para los complejos **3.3** y **3.4** son iguales que para sus análogos **3.1** y **3.2** respectivamente, a excepción de las señales correspondientes al anión BPh<sub>4</sub>.

**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>BClP<sub>2</sub>Ru: C (73.74), H (6.19)

Encontrado: C (73.90), H (6.10)

**E/M (ESI):** m/z 723 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1579 (d, C=C), 733 y 704 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 136 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**3. III. 1. C Síntesis y caracterización de los complejos [RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(R'<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>}(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] (R = <sup>i</sup>Pr, R' = Ph (3.5); R = Ph, R' = <sup>i</sup>Pr (3.6)).**

Sobre una disolución del complejo [RuCl(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){κ<sup>3</sup>-(P,C,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] [0.05 mmol, 38 mg (R = <sup>i</sup>Pr); 41 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade 1 equivalente de la alilfosfina correspondiente [0.05 mmol, 10.9 μl ADPP (2.5), 7.5 μl ADIP (2.6)]. Se agita a temperatura ambiente durante 2 minutos. Se concentra la disolución amarilla y se añade hexano (20 ml) formando un precipitado. Se decantan los disolventes, el sólido amarillo se lava con hexano (2 x 10 ml) y se seca a vacío. Muestras analíticamente puras se obtienen por recristalización en diclorometano/hexano.

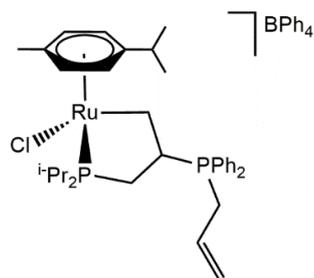


**Fórmula molecular:** C<sub>58</sub>H<sub>68</sub>BClP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 974.36 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 67%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $C_{58}H_{68}BClP_2Ru \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$ : C (69.09), H (6.84)

Encontrado: C (68.92), H (7.06)

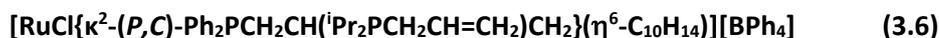
**IR (KBr):** 1577 (d, C=C), 733 y 704 (f,  $BPh_4$ )  $cm^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 135  $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

**RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121.5 MHz,  $CDCl_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 86.1 (d,  $^3J_{PP}$  = 68.0 Hz, Ru- $P^iPr_2$ ), 24.0 (d,  $^3J_{PP}$  = 68.0 Hz, CH- $PPh_2$ ) ppm.

**RMN  $^1H$  (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , -30°C):**  $\delta$  = 1.14 – 1.32 (m, 19H,  $Me_2CHP$ ,  $CHMe_2$ , Ru- $PCH_2$ ), 1.91 (m, 2H, Ru- $PCH_2$ , Ru- $CH_2$ ), 2.01 (s, 3H, Me), 2.23 (m, 1H,  $Me_2CHP$ ), 2.45 (m, 2H,  $Me_2CHP$ ,  $CHP$ ), 2.60 (m, 1H,  $CHMe_2$ ), 2.99 (m, 1H, Ru- $CH_2$ ), 3.23 (m, 1H,  $PCH_2CH=$ ), 3.48 (m, 1H,  $PCH_2CH=$ ), 4.86 y 5.79 (2d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, 2H cada uno,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 5.26 – 5.40 (m, 3H, =CH, = $CH_2$ ), 6.90 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 4H,  $BPh_4$ ), 7.05 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 8H,  $BPh_4$ ), 7.32 (sa, 8H,  $BPh_4$ ), 7.49 – 7.89 (m, 10H, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ , -30°C):**  $\delta$  = 14.3 (m, Ru- $CH_2$ ), 18.0 (s, Me), 18.9, 19.2, 19.7 y 20.3 (4s,  $Me_2CHP$ ), 22.2 y 22.9 (2s,  $CHMe_2$ ), 24.9 (d,  $^1J_{CP}$  = 24.7 Hz,  $Me_2CHP$ ), 27.5 (d,  $^1J_{CP}$  = 49.5 Hz,  $PCH_2CH=$ ), 27.8 (d,  $^1J_{CP}$  = 24.6 Hz, Ru- $PCH_2$ ), 28.8 (d,  $^1J_{CP}$  = 22.2 Hz,  $Me_2CHP$ ), 30.6 (s,  $CHMe_2$ ), 34.6 (m,  $CHP$ ), 82.4, 86.3, 88.3, 92.3, 95.0 y 109.1 (6s,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 122.7 (d,  $^2J_{CP}$  = 8.0 Hz, =CH), 125.5 (d,  $^3J_{CP}$  = 12.2 Hz, = $CH_2$ ), 121.9, 125.8 y 135.8 (3s,  $BPh_4$ ), 130.0 – 135.3 (Ph), 163.9 (c,  $^1J_{C^{11}B}$  = 50.3 Hz,  $BPh_4$ ) ppm.

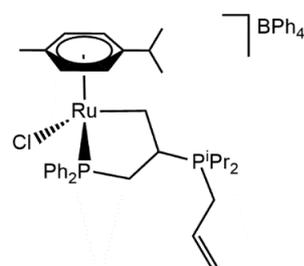


**Fórmula molecular:**  $C_{58}H_{68}BClP_2Ru$

**Peso molecular:** 974.36 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 70%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $C_{58}H_{68}BCIP_2Ru \cdot \frac{2}{3} CH_2Cl_2$ : C (68.34), H (6.78)

Encontrado: C (68.34), H (6.80)

**IR (KBr):** 1579 (d, C=C), 733 y 705 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 131 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 71.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 68.1 Hz, Ru-PPh<sub>2</sub>), 37.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 68.1 Hz, CH-P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30°C):** δ = 0.87 y 1.10 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H cada uno, CHMe<sub>2</sub>), 1.26 – 1.41 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.07 (s, 3H, Me), 2.42 – 2.56 (m, 4H, Ru-PCH<sub>2</sub>, CHP, CHMe<sub>2</sub>), 2.58 – 2.65 (m, 3H, Ru-CH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CHP), 2.94 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, PCH<sub>2</sub>CH=), 3.13 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 4.88 (sa, 1H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 1H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.41 – 5.47 (m, 3H, =CH<sub>2</sub>, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.54 (sa, 1H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.73 (m, 1H, =CH), 6.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.32 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.12 – 7.80 (m, 10H, Ph) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30°C):** δ = 16.4 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 17.0 – 17.2 (m, Me<sub>2</sub>CHP), 18.4 (s, Me), 21.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.6 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 21.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14.4 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 21.9 y 22.6 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 22.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42.9 Hz, PCH<sub>2</sub>CH=), 30.8 (s, CHMe<sub>2</sub>), 32.3 (m, CHP), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 31.7 Hz, Ru-PCH<sub>2</sub>), 86.7, 87.2, 88.9, 89.3, 101.4 y 109.8 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0 Hz, =CH), 124.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1 Hz, =CH<sub>2</sub>), 121.9, 125.8 y 135.8 (3s, BPh<sub>4</sub>), 128.3 – 133.7 (Ph), 164.0 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 50.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

### 3. III. 2 Reactividad general frente a nucleófilos neutros P-dadores.

#### 3. III. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos [RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(PR'<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>}(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] (R' = Me, R = <sup>i</sup>Pr (3.7), Ph (3.8); R' = Ph, R = <sup>i</sup>Pr (3.9), Ph (3.10)).

Sobre una disolución del complejo [RuCl(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){κ<sup>3</sup>-(P,C,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] [0.05 mmol, 38 mg (R = <sup>i</sup>Pr); 41 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade 1 equivalente de la fosfina correspondiente [0.05 mmol, 4.5 μl PMe<sub>3</sub> (3.7, 3.8), 13.1 mg PPh<sub>3</sub> (3.9, 3.10)] y se agita durante 2

minutos a temperatura ambiente (**3.7** y **3.8**), o a  $-30^{\circ}\text{C}$  en el caso de **3.9** y **3.10**. Se concentra la disolución amarilla y se añade hexano (20 ml) formando un precipitado. Se decantan los disolventes, el sólido amarillo se lava con hexano (2 x 10 ml) y se seca a vacío.

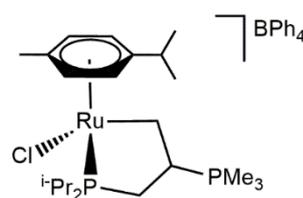


**Fórmula molecular:** C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>BClP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 824.27 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 68%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>BClP<sub>2</sub>Ru: C (67.03), H (7.58)

Encontrado: C (67.28), H (7.21)

**E/M (ESI):** m/z 505 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 429 ([M - PMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 24%)

**IR (KBr):** 731 y 703 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 142 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 20°C):** δ = 86.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 70.5 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 28.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 70.5 Hz, PMe<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 0.86 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.2 Hz, 9H, PMe<sub>3</sub>), 1.20 – 1.50 (m, 20H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>, PCH<sub>2</sub>, CHP), 1.61 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 2.04 (s, 3H, Me), 2.15 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.65 (m, 3H, Ru-CH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 4.83 y 5.72 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.97 y 5.62 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.50 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 6.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 52.5 Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 15.3 (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 18.0 (s, Me), 18.9, 19.2, 19.8 y 20.4 (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 22.5 y 22.8 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 25.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 26.2 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 27.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 24.4 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 28.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 20.6 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 30.8 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 35.9 (dd,  $^1J_{\text{CP}}$  = 37.5 Hz,  $^2J_{\text{CP}}$  = 18.7 Hz,  $\text{CHP}$ ), 84.3, 84.5, 87.5, 91.7, 95.0 y 110.9 (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 121.8, 125.8 y 136.3 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 164.3 (c,  $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}}$  = 49.3 Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

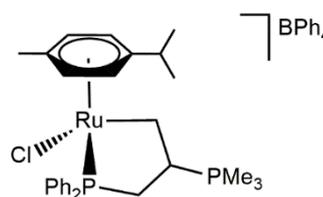


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{BClP}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 892.28 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 69%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{BClP}_2\text{Ru}$ : C (69.99), H (6.55)

Encontrado: C (69.91), H (6.58)

**E/M (ESI):** m/z 573 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 732 y 704 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

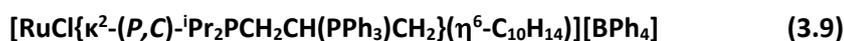
**Conductividad (acetona):** 142  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 71.7 (d,  $^3J_{\text{PP}}$  = 71.3 Hz,  $\text{PPh}_2$ ), 26.6 (d,  $^3J_{\text{PP}}$  = 71.3 Hz,  $\text{PMe}_3$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 0.99 y 1.16 (2d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 3H cada uno,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.34 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.2 Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.94 (s, 3H, Me), 2.19 – 2.40 (m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ,  $\text{CHP}$ , Ru- $\text{CH}_2$ ), 2.51 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.03 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 4.91, 5.02, 5.31 y 5.51 (4d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}$ )

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.18 – 7.78 (m, 18H, Ph, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C): δ = 7.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 55.0 Hz, PMe<sub>3</sub>), 15.4 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 17.9 (s, Me), 22.1 y 22.2 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 30.7 (s, CHMe<sub>2</sub>), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 28.8 Hz, PCH<sub>2</sub>), 34.9 (m, CHP), 87.0, 87.3, 88.9, 89.3, 100.2 y 110.6 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.8, 125.7 y 136.0 (3s, BPh<sub>4</sub>), 128.2 – 134.0 (Ph), 164.1 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>1</sup>B</sub> = 60.4 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

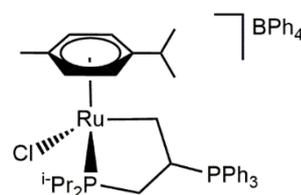


**Fórmula molecular:** C<sub>61</sub>H<sub>68</sub>BClP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 1010.36 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 57%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>61</sub>H<sub>68</sub>BClP<sub>2</sub>Ru: C (72.51), H (6.78)

Encontrado: C (72.55), H (6.47)

**E/M (ESI):** m/z 691 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 429 ([M – PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 18%)

**IR (KBr):** 731 y 704 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

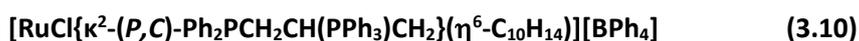
**Conductividad (acetona):** 141 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ = 85.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 74.1 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 25.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 74.1 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ = 0.81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 0.85 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 1.06 (m, 6H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 1.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H, CHMe<sub>2</sub>), 1.32 (m, 3H, Me<sub>2</sub>CHP),

1.46 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 1.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.89 (s, 3H, Me), 2.05 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CHP), 2.48 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 2.57 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.90 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 4.16 (m, 1H, CHP), 4.76 (m, 2H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.46 y 5.61 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.41 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.50 – 7.70 (m, 15H, Ph) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 15.9 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 17.9 (s, Me), 18.0, 18.8, 19.1 y 20.3 (4s, Me<sub>2</sub>CHP), 22.4 y 22.7 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 25.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.7 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 26.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 25.7 Hz, PCH<sub>2</sub>), 28.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23.0 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 30.5 (s, CHMe<sub>2</sub>), 31.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 32.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.0 Hz, CHP), 83.5, 86.3, 87.3, 89.2, 98.3 y 110.1 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 81.0 Hz, Ph), 121.6, 125.4 y 135.3 (3s, BPh<sub>4</sub>), 130.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, Ph), 133.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, Ph), 135.0 (s, Ph), 164.3 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 49.5 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

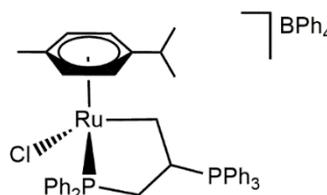


**Fórmula molecular:** C<sub>67</sub>H<sub>64</sub>BClP<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 1078.33 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 53%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>67</sub>H<sub>64</sub>BClP<sub>2</sub>Ru: C (74.61), H (5.98)

Encontrado: C (74.53), H (6.02)

**E/M (ESI):** m/z 759 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 497 ([M – PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 82%)

**IR (KBr):** 732 y 704 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 132 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 72.7$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 81.4$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ), 26.0 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 81.4$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 1.11$  y  $1.17$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H cada uno,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.85 (s, 3H, Me), 1.97 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ , Ru- $\text{CH}_2$ ), 2.48 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.88 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.55 (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ), 4.44 (m, 1H, CHP), 4.53, 4.68, 4.92 y 5.26 (4d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 6.64 – 7.90 (m, 33H, Ph,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 16.8$  (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 17.6 (s, Me), 21.7 y 22.9 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 30.6 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 32.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 33.0$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 32.5 (m, CHP), 86.7, 87.6, 88.5, 88.7, 100.8 y 111.4 (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 121.7, 125.6 y 135.9 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 128.6 – 135.9 (Ph), 164.0 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 50.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

### 3. III. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (3.11).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (0.05 mmol, 39 mg) en THF (10 ml) se añade 1 equivalente de trifenilfosfina (0.05 mmol, 13.1 mg  $\text{PPh}_3$ ). La disolución amarilla se calienta a temperatura de reflujo durante 30 minutos. Se concentra y se añade hexano (20 ml) formando un precipitado que se lava con hexano (2 x 10 ml) y se seca a vacío.



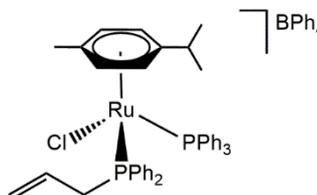
(3.11)

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{BClINPRu}$

**Peso molecular:** 1078.33 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 72%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $C_{67}H_{64}BClP_2Ru$ : C (74.61), H (5.98)

Encontrado: C (74.48), H (6.16)

**E/M (ESI):** m/z 759 ( $[M]^+$ , 100%), 497 ( $[M - PPh_3]^+$ , 23%)

**IR (KBr):** 1579 (m, C=C), 733 y 702 (f,  $BPh_4$ )  $cm^{-1}$

**Conductividad (acetona):**  $135 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

**RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121.5 MHz,  $CDCl_3$ , 20°C):**  $\delta = 23.6$  (d,  $^2J_{PP} = 52.2$  Hz, ADPP), 19.5 (d,  $^2J_{PP} = 52.2$  Hz,  $PPh_3$ ) ppm.

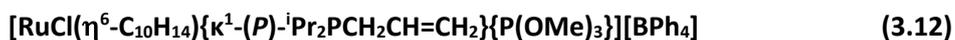
**RMN  $^1H$  (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 20°C):**  $\delta = 0.38$  (s, 3H, Me), 1.26 (m, 6H,  $CHMe_2$ ), 1.28 (m, 1H,  $PCH_2$ ), 2.74 (sept,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz,  $CHMe_2$ ), 3.15 (m, 1H,  $PCH_2$ ), 4.36 (d,  $^3J_{HH} = 16.8$  Hz, 1H,  $=CH_2$ ), 4.63 (d,  $^3J_{HH} = 10.4$  Hz, 1H,  $=CH_2$ ), 4.71 (m, 1H,  $=CH$ ), 4.83 y 5.32 (2m, 2H cada uno,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 6.81 (t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 4H,  $BPh_4$ ), 6.92 (t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 8H,  $BPh_4$ ), 7.18 – 7.86 (m, 45H,  $BPh_4$ , Ph) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 20°C):**  $\delta = 14.9$  (s, Me), 21.1 y 21.6 (2s,  $CHMe_2$ ), 26.7 (d,  $^1J_{CP} = 26.3$  Hz,  $PCH_2$ ), 31.7 (s,  $CHMe_2$ ), 87.1 (d,  $^2J_{CP} = 11.4$  Hz,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 88.7 (d,  $^2J_{CP} = 9.9$  Hz,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 95.2, 98.1, 99.2 y 115.2 (4s,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 120.5 (d,  $^3J_{CP} = 9.9$  Hz,  $=CH_2$ ), 121.6, 125.4 y 136.2 (3s,  $BPh_4$ ), 128.6 (d,  $^2J_{CP} = 11.5$  Hz,  $=CH$ ), 129.0 – 134.5 (Ph), 164.1 (c,  $^1J_{C^{13}B} = 50.3$  Hz,  $BPh_4$ ) ppm.

**3. III. 2. C Síntesis y caracterización de los complejos  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})\{\kappa^1-(P)-R_2PCH_2CH=CH_2\}\{P(OR')_3\}][BPh_4]$  (R =  $iPr$ , R' = Me (3.12), Et (3.13), Ph (3.14); R = Ph, R' = Me (3.15), Et (3.16), Ph (3.17)).**

Sobre una disolución del complejo  $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})\{\kappa^3-(P,C,C)-R_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$  [0.05 mmol, 38 mg (R =  $iPr$ ); 41 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade 1 equivalente del fosfito correspondiente [0.05 mmol, 5.9  $\mu l$   $P(OMe)_3$  (3.12, 3.15), 8.6  $\mu l$   $P(OEt)_3$  (3.13, 3.16), 13.1  $\mu l$   $P(OPh)_3$  (3.14, 3.17)] y se agita a temperatura ambiente durante 2 minutos. La disolución se concentra y se añade hexano (20 ml) formando un precipitado amarillo. Se decantan los disolventes y el sólido se

lava con hexano (2 x 10 ml) y se seca a vacío. Muestras analíticamente puras se obtienen por recristalización en diclorometano/hexano.

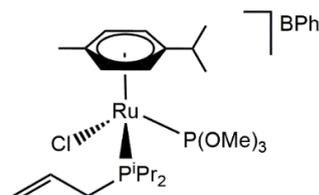


**Fórmula molecular:** C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>BClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 872.26 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 72%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>BClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru: C (63.34), H (7.16)

Encontrado: C (63.18), H (7.05)

**E/M (ESI):** m/z 553 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 419 ([M - *p*-cim]<sup>+</sup>, 23%)

**IR (KBr):** 1580 (m, C=C), 733 y 705 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 107 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 117.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 75.3 Hz, P(OMe)<sub>3</sub>), 44.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 75.3 Hz, ADIP) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 1.09 (m, 6H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.28 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 1.58 (s, 3H, Me), 2.35 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP), 2.56 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>, CHMe<sub>2</sub>), 3.00 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 3.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.8, 9H, P(OMe)<sub>3</sub>), 5.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 19.2 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.47 (m, 3H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.72 (m, 1H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.77 (m, 1H, =CH), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.38 (m, 8H, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 18.0 (s, Me), 18.2 y 19.2 (2s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 21.1 y 22.1 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 25.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 23.5 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 26.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 26.9 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 31.0 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 31.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 23.7 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 55.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.6 Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 86.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.3 Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 90.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.4 Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 92.6, 99.0, 100.0 y 128.3 (4s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 120.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.3 Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 121.7, 125.5 y 136.3 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 131.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.7 Hz,  $=\text{CH}$ ), 164.1 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}}$  = 48.3 Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.



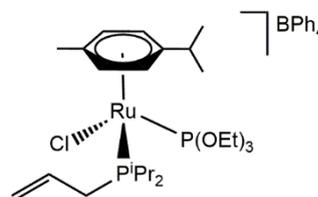
**(3.13)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{49}\text{H}_{68}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 914.34 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 68%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{49}\text{H}_{68}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (63.23), H (7.38)

Encontrado: C (63.55), H (7.08)

**E/M (ESI):** m/z 595 ( $[\text{M}]^+$ , 100%), 461 ( $[\text{M} - p\text{-cim}]^+$ , 23%)

**IR (KBr):** 1573 (m, C=C), 730 y 704 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 117  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 112.1 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 75.3 Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), 43.4 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 75.3 Hz, ADIP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 1.11 (m, 6H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.28 (m, 21H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 1.61 (s, 3H, Me), 2.36 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 2.58 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.66 y 3.02 (2m, 1H cada uno,  $\text{PCH}_2$ ), 4.14 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 5.12 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 18.4 Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.17 (d,  $^3J_{\text{HH}}$

= 10.4 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.44 (m, 3H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.76 (m, 1H, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.78 (m, 1H, =CH), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.38 (m, 8H, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 16.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.8 (s, Me), 18.1, 18.3 y 19.2 (3s, Me<sub>2</sub>CHP), 21.1 y 22.1 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 24.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.9 Hz, PCH<sub>2</sub>), 26.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 27.1 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 31.1 (s, CHMe<sub>2</sub>), 31.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23.4 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 64.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 86.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.4 Hz, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 90.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 92.6, 97.9, 100.0 y 128.3 (4s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 119.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.4 Hz, =CH<sub>2</sub>), 121.7, 125.5 y 136.3 (3s, BPh<sub>4</sub>), 131.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, =CH), 164.1 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 49.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.



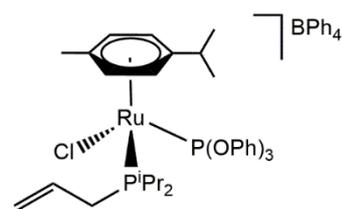
**(3.14)**

**Fórmula molecular:** C<sub>61</sub>H<sub>68</sub>BClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 1058.47 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 72%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>61</sub>H<sub>68</sub>BClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru · ½CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C (67.09), H (6.32)

Encontrado: C (67.34), H (6.68)

**E/M (ESI):** m/z 739 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

**IR (KBr):** 1587 (m, C=C), 733 y 705 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 111 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 112.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 71.7 Hz, P(OPh)<sub>3</sub>), 45.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 71.7 Hz, ADIP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 1.02 y 1.18 (2d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 3H cada uno,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.27 (m, 12H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.61 (s, 3H, Me), 2.37 (m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.61 y 2.99 (2m, 1H cada uno,  $\text{PCH}_2$ ), 4.04 y 5.30 (2d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 4.78 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 17.2 Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.99 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.6 Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.47 y 5.65 (2sa, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.65 (m, 1H,  $=\text{CH}$ ), 6.86 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.00 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.10 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 6H, Ph), 7.27 - 7.38 (m, 17H, Ph,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 17.9 (s, Me), 18.3, 18.7 y 19.0 (3s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 20.9 y 21.8 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 24.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 24.1 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 26.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 27.6 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 31.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 23.4 Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 31.2 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 84.7, 89.0, 95.0, 98.7, 108.5 y 132.5 (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 120.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.8 Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 121.2, 121.7, 126.2 y 130.1 (4s, Ph), 121.7, 125.6 y 136.3 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 131.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.3 Hz,  $=\text{CH}$ ), 151.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 14.1 Hz, Ph), 164.1 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}}$  = 50.3 Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.



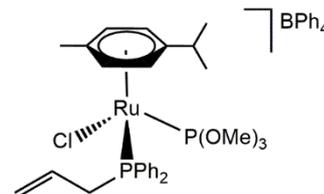
**(3.15)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 940.30 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 60%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (62.09), H (5.90)

Encontrado: C (61.88), H (5.77)

**E/M (ESI):** m/z 621 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 1578 (m, C=C), 733 y 702 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 126  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 119.8$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 81.4$  Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 30.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 81.4$  Hz, ADPP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 0.90$  y 1.09 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.78 (s, 3H, Me), 2.53 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.00 y 3.66 (2m, 1H cada uno,  $\text{PCH}_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 11.2$ , 9H,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 4.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 16.8$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.98 (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.27 (sa, 1H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 5.42 (m, 1H,  $=\text{CH}$ ), 5.50 y 5.89 (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 6.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.34 (m, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.55 – 7.77 (m, 10H, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 17.5$  (s, Me), 20.0 y 22.0 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ), 30.9 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 31.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 28.4$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 55.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 88.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.2$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 95.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 95.4, 100.1, 101.5 y 125.6 (4s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 120.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.7$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 121.7, 125.5 y 135.9 (3s,  $\text{BPh}_4$ ), 129.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $=\text{CH}$ ), 128.3 – 134.0 (Ph), 164.1 (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 50.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.



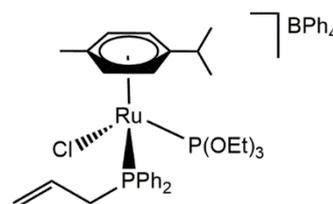
**(3.16)**

**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 982.38 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 66%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ : C (67.24), H (6.57)

Encontrado: C (67.29), H (6.55)

**E/M (ESI):** m/z 663 ( $[\text{M}]^+$ , 100%), 360 ( $[\text{M} - \text{P}(\text{OEt})_3 - p\text{-cim}]^+$ , 55%)

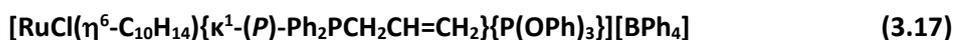
**IR (KBr):** 1580 (m, C=C), 733 y 704 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 138  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 115.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 80.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ),  $30.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 80.2$  Hz, ADPP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 0.78$  y  $1.08$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ),  $1.30$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $1.49$  (s, 3H, Me),  $2.44$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ),  $2.86$  y  $3.64$  (2m, 1H cada uno,  $\text{PCH}_2$ ),  $4.14$  (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $4.50$  y  $5.29$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $4.71$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 17.2$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ),  $4.96$  (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.40$  (m, 1H,  $=\text{CH}$ ),  $5.60$  (m, 1H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $6.85$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ),  $6.97$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.34$  (m, 8H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.35 - 7.63$  (m, 10H, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):**  $\delta = 16.1$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $17.4$  (s, Me),  $19.6$  y  $22.6$  (2s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $30.7$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 30.5$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ),  $30.9$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $64.7$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $87.8$ ,  $94.7$ ,  $94.9$ ,  $99.1$ ,  $100.1$  y  $129.5$  (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $121.0$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ),  $121.7$ ,  $125.5$  y  $136.3$  (3s,  $\text{BPh}_4$ ),  $128.9$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.9$  Hz,  $=\text{CH}$ ),  $128.0 - 134.6$  (Ph),  $164.1$  (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 50.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

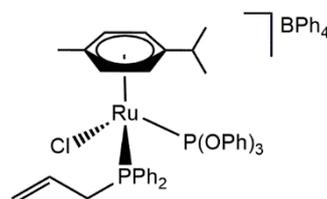


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 1126.50 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 68%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (67.42), H (5.49)

Encontrado: C (67.55), H (5.46)

**E/M (ESI):** m/z 807 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 1587 (m, C=C), 734 y 705 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):**  $134 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 114.9$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 80.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ),  $29.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 80.2$  Hz, ADPP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 0.85$  y  $0.95$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ),  $1.30$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $1.49$  (s, 3H, Me),  $2.44$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ),  $2.86$  y  $3.64$  (2m, 1H cada uno,  $\text{PCH}_2$ ),  $4.14$  (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $4.50$  y  $5.29$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $4.71$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 17.2$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ),  $4.96$  (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.40$  (m, 1H,  $=\text{CH}$ ),  $5.60$  (m, 1H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $6.85$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ),  $6.97$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.34$  (m, 8H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.35 - 7.63$  (m, 10H, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 17.4$  (s, Me),  $19.9$  y  $21.8$  (2s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $30.7$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 28.7$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ),  $31.2$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $85.8$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.6$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $93.6$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.4$  Hz,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $98.3$ ,  $98.9$ ,  $99.1$  y  $132.7$  (4s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $121.5$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ),  $121.7$ ,  $125.4$  y  $136.3$  (3s,  $\text{BPh}_4$ ),  $128.4$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $=\text{CH}$ ),  $121.3 - 134.4$  (Ph),  $164.1$  (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 50.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

### 3. III. 3 Compuestos con el ligando auxiliar indenilo.

#### 3. III. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ (3.18).

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (0.06 mmol, 58 mg) en tetrahidrofurano se añade  $\text{PMe}_3$  (0.06 mmol, 5.3  $\mu\text{l}$ ) y se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. Una vez completada la reacción se concentra la disolución y se añade hexano (30 ml) dando lugar a un precipitado amarillo. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (2 x 15 ml) y se seca a vacío.

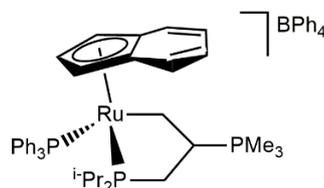


**Fórmula molecular:** C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>BP<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 1032.38 g/mol

**Color:** Amarillo

**Rendimiento:** 72%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>BP<sub>3</sub>Ru: C (73.32), H (6.84)

Encontrado: C (72.94), H (7.09)

**E/M (ESI):** m/z 637 ([M – PMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100%)

**Conductividad (acetona):** 138 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

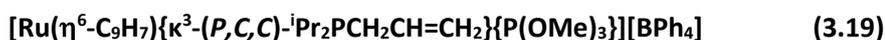
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 87.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 72.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 27.9 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 61.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 27.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 3.6 Hz, PPh<sub>3</sub>), 22.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 72.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 3.6 Hz, PMe<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 0.27 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 0.61 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 0.90 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.8 Hz, 9H, PMe<sub>3</sub>), 1.03 (m, 6H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.36 (m, 7H, Me<sub>2</sub>CHP, CHP), 1.60 (m, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.75 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 2.39 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, Me<sub>2</sub>CHP), 4.52 y 5.02 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 4.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-2), 6.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, Ind<sub>6</sub>), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.38 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>), 6.80 – 7.41 (m, 18H, Ph, Ind<sub>5</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 2.26 (m, RuCH<sub>2</sub>), 6.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.5, PMe<sub>3</sub>), 18.2, 19.0, 20.6 y 21.5 (4s, Me<sub>2</sub>CHP), 28.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 16.3 Hz, PCH<sub>2</sub>), 30.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 18.4 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 17.6 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 39.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 32.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.6 Hz, CHP), 71.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz, C-1,3) y 72.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, C-1,3), 91.6 (s, C-2), 102.4 y 108.4 (2s, C-3a,7a), 121.8, 125.7, 136.0 (3s, BPh<sub>4</sub>), 121.0 – 134.0 (Ph, Ind<sub>6</sub>), 164.0 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>13</sup>B</sub> = 50.5 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**3. III. 3. B Síntesis y caracterización del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}\{\text{P(OMe)}_3\}][\text{BPh}_4]$  (3.19).**

Una suspensión del complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  (0.05 mmol, 48 mg) en una mezcla THF/tolueno (2/1, 15 ml), se añaden 3 equivalentes de  $\text{P(OMe)}_3$  (0.15 mmol, 18  $\mu\text{l}$ ). La mezcla se calienta a 70°C durante 8 horas. Una vez completada la reacción, se deja enfriar y se elimina parcialmente el disolvente a presión reducida, se añade hexano (20 ml) dando lugar a un precipitado amarillo. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (2 x 20 ml) y se seca a vacío.

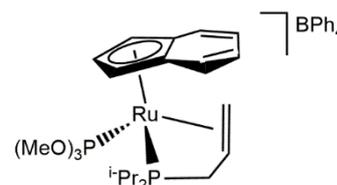


**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 818.28 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 65%



**IR (KBr):** 1478 (m, C=C), 733 y 702 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 122  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):**  $\delta = 154.9$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 52.0$  Hz,  $\text{P(OMe)}_3$ ),  $-39.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 52.0$  Hz, ADIP) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 0.98$  (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.05 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 1.09 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 17.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.37 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 15.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.51 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ), 1.59 – 1.71 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 2.45 – 2.59 (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ , =CH), 2.76 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.10 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.55 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 11.2$  Hz,

9H, P(OMe)<sub>3</sub>), 5.35 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-2), 5.42 y 5.77 (2s, 1H cada uno, H-1,3), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.44 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.00 – 7.72 (m, 4H, Ind<sub>6</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 18.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 18.4 y 19.7 (2sa, Me<sub>2</sub>CHP), 27.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22.5 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 29.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 33.8 Hz, PCH<sub>2</sub>), 46.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.8 Hz, =CH), 50.4 (sa, =CH<sub>2</sub>), 53.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.4 Hz, P(OMe)<sub>3</sub>), 73.7 y 74.0 (2s, C-1,3), 84.3 (s, C-2), 104.3 y 105.2 (2s, C-3a,7a), 121.6, 125.5, 136.4 (3s, BPh<sub>4</sub>), 122.3 – 132.2 (Ph, Ind<sub>6</sub>), 164.3 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 48.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

### 3. III. 4 Reactividad frente a la fosfina dppm. Síntesis y caracterización de los complejos [RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(dppm)CH<sub>2</sub>}{η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (R = <sup>i</sup>Pr (3.20), Ph (3.21)).

Sobre una disolución del complejo [RuCl(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){κ<sup>3</sup>-(P,C,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] [0.05 mmol, 38 mg (R = <sup>i</sup>Pr); 41 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade 1 equivalente de 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm) (0.05 mmol, 19.8 mg). Se agita a temperatura ambiente durante 2 minutos. Completada la reacción, se concentra la disolución amarilla y se añade hexano (20 ml) formando un precipitado. Se decantan los disolventes, el sólido amarillo se lava con hexano (2 x 10 ml) y se seca a vacío.



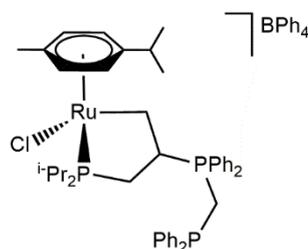
**(3.20)**

**Fórmula molecular:** C<sub>68</sub>H<sub>75</sub>BClP<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 1132.39 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 87%



**Análisis elemental (%)** Calculado  $C_{68}H_{75}BCIP_3Ru$ : C (72.11), H (6.67)

Encontrado: C (71.96), H (6.44)

**E/M (ESI):** m/z 813 ( $[M]^+$ , 100%), 429 ( $[M - dppm]^+$ , 18%)

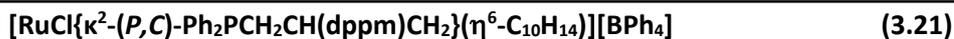
**IR (KBr):** 733 y 704 (f,  $BPh_4$ )  $cm^{-1}$

**Conductividad (acetona):** 131  $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

**RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (162.1 MHz,  $CDCl_3$ , 20°C):**  $\delta$  = 87.3 (d,  $^3J_{PP} = 70.5$  Hz,  $P^iPr_2$ ), 28.1 (dd,  $^3J_{PP} = 70.5$  Hz,  $^2J_{PP} = 63.2$  Hz,  $CHPPH_2$ ), -30.3 (d,  $^2J_{PP} = 63.2$  Hz,  $CH_2PPh_2$ ) ppm.

**RMN  $^1H$  (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 0.79 (dd+m,  $^3J_{HP} = 14.4$  Hz,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 4H,  $Me_2CHP$ ,  $PCH_2$ ), 1.09 y 1.18 (2d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 3H cada uno  $CHMe_2$ ), 1.32 (dd,  $^3J_{HP} = 12.8$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 6H,  $Me_2CHP$ ), 1.50 (dd,  $^3J_{HP} = 16.8$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 4H,  $Me_2CHP$ ,  $Ru-CH_2$ ), 1.93 (s, 3H, Me), 2.09 (m, 2H,  $Me_2CHP$ ,  $Ru-CH_2$ ), 2.55 (m, 2H,  $Me_2CHP$ ,  $CHMe_2$ ), 2.88 (m, 1H,  $Ru-CH_2$ ), 3.28 (dd,  $^2J_{HP} = 12.0$  Hz,  $^2J_{HH} = 8.0$  Hz, 2H,  $PCH_2P$ ), 4.02 (m, 1H,  $CHP$ ), 4.79, 4.81, 5.56 y 5.67 (4d,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 6.90 (t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 4H,  $BPh_4$ ), 7.05 (t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 8H,  $BPh_4$ ), 7.21 – 7.57 (m, 28H, Ph,  $BPh_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 20°C):**  $\delta$  = 15.0 (m,  $Ru-CH_2$ ), 17.7 (s, Me), 17.8 (d,  $^2J_{CP} = 4.0$  Hz,  $Me_2CHP$ ), 18.5 y 18.9 (2s,  $Me_2CHP$ ), 20.2 (d,  $^2J_{CP} = 3.6$  Hz,  $Me_2CHP$ ), 22.3 y 22.4 (2s,  $CHMe_2$ ), 23.2 (dd,  $^1J_{CP} = 44.7$  Hz,  $^1J_{CP} = 34.1$  Hz,  $PCH_2P$ ), 25.2 (d,  $^1J_{CP} = 21.0$  Hz,  $Me_2CHP$ ), 26.0 (d,  $^1J_{CP} = 23.6$  Hz,  $PCH_2$ ), 28.5 (d,  $^1J_{CP} = 23.7$  Hz,  $Me_2CHP$ ), 30.5 (s,  $CHMe_2$ ), 32.4 (ddd,  $^1J_{CP} = 32.6$  Hz,  $^2J_{CP} = 14.7$  Hz,  $^3J_{CP} = 4.9$  Hz,  $CHP$ ), 83.7, 86.3, 98.1 y 109.5 (4s,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 87.3 y 89.4 (2d,  $^2J_{CP} = 6.5$  Hz,  $\eta^6-C_6H_4$ ), 121.7, 125.6 y 136.0 (3s,  $BPh_4$ ), 116.2 - 135.1 (Ph), 164.1 (c,  $^1J_{C^{11}B} = 50.3$  Hz,  $BPh_4$ ) ppm.

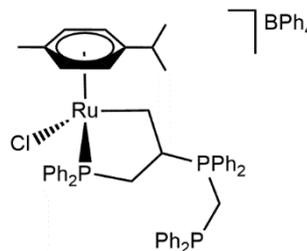


**Fórmula molecular:** C<sub>74</sub>H<sub>71</sub>BClP<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 1200.36 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 88%



**Análisis elemental (%)** Calculado C<sub>74</sub>H<sub>71</sub>BClP<sub>3</sub>Ru · 1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C (72.65), H (5.88)

Encontrado: C (72.62), H (5.92)

**E/M (ESI):** m/z 881 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 497 ([M - dppm]<sup>+</sup>, 82%)

**IR (KBr):** 733 y 704 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**Conductividad (acetona):** 124 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C):** δ = 70.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 79.0 Hz, Ru-PPh<sub>2</sub>), 26.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 79.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.4 Hz, CHPPH<sub>2</sub>), -30.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 64.4 Hz, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.11 y 1.16 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H cada uno CHMe<sub>2</sub>), 1.79 (s, 3H, Me), 1.92 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>, Ru-CH<sub>2</sub>), 2.47 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 2.64 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 2.99 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 3.30 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>P), 4.21 (m, 1H, CHP), 4.23, 4.69, 4.94 y 5.23 (4d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.22 – 7.70 (m, 38H, Ph, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 15.9 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 17.5 (s, Me), 21.7 y 22.9 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 23.7 (m, PCH<sub>2</sub>P), 30.6 (s, CHMe<sub>2</sub>), 32.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 31.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 32.5 (m, CHP), 87.0, 87.2, 88.2, 89.1, 100.3 y 111.6 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.7, 125.6 y 135.9 (3s, BPh<sub>4</sub>), 128.5 - 135.4 (Ph), 164.1 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 50.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**3. III. 5 Desprotonación del fragmento dppm. Síntesis de los complejos [RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(PPh<sub>2</sub>CHPPh<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>}(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] (R = <sup>i</sup>Pr (3.22), Ph (3.23)).**

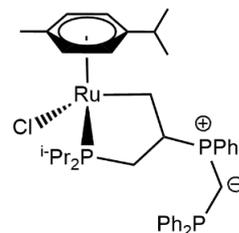
Sobre una disolución del complejo [RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(dppm)CH<sub>2</sub>}(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] [0.05 mmol, 57 mg (R = <sup>i</sup>Pr); 60 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade 1 equivalente de bis(trimetilsilil)amiduro de sodio (0.6 M en tolueno) (0.05 mmol, 83 μl). Se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, observando mediante RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} la formación del producto final en disolución.



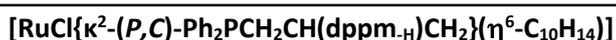
**(3.22)**

**Fórmula molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>57</sub>ClP<sub>3</sub>Ru

**Peso molecular:** 827.24 g/mol



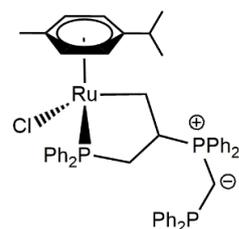
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, D<sub>2</sub>O, 20°C):** δ = 83.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 71.7 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 29.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 71.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 142.2 Hz, <sup>+</sup>PPh<sub>2</sub>), -17.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 142.2 Hz, PPh<sub>2</sub>) ppm.



**(3.23)**

**Fórmula molecular:** C<sub>74</sub>H<sub>71</sub>BClP<sub>3</sub>Ru

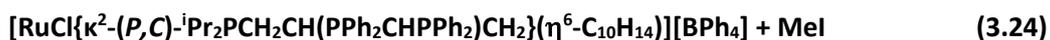
**Peso molecular:** 1200.36 g/mol



**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, D<sub>2</sub>O, 20°C):** δ = 68.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 77.8 Hz, Ru-PPh<sub>2</sub>), 28.7 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 77.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 143.4 Hz, <sup>+</sup>PPh<sub>2</sub>), -17.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 143.4 Hz, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**3. III. 6 Funcionalización del fragmento dppm.  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4] + \text{R}'\text{X}$  (R = <sup>i</sup>Pr, R'X = MeI (3.24), BrCH<sub>2</sub>C≡CH (3.25); R = Ph, R'X = MeI (3.26), BrCH<sub>2</sub>CCH (3.27)).**

Sobre una disolución del complejo  $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{dppm})\text{CH}_2\}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{BPh}_4]$  [0.05 mmol, 57 mg (R = <sup>i</sup>Pr); 60 mg (R = Ph)] en THF (10 ml) se añade 1 equivalente de bis(trimetilsilil)amiduro de sodio (0.6 M en tolueno) (0.05 mmol, 83 μl). Se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se baja la temperatura hasta -30°C y se añade el electrófilo correspondiente [0.1 mmol, 6.2 μl (MeI); 11.1 μl (BrCH<sub>2</sub>C≡CH)]. Se agita a esta temperatura durante 30 minutos y se elimina parcialmente el disolvente a presión reducida. Se añade hexano (30 ml) dando lugar a un precipitado amarillo, se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (2 x 20 ml) y se seca a vacío.



**Color:** amarillo

**IR (KBr):** 733 y 704 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 84.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 70.5 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 26.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 70.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 17.0 Hz, CHPPH<sub>2</sub>), 17.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 17.0 Hz, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.08 – 1.44 (m, 13H, Me<sub>2</sub>CHP, PCHP), 1.09 y 1.18 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H cada uno CHMe<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 1.64 (d, J<sub>HP</sub> = 12.8 Hz, 3H, Me), 1.86 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>) 2.01 (s, 3H, Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.13 – 2.20 (m, 3H, Me<sub>2</sub>CHP, Ru-CH<sub>2</sub>, CHP), 2.52 – 2.65 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 2.96 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 4.81, 4.84, 5.62 y 5.71 (4d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.36 (m, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.44 – 7.55 (m, 20H, Ph) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = -6.7$  (dd,  $J_{\text{CP}} = 121.9$  y  $117.3$  Hz, PCHP),  $14.8$  (d,  $J_{\text{CP}} = 64.2$  Hz, Me),  $17.5$  (m, Ru- $\text{CH}_2$ ),  $17.8$  (s, Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $18.9$ ,  $19.1$ ,  $19.6$ ,  $20.4$  (4s,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $22.3$  y  $22.5$  (2s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $25.1$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 24.8$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $28.8$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 28.5$  Hz, PCH $_2$ ),  $28.8$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 18.3$  Hz  $\text{Me}_2\text{CHP}$ ),  $30.6$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $43.5$  (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 46.3$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 15.5$  Hz, CHP),  $82.9$ ,  $85.4$ ,  $87.8$ ,  $91.3$ ,  $95.7$  y  $109.9$  (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $121.7$ ,  $125.6$  y  $135.9$  (3s,  $\text{BPh}_4$ ),  $129.1 - 133.1$  (Ph),  $164.1$  (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 48.0$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

---

**[RuCl $\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4] + \text{MeI}$  (3.25)**

---

**Color:** amarillo

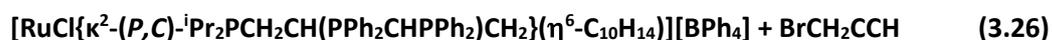
**E/M (ESI):** m/z 895 ( $[\text{M}(\mathbf{3.22}) + \text{Me}]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 733 y 705 (f,  $\text{BPh}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 70.3$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 76.5$  Hz, Ru- $\text{PPh}_2$ ),  $26.6$  (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 76.5$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 18.2$  Hz,  $\text{CHPPh}_2$ ),  $17.7$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 18.2$ ,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = 0.93$  y  $1.00$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H cada uno  $\text{CHMe}_2$ ),  $1.50$  (dd,  $J_{\text{HP}} = 5.2$  Hz y  $4.4$  Hz, 1H, PCHP),  $1.64$  (d,  $J_{\text{HH}} = 12.8$  Hz, 3H, Me),  $1.96$  (s, 3H, Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $2.43 - 2.60$  (m, 4H, PCH $_2$ ,  $\text{CHMe}_2$ , Ru- $\text{CH}_2$ ),  $2.78$  (m, 1H, CHP),  $3.15$  (m, 1H, Ru- $\text{CH}_2$ ),  $4.76$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.27$  y  $5.46$  (2d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H cada uno,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $6.89$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.05$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ),  $7.10 - 7.62$  (m, 38H, Ph,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):**  $\delta = -6.4$  (dd,  $J_{\text{CP}} = 122.9$  y  $118.9$  Hz, PCHP),  $14.8$  (d,  $J_{\text{CP}} = 64.2$  Hz, Me),  $18.0$  (s, Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $18.7$  (m, Ru- $\text{CH}_2$ ),  $22.1$  y  $22.3$  (2s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $30.7$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ),  $33.6$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 31.1$  Hz, PCH $_2$ ),  $43.7$  (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 46.9$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 19.6$  Hz, CHP),  $85.6$ ,  $87.8$ ,  $88.9$ ,  $89.6$ ,  $100.2$  y  $110.1$  (6s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $121.7$ ,  $125.6$  y  $135.9$  (3s,  $\text{BPh}_4$ ),  $128.1 - 133.8$  (Ph),  $164.1$  (c,  $^1J_{\text{C}^{13}\text{B}} = 49.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ ) ppm.



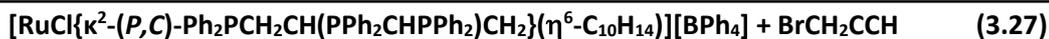
**Color:** amarillo

**IR (KBr):** 2198 (m, C≡C), 732 y 704 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 85.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 71.7 Hz, P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 26.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 71.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 12.2 Hz, CHPPH<sub>2</sub>), 4.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 12.2 Hz, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = 1.12 – 1.44 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CHP), 1.18 y 1.20 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H cada uno CHMe<sub>2</sub>), 1.64 (dd, J<sub>HP</sub> = 3.2 Hz y 2.0 Hz, 1H, PCHP), 1.58 – 1.71 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 1.92 (d, J<sub>HP</sub> = 4.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3H, Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.16 – 2.21 (m, 3H, Me<sub>2</sub>CHP, Ru-CH<sub>2</sub>, CHP), 2.53 – 2.65 (m, 2H, Me<sub>2</sub>CHP, CHMe<sub>2</sub>), 2.97 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 4.80, 4.84, 5.61 y 5.71 (4d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.36 (m, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.46 – 7.70 (m, 20H, Ph) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):** δ = -4.6 (d, J<sub>CP</sub> = 129.2 y 110.9 Hz, PCHP), 5.0 (d, J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 17.6 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 17.8 (s, Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 18.9, 19.1, 19.6, 20.3 (4s, Me<sub>2</sub>CHP), 22.2 y 22.7 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 25.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 24.4 Hz, Me<sub>2</sub>CHP), 28.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 17.4 Hz Me<sub>2</sub>CHP), 28.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 24.3 Hz, PCH<sub>2</sub>), 30.6 (s, CHMe<sub>2</sub>), 43.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 44.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.4 Hz, CHP), 68.4 (d, J<sub>CP</sub> = 167.3 Hz, C), 83.2, 85.2, 87.8, 91.4, 95.6 y 110.0 (6s, η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 111.9 (d, J<sub>CP</sub> = 28.7 Hz, C), 121.7, 125.6 y 135.9 (3s, BPh<sub>4</sub>), 128.8 - 133.1 (Ph), 164.1 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>1</sup>B</sub> = 49.5 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.



**Color:** amarillo

**E/M (ESI):** m/z 919 ( $[\text{M}(3.22) + \text{C}_3\text{H}_3]^+$ , 100%)

**IR (KBr):** 2199 (m, C $\equiv$ C), 732 y 703 (f, BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 70.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 76.5 Hz, Ru-PPh<sub>2</sub>), 27.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 76.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.4 Hz, CHPPh<sub>2</sub>), 4.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.4, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):**  $\delta$  = 0.99 y 1.14 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H cada uno CHMe<sub>2</sub>), 1.70 (dd, J<sub>HP</sub> = 3.2 Hz y 2.0 Hz, 1H, PCHP), 1.92 (d, J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.42 – 2.62 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>, CHMe<sub>2</sub>, Ru-CH<sub>2</sub>), 2.81 (m, 1H, CHP), 3.14 (m, 1H, Ru-CH<sub>2</sub>), 4.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2H,  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.26 y 5.44 (2d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 1H cada uno,  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.13 – 7.72 (m, 38H, Ph, BPh<sub>4</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):**  $\delta$  = -4.5 (dd, J<sub>CP</sub> = 129.9 y 111.9 Hz, PCHP), 5.0 (d, J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 18.0 (s, Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 18.8 (m, Ru-CH<sub>2</sub>), 22.1 y 22.3 (2s, CHMe<sub>2</sub>), 30.6 (s, CHMe<sub>2</sub>), 33.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 34.6 Hz, PCH<sub>2</sub>), 43.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.7 Hz, CHP), 68.4 (d, J<sub>CP</sub> = 167.3 Hz, C), 85.6, 87.8, 88.9, 89.6, 100.2 y 110.1 (6s,  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 111.9 (d, J<sub>CP</sub> = 28.7 Hz, C), 121.7, 125.6 y 135.9 (3s, BPh<sub>4</sub>), 128.1 - 133.9 (Ph), 164.1 (c, <sup>1</sup>J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 50.3 Hz, BPh<sub>4</sub>) ppm.

## **Conclusiones**



## Conclusiones

1. La presencia de un ligando fosfito en el fragmento  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OR})_3\}(\text{PPh}_3)]^+$  permite aislar los complejos alenilideno  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  ( $\text{R}^1\text{R}^2 = \text{Ph, Ph, C}_{12}\text{H}_8$ ). Sin embargo, su carácter más  $\pi$ -aceptor que las fosfinas comúnmente utilizadas como ligando, no permite aislar los complejos vinilideno y alenilideno derivados del fenilacetileno y 1-fenil-2-propin-1-ol respectivamente, los cuales son inestables en metanol generando el metoxicarbena correspondiente.

2. Los nucleófilos aniónicos atacan al  $\text{C}_\gamma$  de la cadena alenilideno de los complejos sintetizados, dando lugar a un producto de control cinético. En algunos casos, como ocurre con los tiolatos, se produce una migración posterior del mismo al  $\text{C}_\alpha$  dando lugar a un producto estable de control termodinámico.

3. El uso de fosfinas como nucleófilos P-dadores pone de manifiesto las diferencias de reactividad existentes en función de los sustituyentes presentes en la cadena alenilideno. Así, el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  reacciona con alilfosfinas en condiciones suaves generando derivados alquinilo y alenilo, mientras que el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  reacciona bajo condiciones enérgicas para dar lugar a los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{C},\text{C},\text{C})\text{-C}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}][\text{PF}_6]$  con un nuevo ligando coordinado  $\kappa^3(\text{C},\text{C},\text{C})$ .

## Conclusiones

4. Las alquenilfosfinas alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP) se comportan como ligandos hemilábiles en los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  que contienen el ligando *p*-cimeno y  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$  con el ligando indenilo. En los estudios realizados, la alildiisopropilfosfina demuestra un mayor carácter hemilábil debido a su mayor volumen y basicidad, lo cual también le confiere una mayor reactividad frente a nucleófilos.

5. La reacción de estos complejos frente a nucleófilos aniónicos, hidruro y tiolatos, da lugar a un ataque de nucleófilo sobre la olefina coordinada, generando rutenafosfaciclos neutros. En el caso de los tiolatos, el átomo de azufre puede generar un segundo ataque sobre el centro metálico, dando lugar a ligandos tridentados  $\kappa^3(P,C,S)$  sin precedentes en la bibliografía.

6. Las fosfinas terciarias atacan de forma diastereoselectiva al doble enlace C=C de las alilfosfinas coordinadas  $\kappa^3(P,C,C)$ . Se obtienen así ligandos rutenafosfaciclo coordinados  $\kappa^2(P,C)$  con un sustituyente fosfonio, siendo el primer ejemplo de ataque de fosfinas neutras sobre alquenilfosfinas coordinadas  $\kappa^3\text{-}(P,C,C)$ .

7. En la reacción con fosfinas se genera un isómero de control cinético que puede evolucionar, en función de los sustituyentes presentes en los grupos fosfina y fosfonio, hacia su diastereoisómero de control termodinámico que es más estable.

8. La reacción con nucleófilos P-dadores más  $\pi$ -aceptores como son los fosfitos da lugar a un ataque formal sobre el metal por apertura del quelato en los complejos  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ . Si bien, no se observa la formación de un rutenafosfaciclo análogo al obtenido con fosfinas, no se puede descartar su formación como primer paso del proceso.

9. Las diferencias de reactividad observada para los dos fragmentos metálicos estudiados que pueden explicarse en base a efectos electrónicos. Así, el fragmento  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$  es más pobre electrónicamente que el fragmento  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)]$ , lo cual hace que la olefina sea más susceptible de sufrir ataques nucleófilos.

## **Apéndice I**

### **Datos Cristalográficos**



**Tabla A.1: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){=C=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OMe)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>] · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.4)**

Fórmula empírica	C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ru
Peso molecular	1106.60
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.5041(3) Å b = 13.5409(4) Å c = 18.8293(6) Å $\alpha$ = 102.658(3)° $\beta$ = 105.091(3)° $\gamma$ = 105.866(3)°
Volumen	2362.67(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.555 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	6.286 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1122
Tamaño del cristal	0.292 x 0.258 x 0.131 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.57 a 74.81°
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 23
Reflexiones medidas	21626
Reflexiones independientes	9244 [R <sub>int</sub> = 0.0355]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.81°)	99.2 %
Datos / restricciones / parámetros	9244 / 0 / 533
Índices R finales [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0895, wR <sub>2</sub> = 0.2504
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0940, wR <sub>2</sub> = 0.2557

**Tabla A.2: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){=(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)}{P(OEt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.8)**

Fórmula empírica	C <sub>38</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>3</sub> Ru
Peso molecular	944.62
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.4696(4) Å b = 14.0634(6) Å c = 14.1553(6) Å α = 87.917(3)° β = 82.063(3)° γ = 80.525(3)°
Volumen	2035.88(15) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.541 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	6.019 mm <sup>-1</sup>
F(000)	964
Tamaño del cristal	0.124 x 0.034 x 0.025 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ	3.15 a 74.57°
Intervalo de los índices	-12 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexiones medidas	14872
Reflexiones independientes	14872 [R <sub>int</sub> = 0.0243]
Completitud a θ <sub>max</sub> (74.57°)	99.1 %
Datos / restricciones / parámetros	7893 / 1 / 451
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0790, wR <sub>2</sub> = 0.2263
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0891, wR <sub>2</sub> = 0.2374

**Tabla A.3: Datos cristalográficos de la estructura del complejo**  
**[Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){ $\kappa^3$ -(C,C,C)-C(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)=C=CPh<sub>2</sub>}{P(OEt)<sub>3</sub>}] [PF<sub>6</sub>] · CHCl<sub>3</sub> (1.21)**

Fórmula empírica	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ru
Peso molecular	995.15
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.4770(5) Å b = 12.8432(8) Å c = 17.1646(8) Å $\alpha$ = 92.862(4)° $\beta$ = 96.767(4)° $\gamma$ = 104.160(4)°
Volumen	2216.4(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.491 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	6.081 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1020
Tamaño del cristal	0.264 x 0.111 x 0.081 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	4.39 a 74.83°
Intervalo de los índices	-11 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 21
Reflexiones medidas	17438
Reflexiones independientes	17438 [R <sub>int</sub> = 0.0375]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.83°)	98.9 %
Datos / restricciones / parámetros	8652 / 0 / 506
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0497, wR <sub>2</sub> = 0.1372
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0526, wR <sub>2</sub> = 0.1403

**Tabla A.4: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){ $\kappa^1$ -(P)-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)}{P(OEt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)](PF<sub>6</sub>) · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.27)**

Fórmula empírica	C <sub>49</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Ru
Peso molecular	1100.77
Temperatura	157(12) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.7628(5) Å b = 13.8530(6) Å c = 16.5180(8) Å $\alpha$ = 84.741(4)° $\beta$ = 69.880(4)° $\gamma$ = 88.592(4)°
Volumen	2516.6(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.453 mg/m <sup>3</sup>
Coficiente de absorción	5.232 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1128
Tamaño del cristal	0.34 x 0.50 x 0.60 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	4.00 a 69.91°
Intervalo de los índices	-8 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	22175
Reflexiones independientes	9263 [R <sub>int</sub> = 0.0492]
Compleitud a $\theta_{\max}$ (69.91°)	99.8 %
Datos / restricciones / parámetros	9263 / 3 / 588
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0751, wR <sub>2</sub> = 0.2132
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0813, wR <sub>2</sub> = 0.2254

**Tabla A.5: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){κ<sup>1</sup>-(P)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] (2.2)**

Fórmula empírica	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> PRu
Peso molecular	532.42
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 7.2042(2) Å b = 9.9036(3) Å c = 17.7799(5) Å α = 96.910(2)° β = 92.318(2)° γ = 107.315(2)°
Volumen	1198.37(6) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.476 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	8.032 mm <sup>-1</sup>
F(000)	544
Tamaño del cristal	0.264 x 0.142 x 0.077 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ	5.03 a 72.95°
Intervalo de los índices	-8<=h<=8, -12<=k<=12, -22<=l<=21
Reflexiones medidas	14179
Reflexiones independientes	4748 [R <sub>int</sub> = 0.0209]
Completitud a θ <sub>max</sub> (72.95°)	99.4 %
Datos / restricciones / parámetros	4748 / 2 / 378
Índices R finales [I>2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0258, wR <sub>2</sub> = 0.0674
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0267, wR <sub>2</sub> = 0.0702

**Tabla A.6: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){ $\kappa^3$ -(P,C,C)-iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (2.3)**

Fórmula empírica	C <sub>43</sub> H <sub>43</sub> BCIPRu
Peso molecular	748.15
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.564(5) Å b = 12.590(5) Å c = 31.439(5) Å $\alpha$ = 90.000° $\beta$ = 90.000° $\gamma$ = 90.000°
Volumen	3786(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.313 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4.603 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1568
Tamaño del cristal	0.31 x 0.03 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.78 a 74.49°
Intervalo de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -37 ≤ l ≤ 39
Reflexiones medidas	12001
Reflexiones independientes	6713 [R <sub>int</sub> = 0.0362]
Complejidad a $\theta_{\max}$ (7479°)	96.3 %
Datos / restricciones / parámetros	6713 / 0 / 432
Índices R finales [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0361, wR <sub>2</sub> = 0.0913
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0405, wR <sub>2</sub> = 0.0956

**Tabla A.7: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)(MeCN){ $\kappa^1$ -(*P*)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (2.6)**

Fórmula empírica	C <sub>51</sub> H <sub>52</sub> BCINPRu
Peso molecular	857.24
Temperatura	183(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.8109(4) Å b = 11.8617(5) Å c = 20.0771(5) Å $\alpha$ = 74.255(3)° $\beta$ = 78.727(3)° $\gamma$ = 77.651(3)°
Volumen	2156.11(14) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.320 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4.123 mm <sup>-1</sup>
F(000)	892
Tamaño del cristal	0.206 x 0.127 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.93 a 74.62°
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 22
Reflexiones medidas	15970
Reflexiones independientes	8390 [R <sub>int</sub> = 0.0615]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.62°)	95.0 %
Datos / restricciones / parámetros	8390 / 0 / 509
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0451, wR <sub>2</sub> = 0.1168
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sub>2</sub> = 0.1239

**Tabla A.8: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){K<sup>3</sup>-(P,C,C)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.9)**

Fórmula empírica	C <sub>61</sub> H <sub>63</sub> BCl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	1040.83
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.771(5) Å b = 11.763(5) Å c = 20.591(5) Å α = 89.795(5)° β = 89.923(5)° γ = 82.641(5)°
Volumen	2567.5(17) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.346 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4.308 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1084
Tamaño del cristal	0.156 x 0.09 x 0.071 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ	3.79 a 74.75°
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexiones medidas	28944
Reflexiones independientes	10068 [R <sub>int</sub> = 0.0417]
Completitud a θ <sub>max</sub> (67.00°)	99.3 %
Datos / restricciones / parámetros	10068 / 0 / 856
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0318, wR <sub>2</sub> = 0.0802
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0361, wR <sub>2</sub> = 0.0835

**Tabla A.9: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[Ru{ $\kappa^3$ -(*P,C,S*)-*i*Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(SMe)CH<sub>2</sub>}( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] (2.15)**

Fórmula empírica	C <sub>88</sub> H <sub>112</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso molecular	1519.60
Temperatura	123(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 14.676(5) Å b = 16.334(5) Å c = 19.443(5) Å $\alpha$ = 112.771(5)° $\beta$ = 110.916(5)° $\gamma$ = 92.817(5)°
Volumen	3918(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.288 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4.327 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1600
Tamaño del cristal	0.095 x 0.03 x 0.019 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.01 a 74.66°
Intervalo de los índices	-18 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 23
Reflexiones medidas	28484
Reflexiones independientes	15273 [R <sub>int</sub> = 0.0478]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.66°)	95.1 %
Datos / restricciones / parámetros	15273 / 0 / 881
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0452, wR <sub>2</sub> = 0.1272
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0545, wR <sub>2</sub> = 0.1382

**Tabla A.10: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl{ $\kappa^2$ -(*P,C*)-*i*Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(*i*Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>}( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [Cl] (3.1)**

Fórmula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	622.61
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.6326(1) Å b = 13.4904(1) Å c = 23.5098(2) Å $\alpha$ = 90.000° $\beta$ = 101.697(1)° $\gamma$ = 90.000°
Volumen	2991.60(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.382 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	6.992 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1312
Tamaño del cristal	0.2246 x 0.0497 x 0.0277 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.80 a 74.75°
Intervalo de los índices	-11 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 29
Reflexiones medidas	281197
Reflexiones independientes	6045 [R <sub>int</sub> = 0.0303]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.75°)	98.8 %
Datos / restricciones / parámetros	6045 / 0 / 309
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0250, wR <sub>2</sub> = 0.0703
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0258, wR <sub>2</sub> = 0.0710

**Tabla A.11: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl{κ<sup>2</sup>-(P,C)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(PMe<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>}{η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] · MeOH (3.8)**

Fórmula empírica	C <sub>53</sub> H <sub>62</sub> BClOP <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	924.30
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 19.259(5) Å b = 11.269(5) Å c = 23.199(5) Å α = 90.000° β = 113.329(5)° γ = 90.000°
Volumen	4623(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.328 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4.209 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1936
Tamaño del cristal	0.0919 x 0.0585 x 0.0338 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ	3.91 a 74.65°
Intervalo de los índices	-24 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 28
Reflexiones medidas	22865
Reflexiones independientes	9117 [R <sub>int</sub> = 0.0234]
Completitud a θ <sub>max</sub> (74.65°)	96.2 %
Datos / restricciones / parámetros	9117 / 1 / 528
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0361, wR <sub>2</sub> = 0.1084
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0414, wR <sub>2</sub> = 0.1141

**Tabla A.12: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
 $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4] \cdot \frac{1}{2} (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (3.11)**

Fórmula empírica	$\text{C}_{68.5}\text{H}_{64}\text{BClO}_{0.5}\text{P}_2\text{Ru}$
Peso molecular	1104.46
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14.7479(2)$ Å $b = 10.9265(1)$ Å $c = 35.4924(5)$ Å $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 97.790(1)^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
Volumen	$5666.57(12)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	$1.295$ mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	$3.522$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	300
Tamaño del cristal	$0.253 \times 0.066 \times 0.029$ mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	$3.0$ a $74.67^\circ$
Intervalo de los índices	$-15 \leq h \leq 18, -12 \leq k \leq 13, -43 \leq l \leq 32$
Reflexiones medidas	26160
Reflexiones independientes	11107 [ $R_{\text{int}} = 0.0582$ ]
Completitud a $\theta_{\text{max}}$ ( $74.67^\circ$ )	99.5 %
Datos / restricciones / parámetros	11107 / 0 / 685
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0430, wR_2 = 0.1209$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0496, wR_2 = 0.1287$

**Tabla A.13: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>){ $\kappa^1$ -(*P*)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}{P(OMe)<sub>3</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (3.15)**

Fórmula empírica	C <sub>52</sub> H <sub>58</sub> BClO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	940.25
Temperatura	123(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 35.6753(7) Å b = 11.7390(2) Å c = 23.0089(4) Å $\alpha$ = 90.000° $\beta$ = 103.545(2)° $\gamma$ = 90.000°
Volumen	9367.9(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.333 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4.199 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3920
Tamaño del cristal	0.112 x 0.051 x 0.059 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.95 a 74.45°
Intervalo de los índices	-44 ≤ h ≤ 30, -14 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 28
Reflexiones medidas	18350
Reflexiones independientes	9196 [R <sub>int</sub> = 0.0376]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.45°)	95.9 %
Datos / restricciones / parámetros	9196 / 0 / 547
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0356, wR <sub>2</sub> = 0.0891
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0473, wR <sub>2</sub> = 0.0966

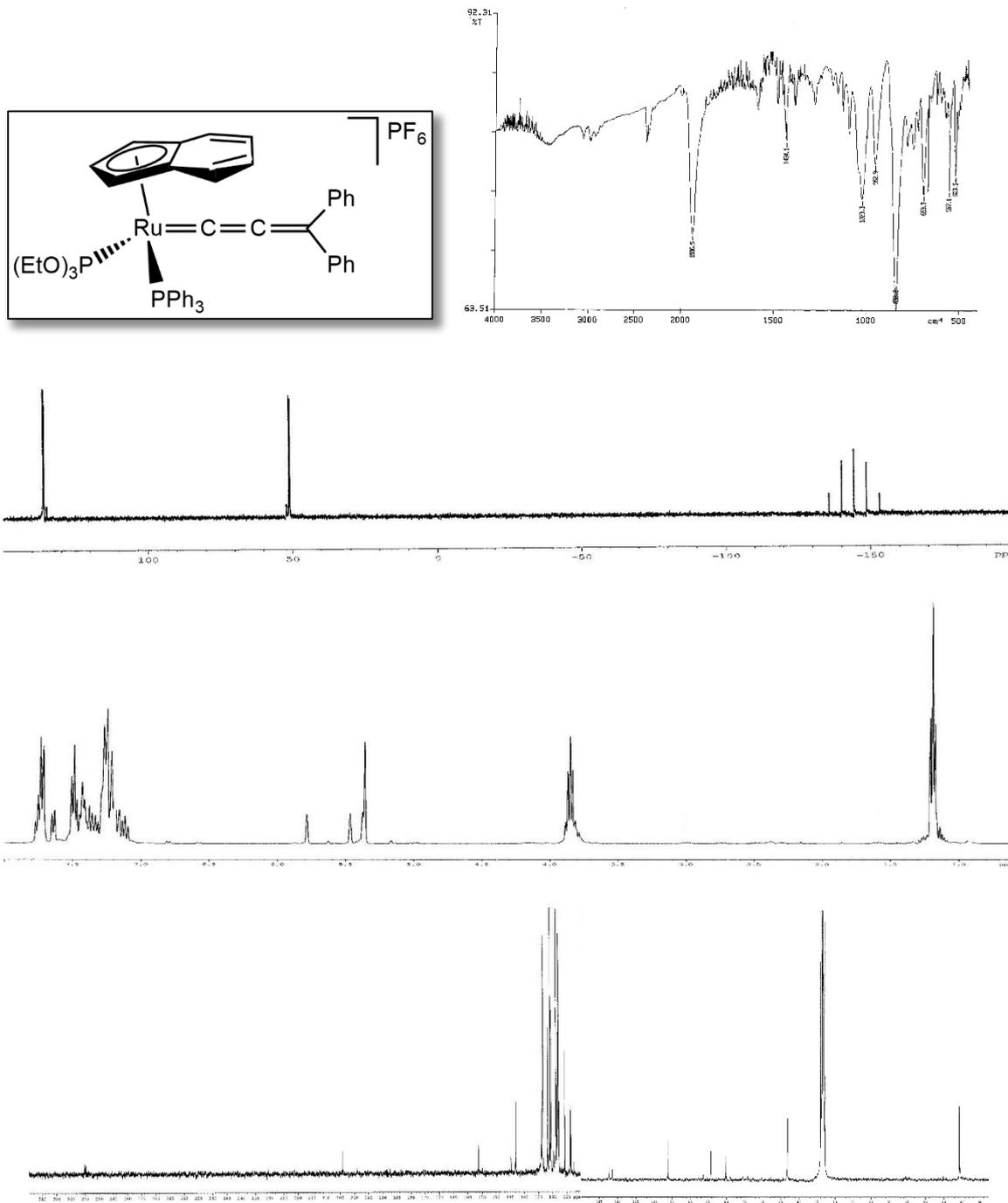
**Tabla A.14: Datos cristalográficos de la estructura del complejo  
[RuCl{ $\kappa^2$ -(*P,C*)-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>}( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] (3.4')**

Fórmula empírica	C <sub>64</sub> H <sub>64</sub> BClP <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	1042.42
Temperatura	123(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.5674(3) Å b = 27.0965(6) Å c = 17.4420(4) Å $\alpha$ = 90.000° $\beta$ = 102.025(2)° $\gamma$ = 90.000°
Volumen	5347.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.295 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	3.691 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2176
Tamaño del cristal	0.049 x 0.101 x 0.122 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	3.06 a 74.57°
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 33, -21 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	20268
Reflexiones independientes	10481 [R <sub>int</sub> = 0.0360]
Completitud a $\theta_{\max}$ (74.57°)	95.7 %
Datos / restricciones / parámetros	10481 / 0 / 625
Índices R finales [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0369, wR <sub>2</sub> = 0.0956
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0448, wR <sub>2</sub> = 0.1008

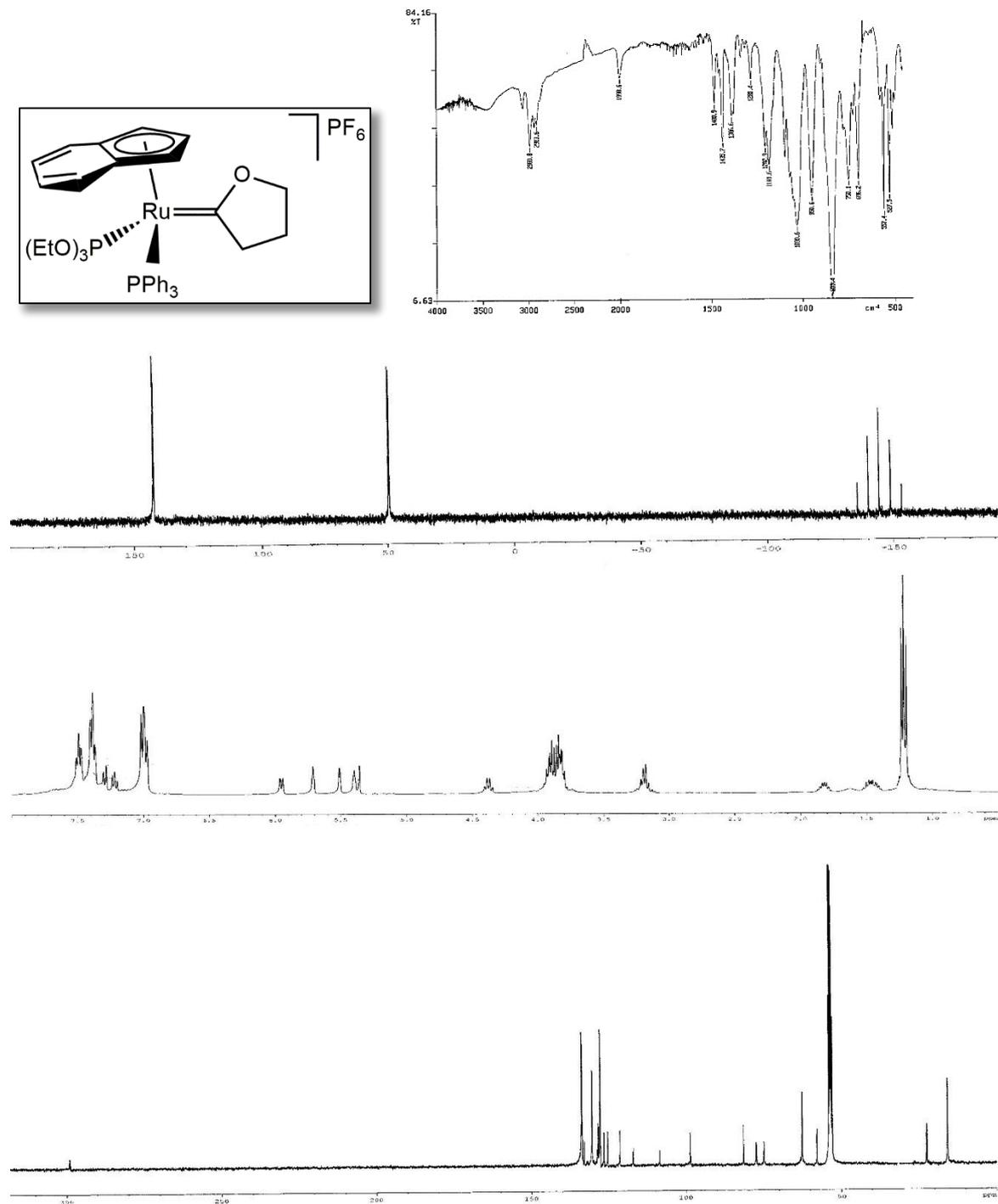
## **Apéndice II**

### **Espectros Seleccionados**

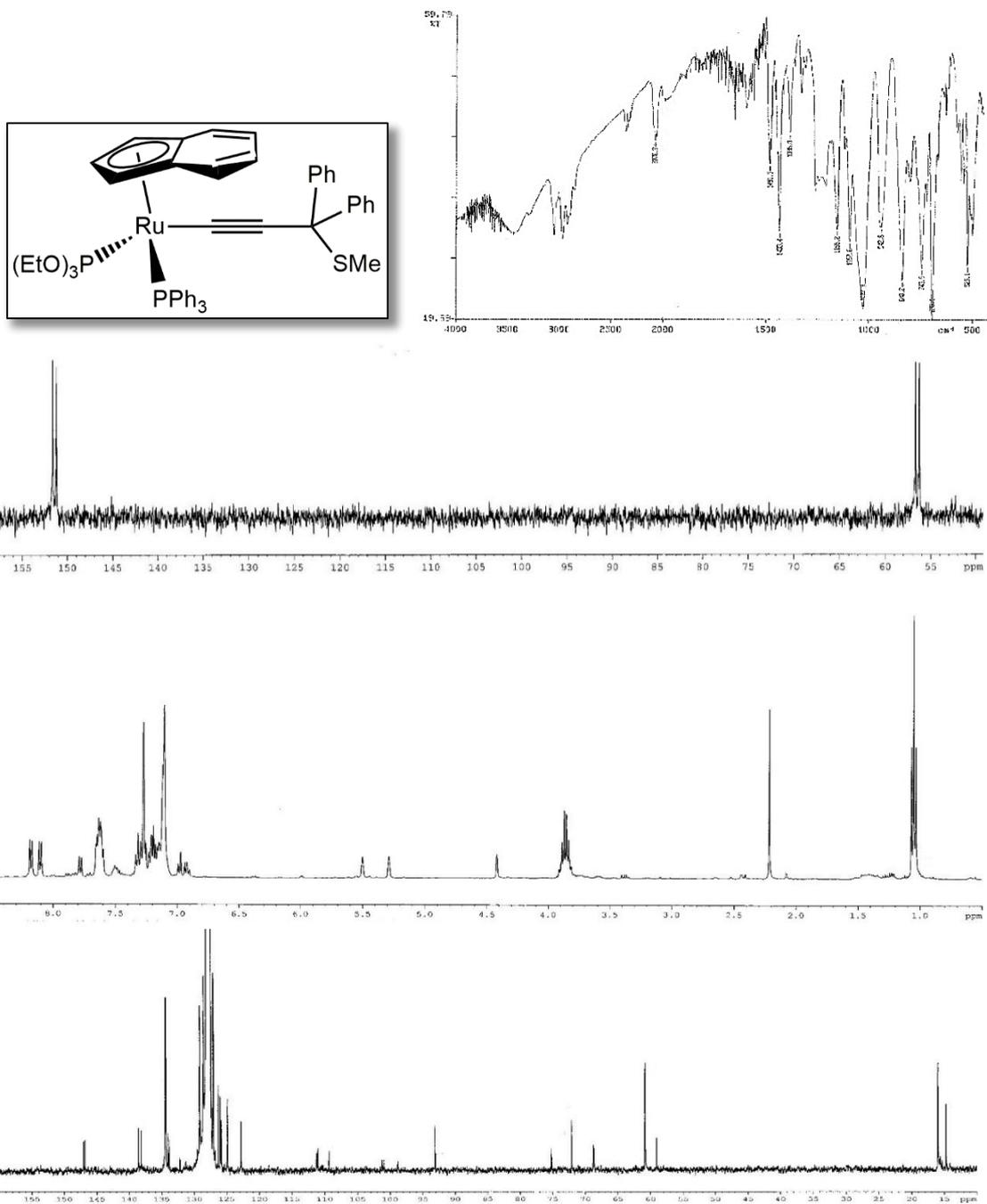




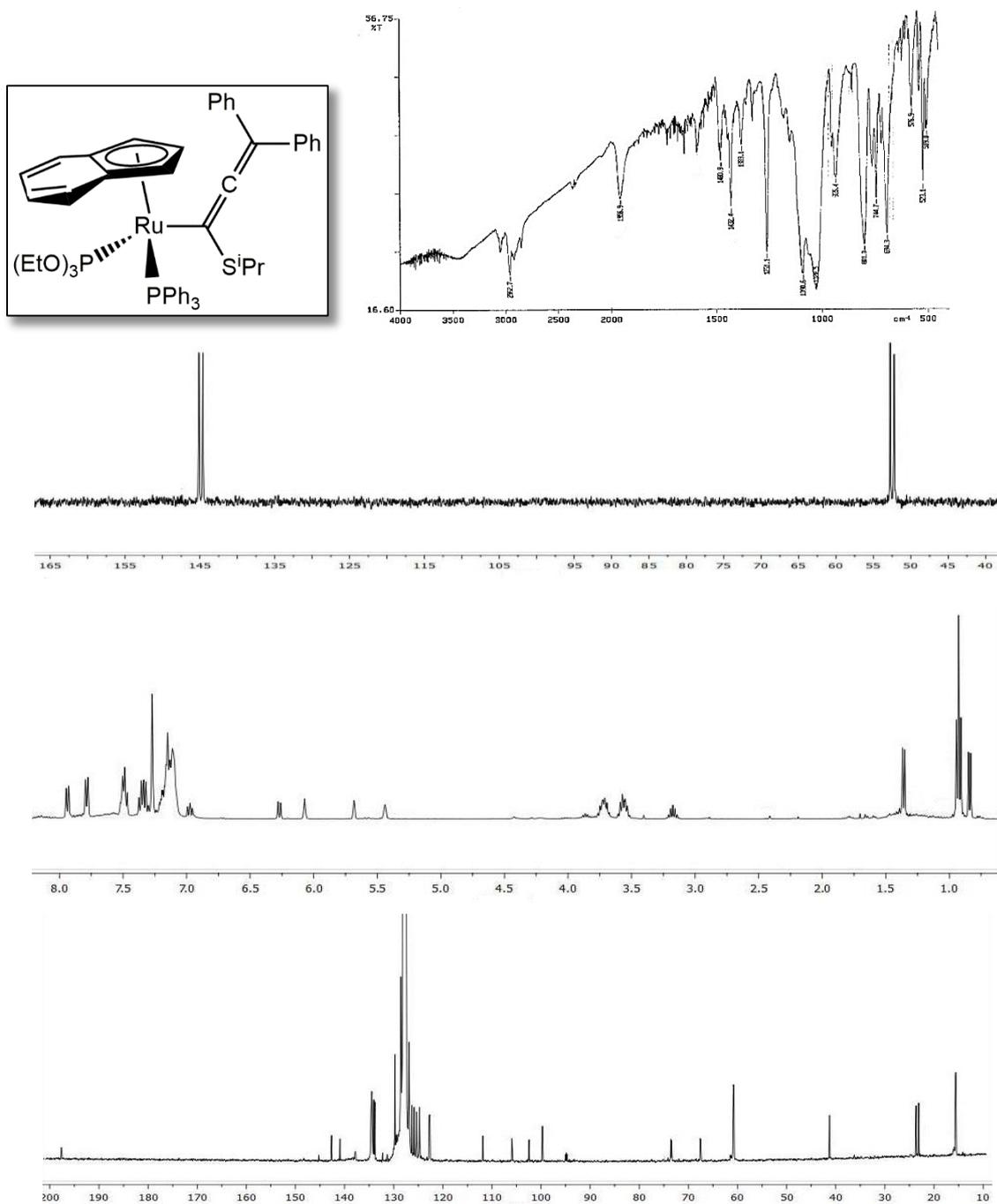
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **1.3**.



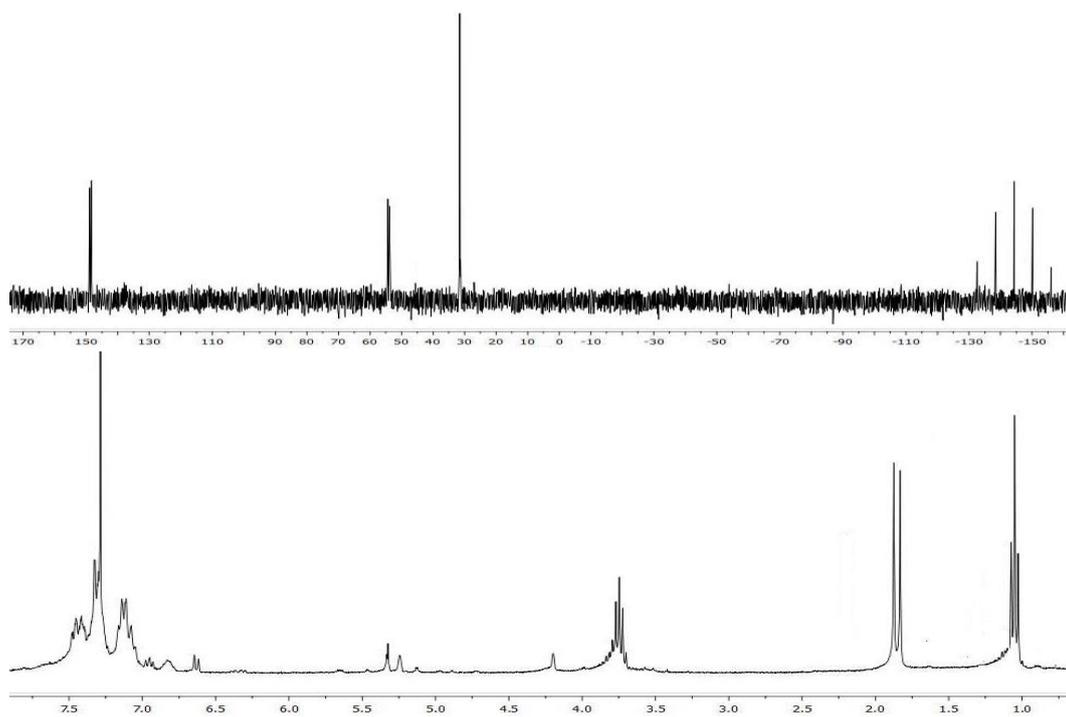
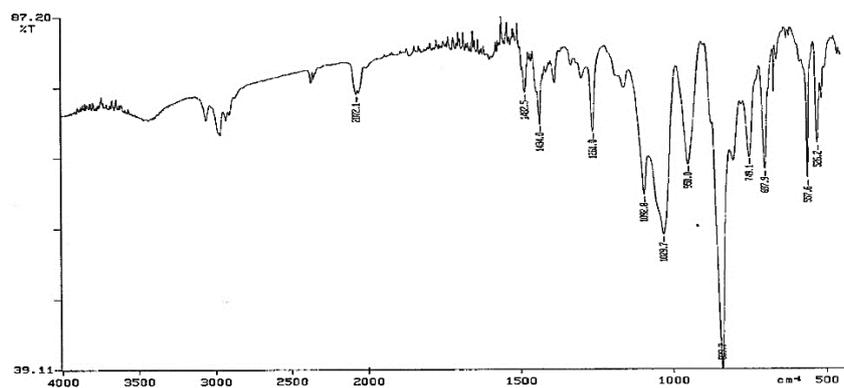
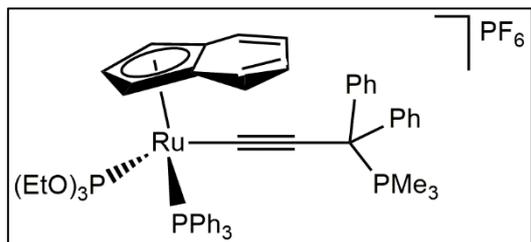
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **1.8**.



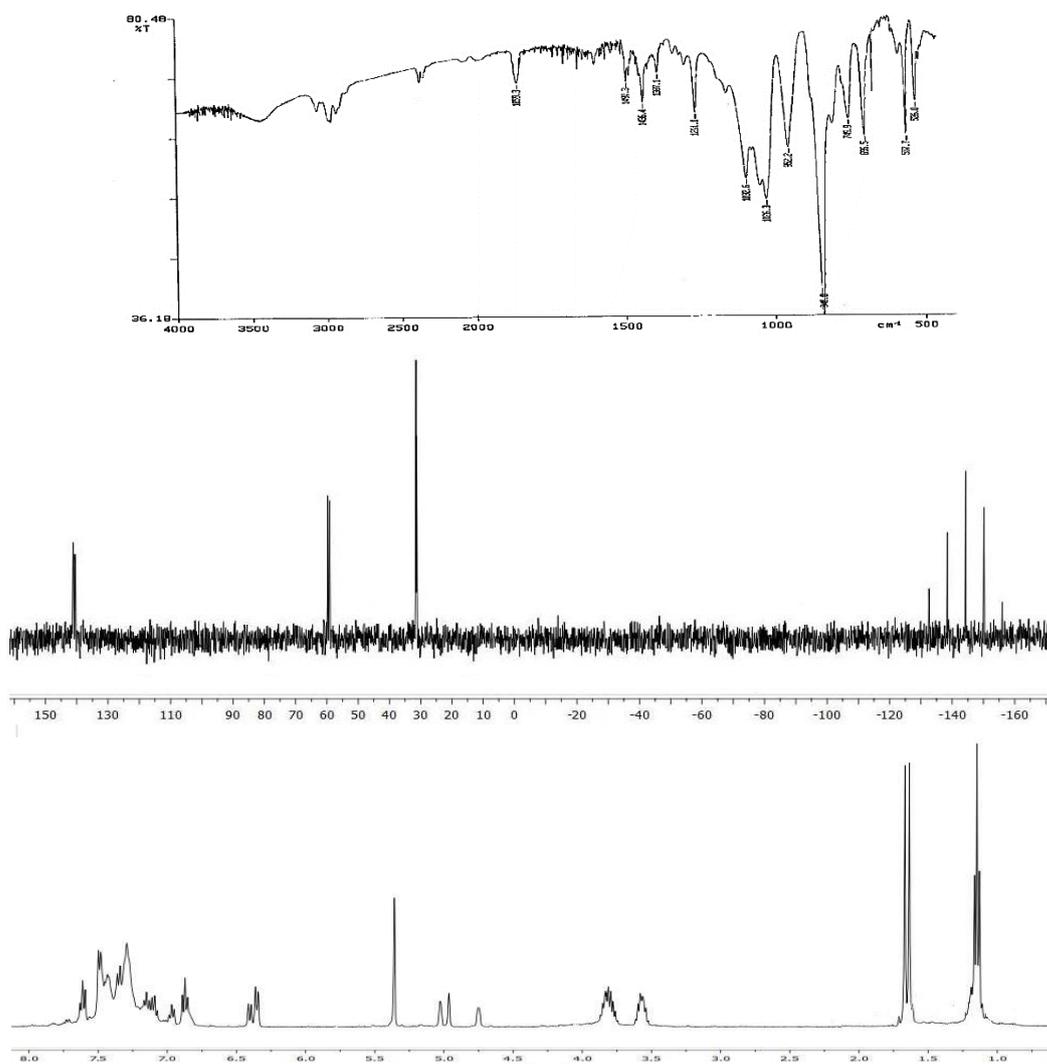
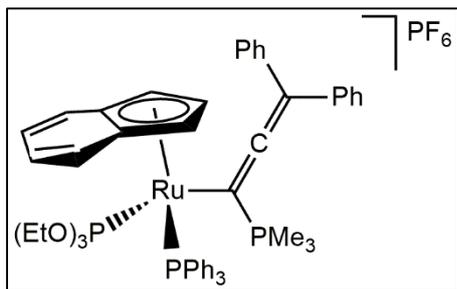
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **1.10**.



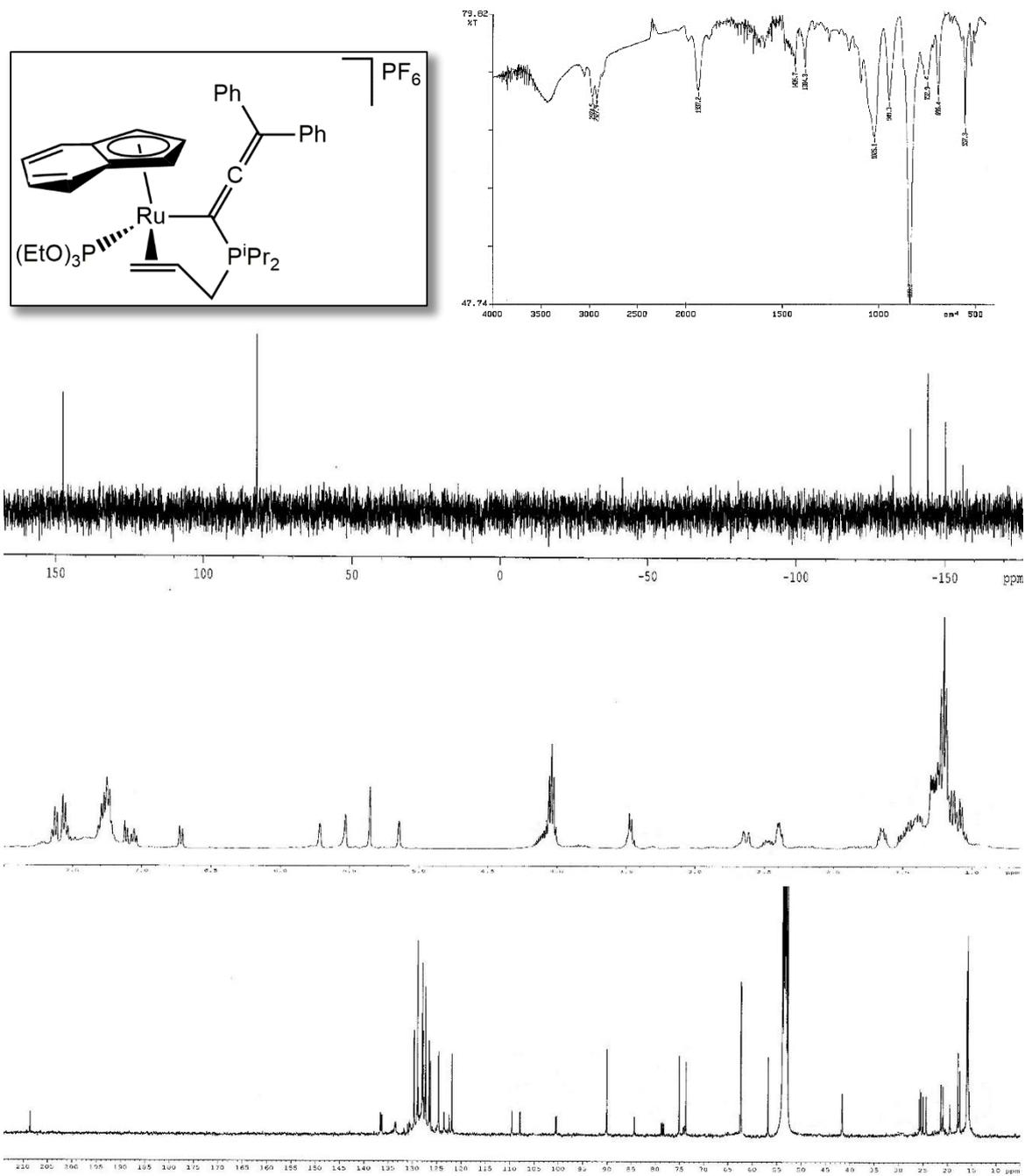
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **1.14**.



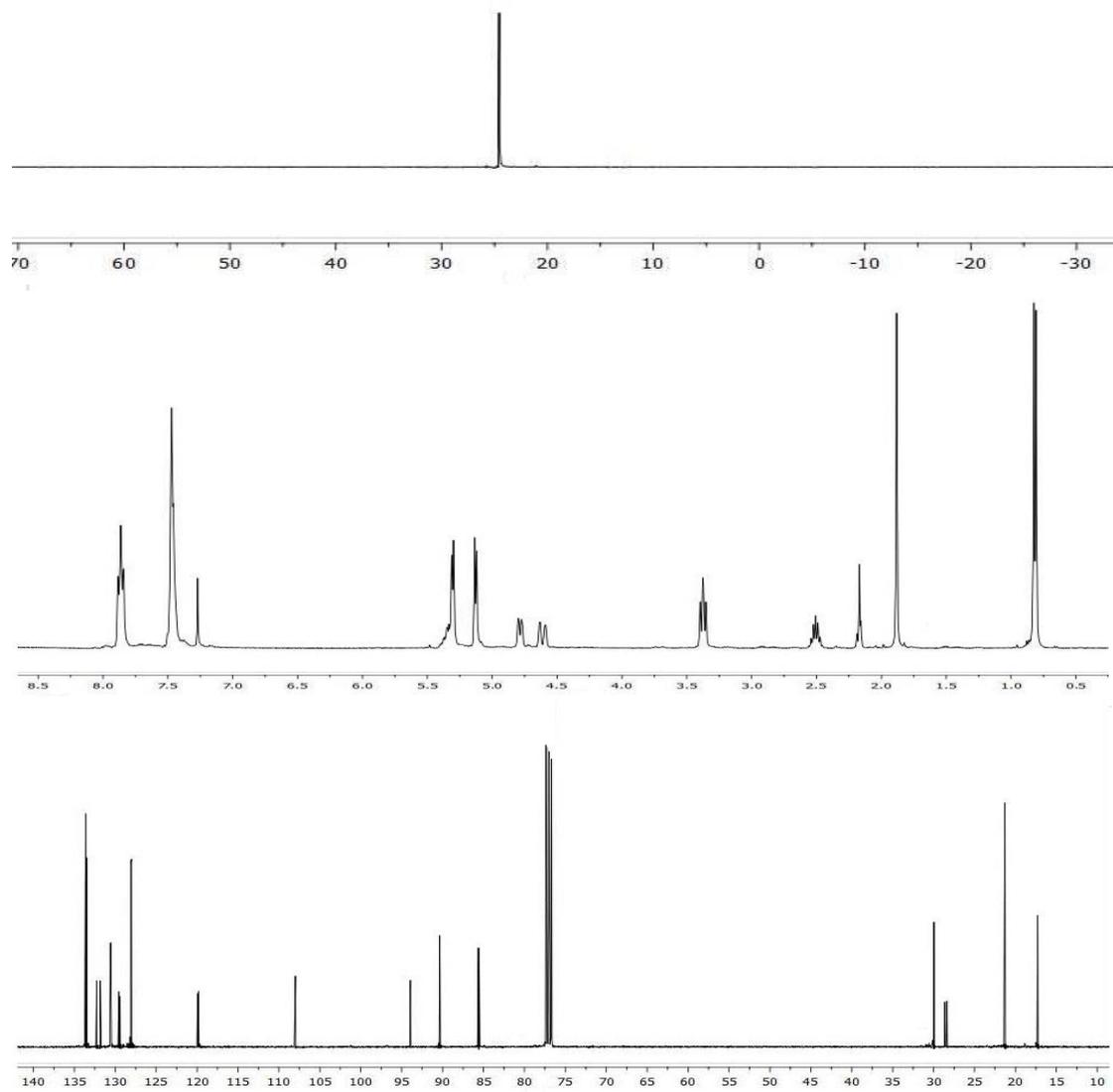
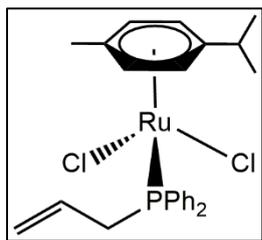
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  del complejo **1.17**.



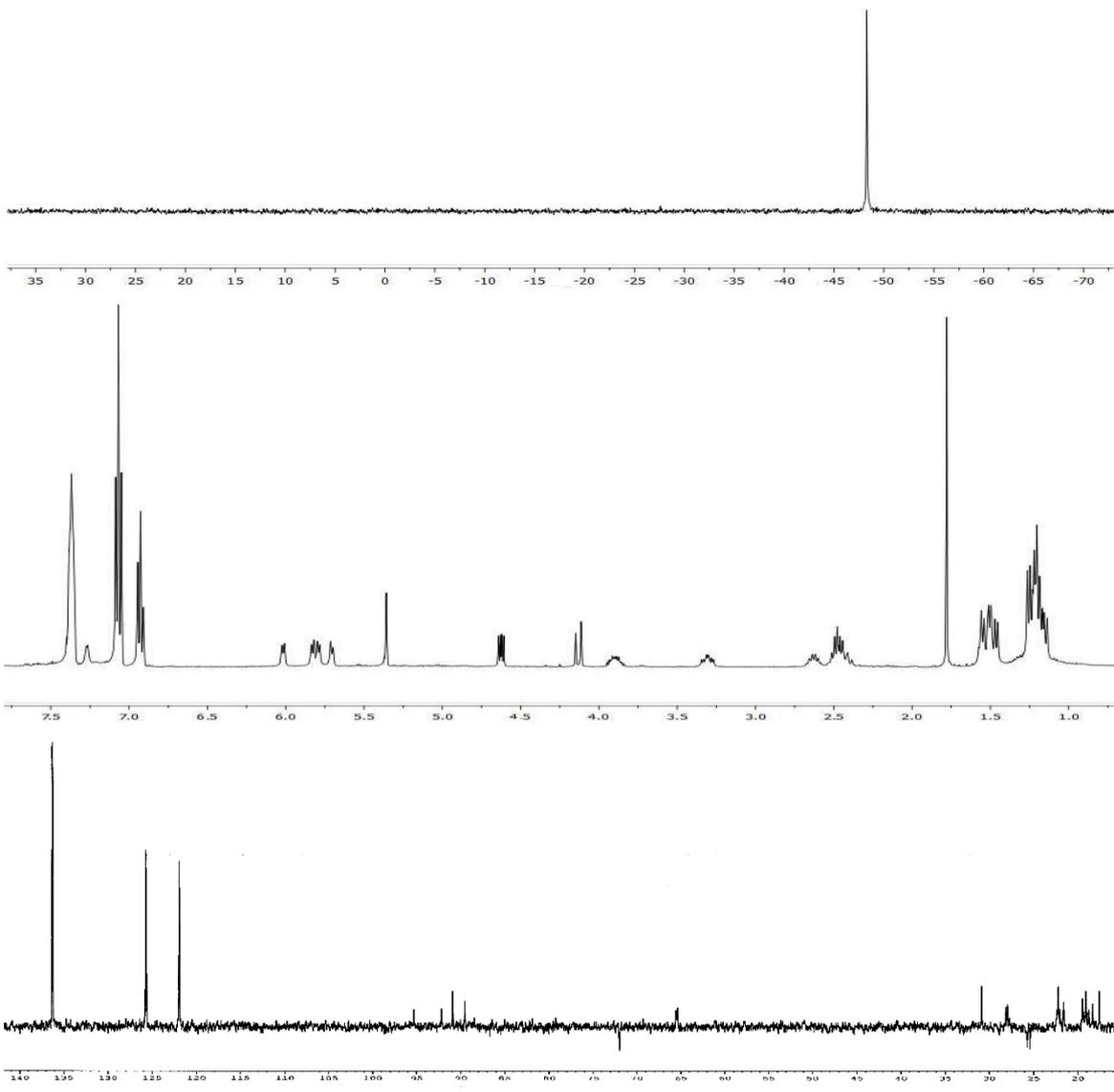
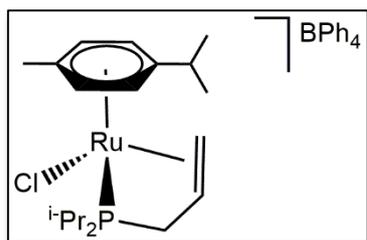
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  del complejo **1.19**.



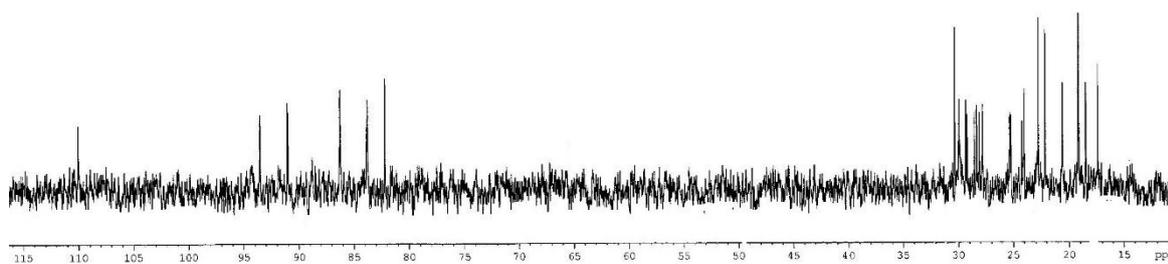
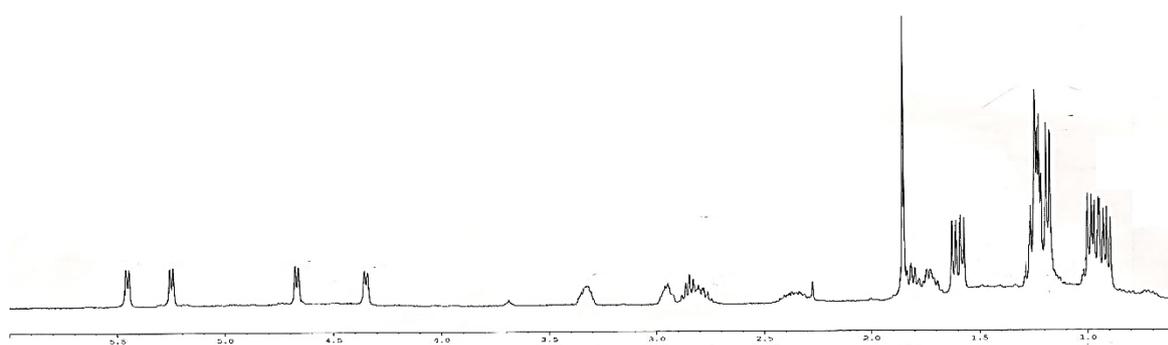
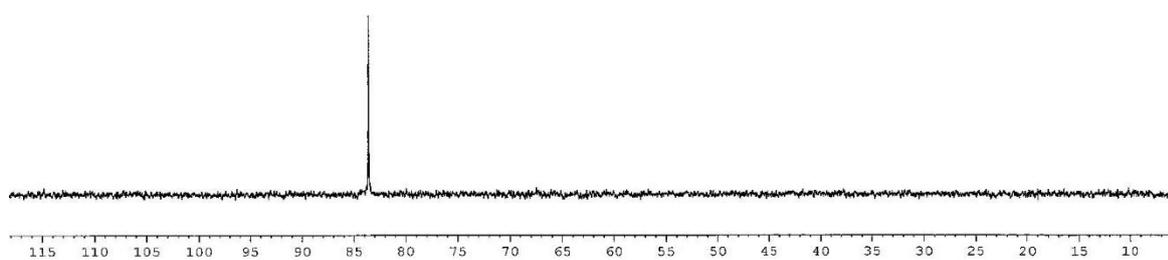
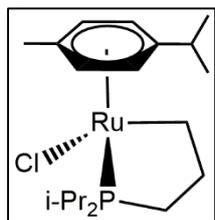
Espectros de IR y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **1.21**.



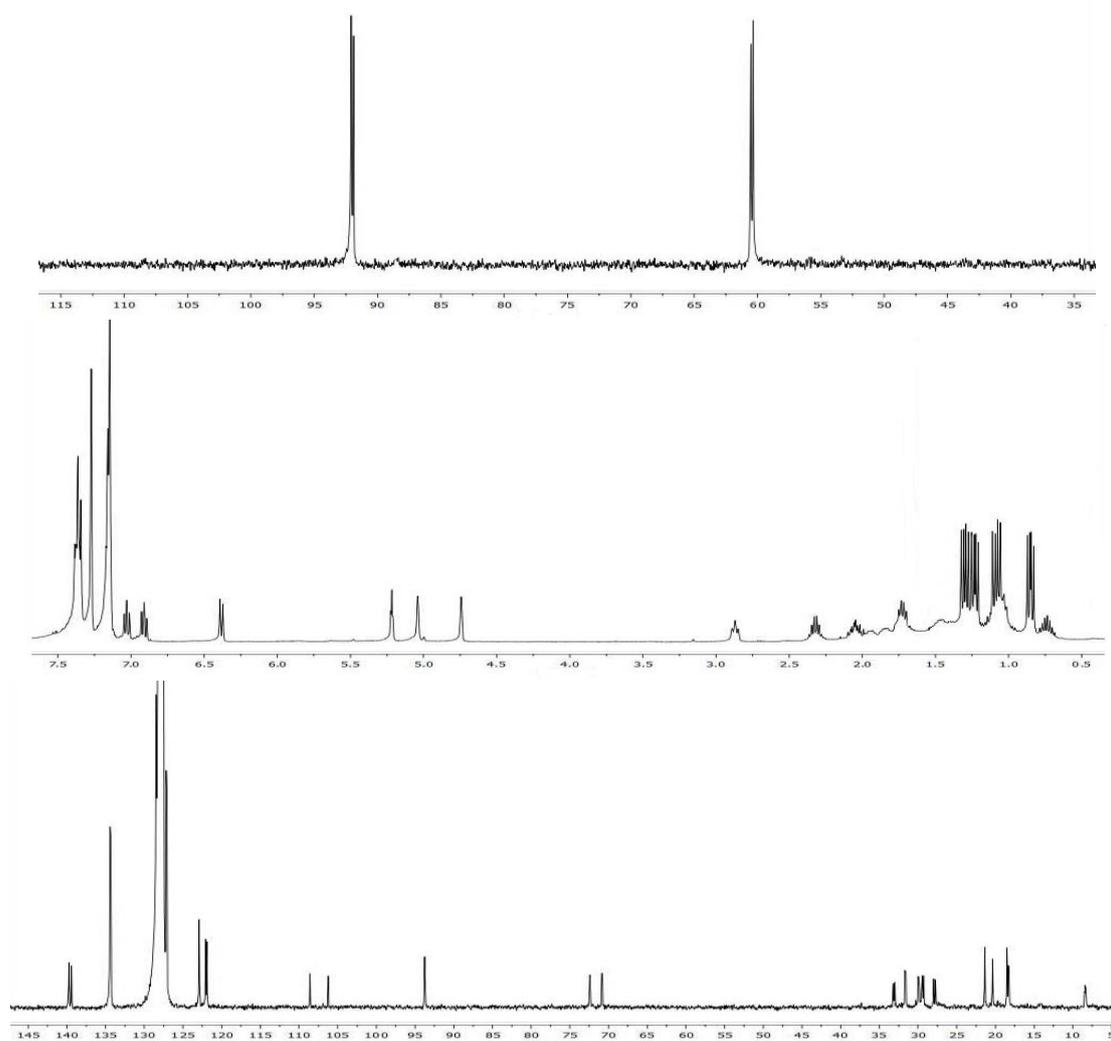
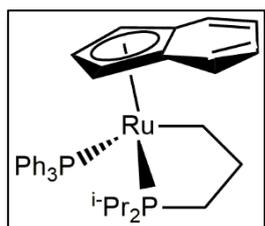
Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo 2.2.



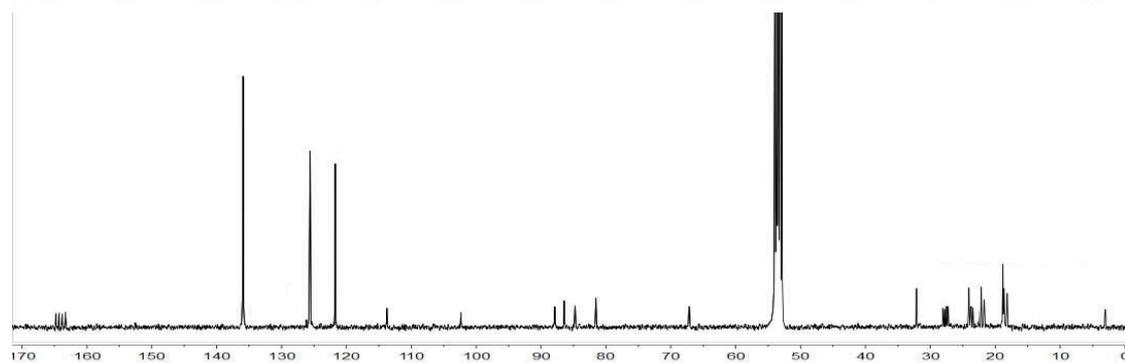
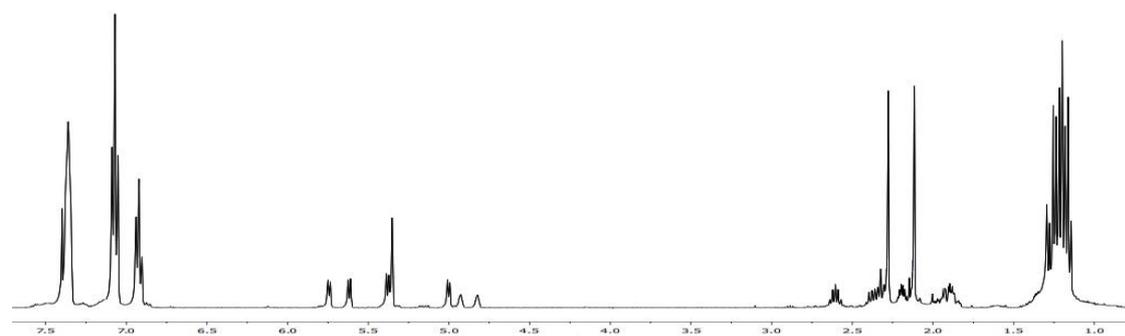
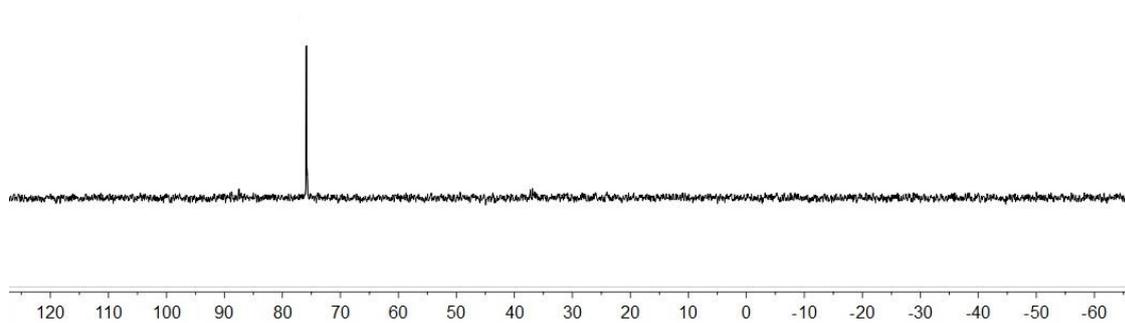
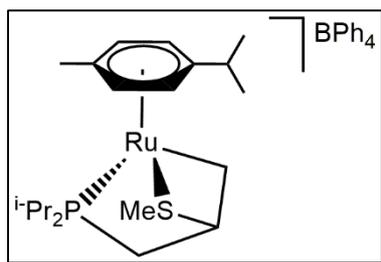
Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y DEPT del complejo 2.3.



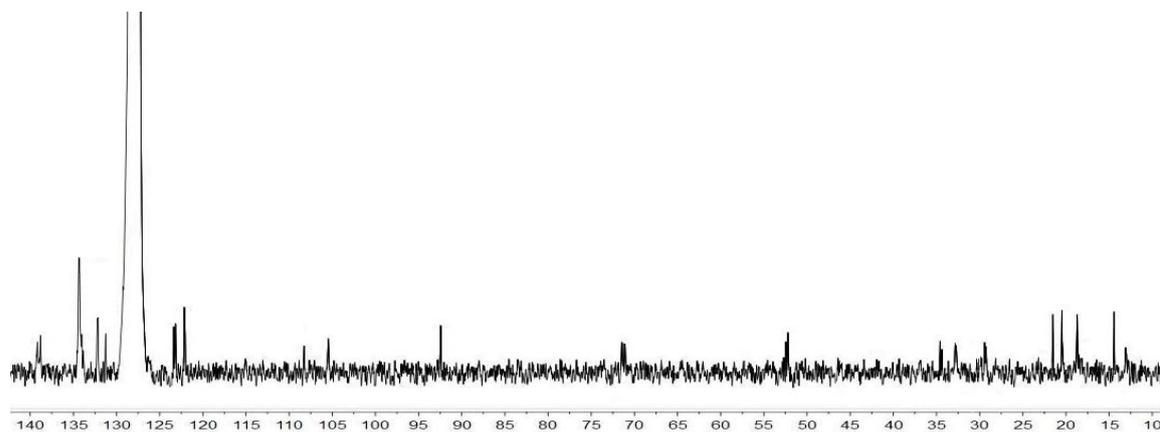
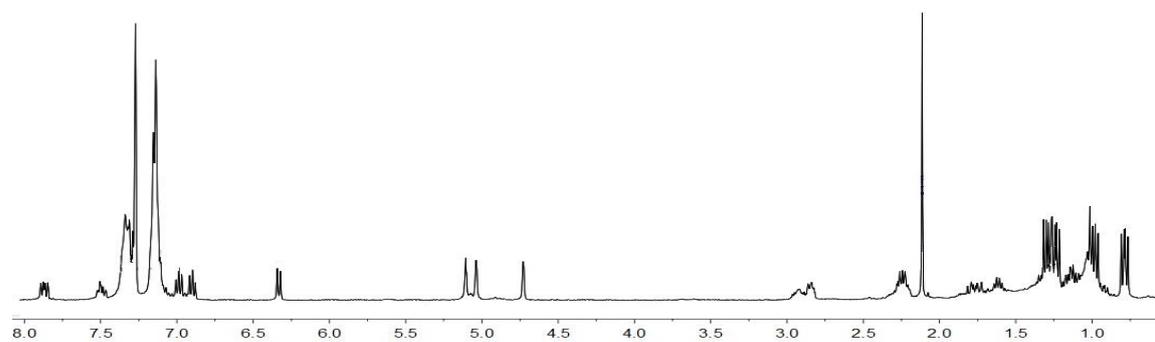
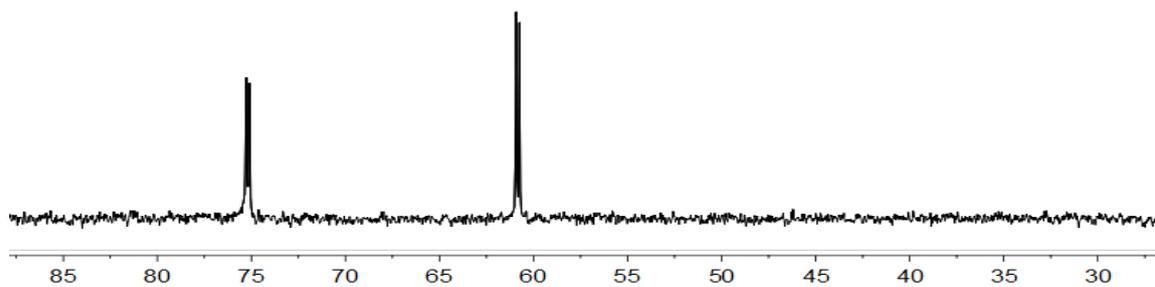
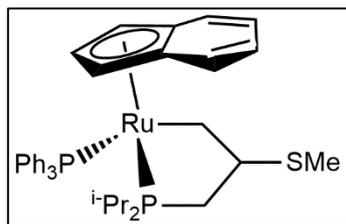
Espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo **2.11**.



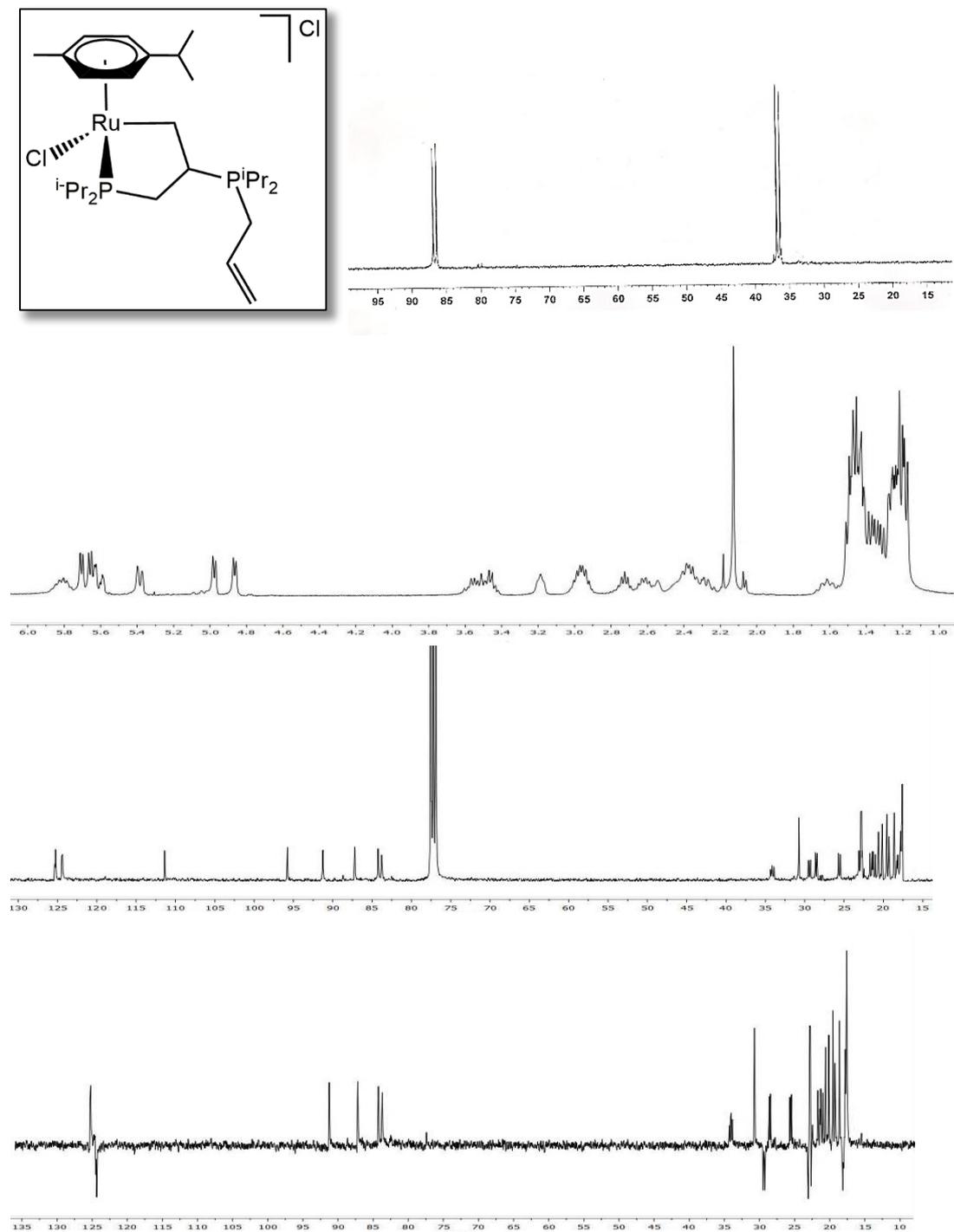
Espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo **2.14**.



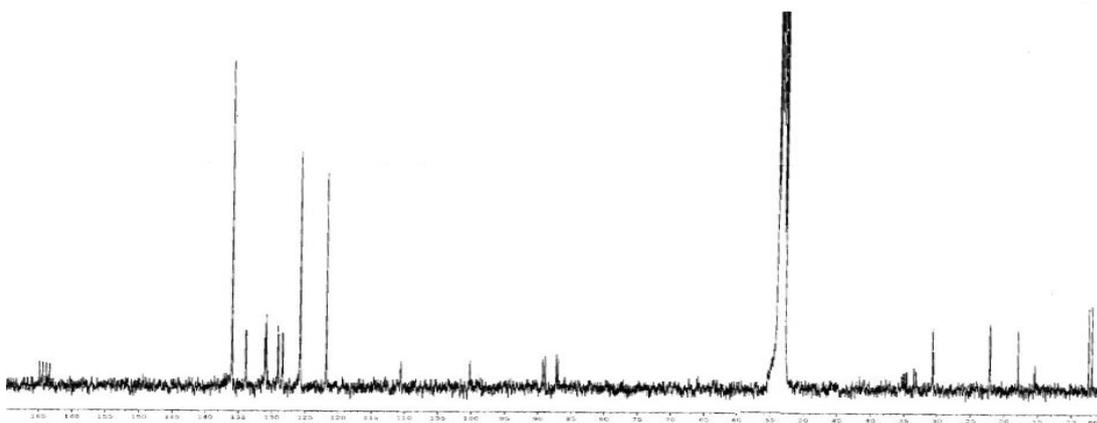
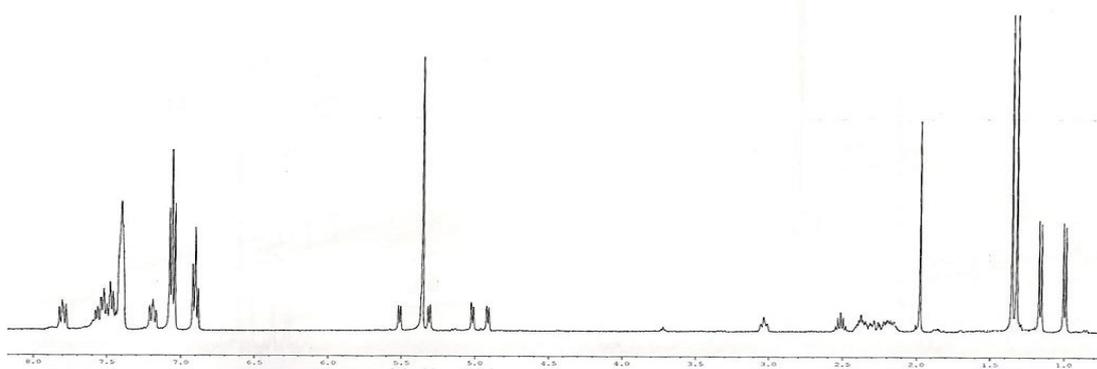
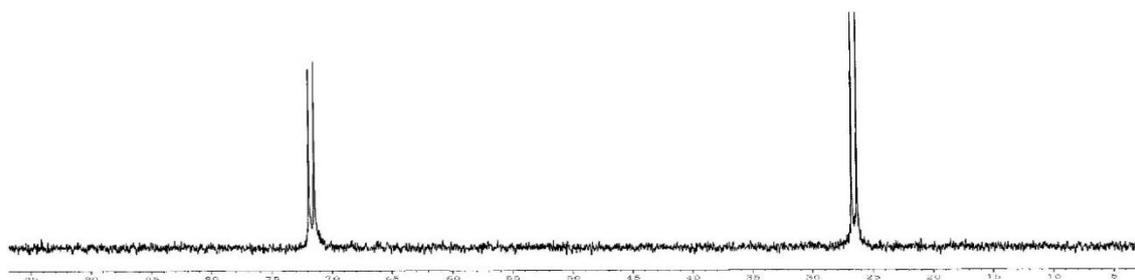
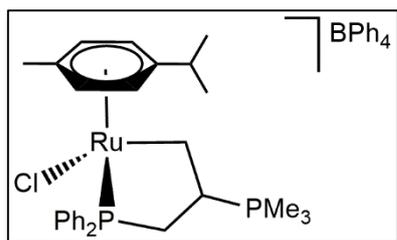
Espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo 2.15.



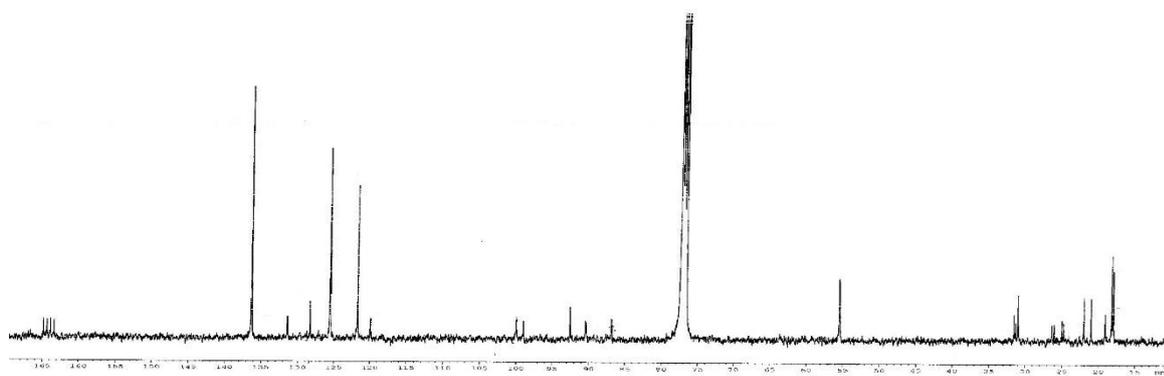
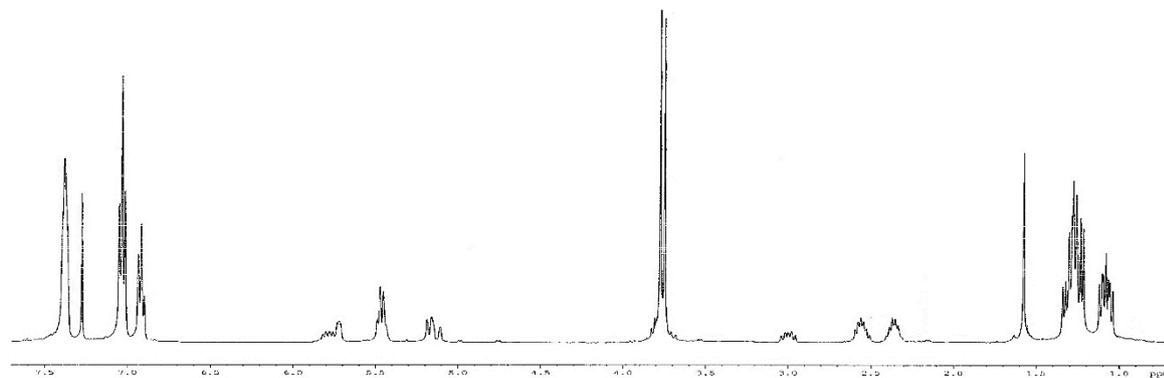
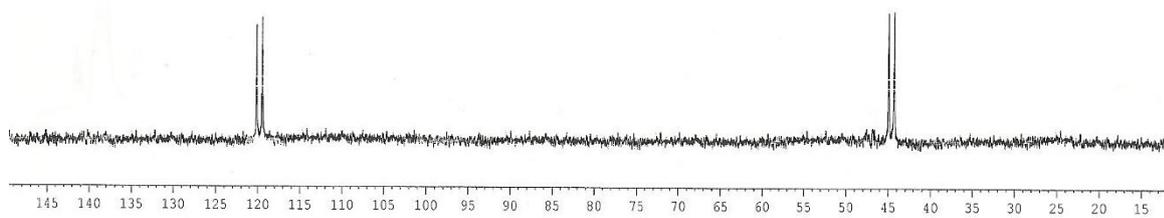
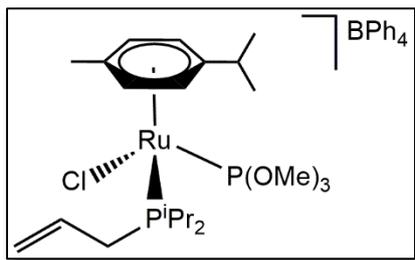
Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **2.19**.



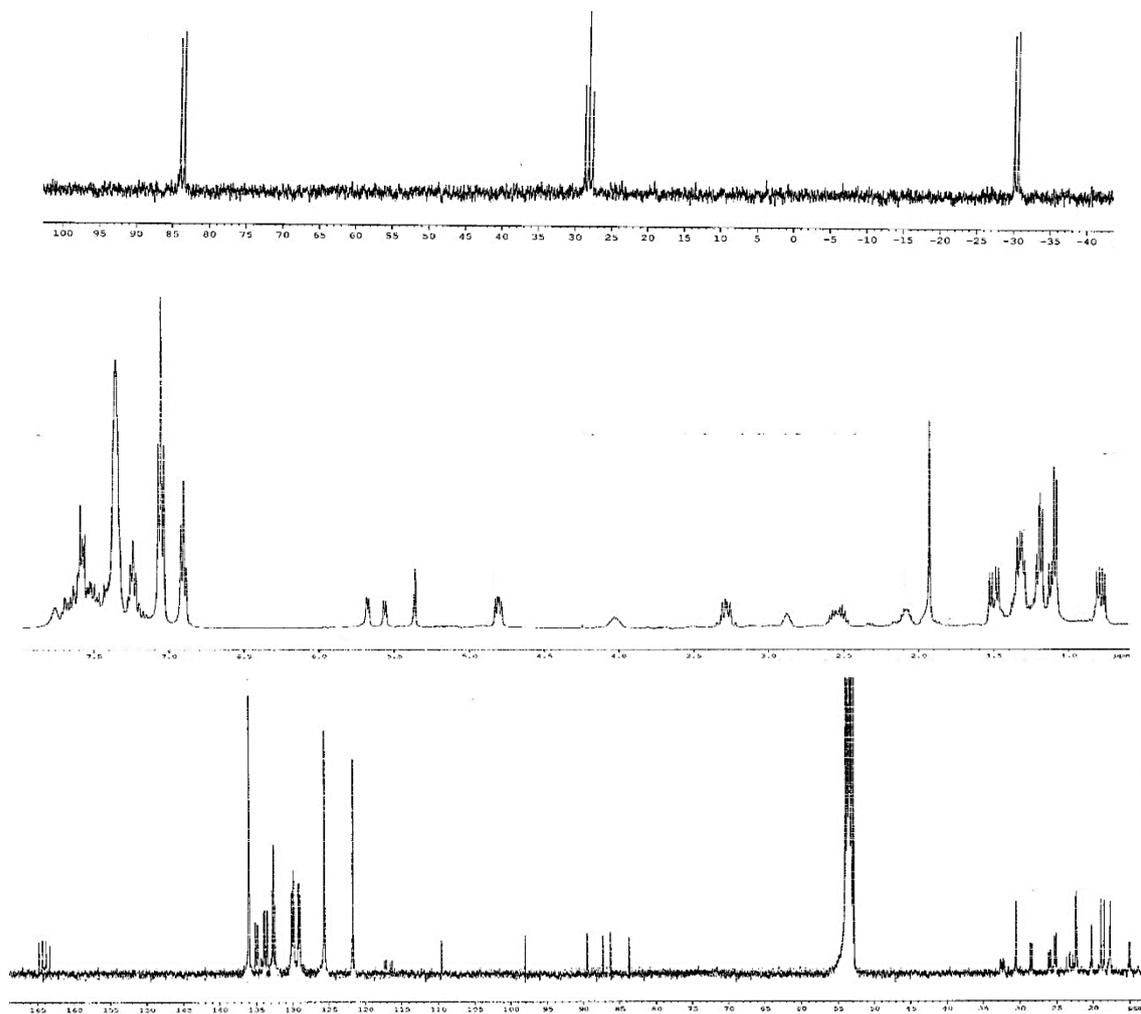
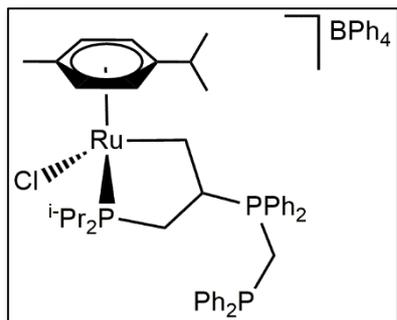
Espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y DEPT del complejo **3.1**.



Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3.8**.

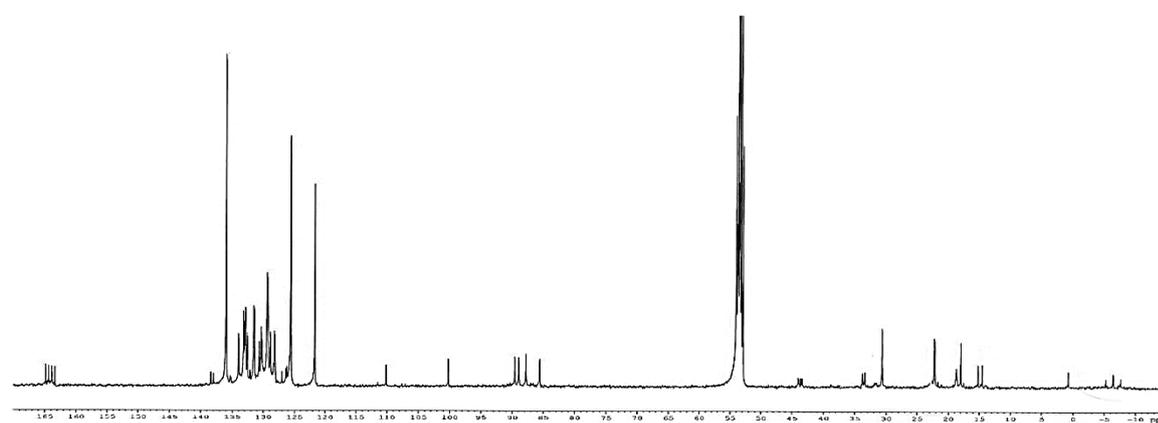
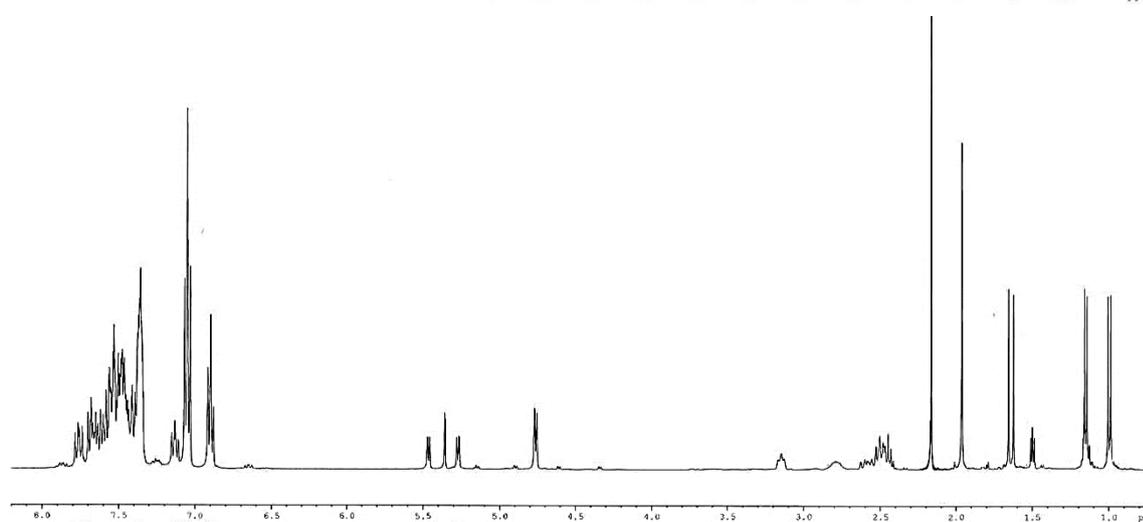
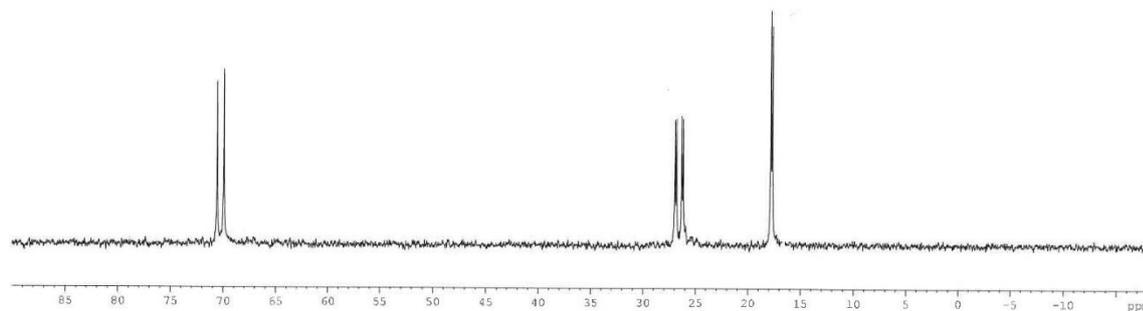


Espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo 3.12.



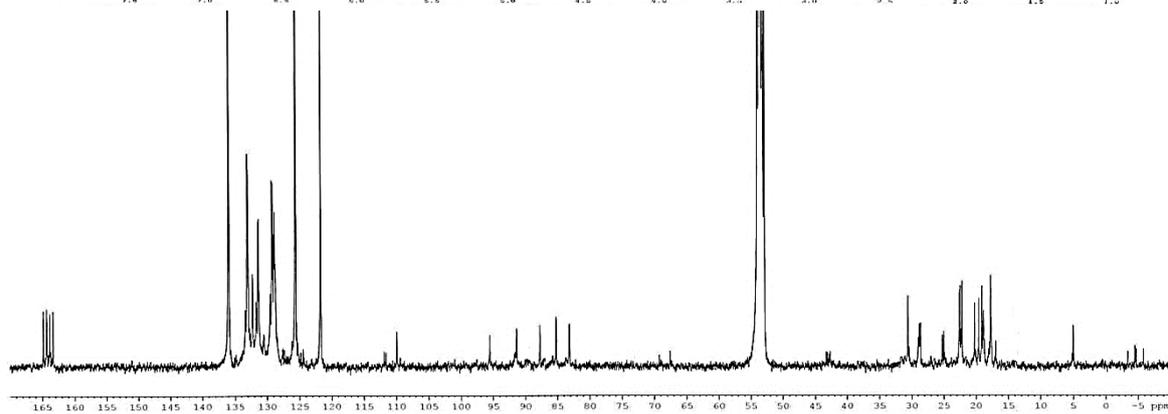
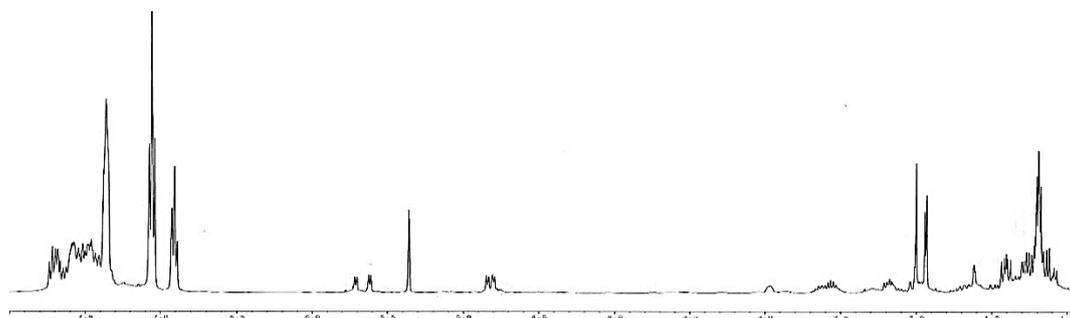
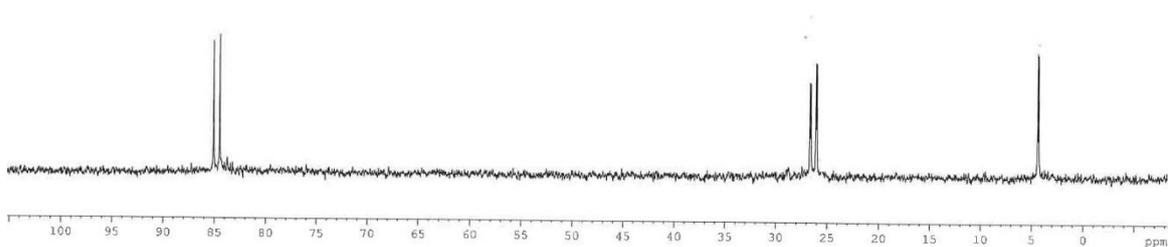
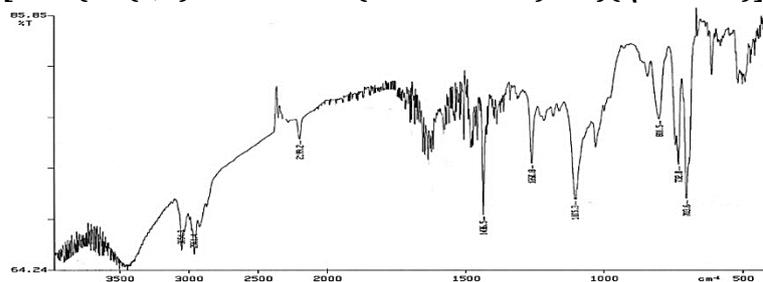
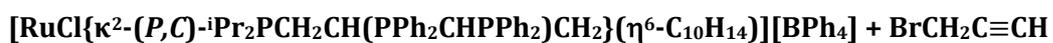
Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3.20**.

Producto de reacción



Espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo **3.25**.

Producto de reacción



Espectros de IR y de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3.26**.

