



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno

Synthesis of bimetallic ruthenium compounds with bridged indene ligands

LUIS MARIO SEGURA JIMÉNEZ

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2012

Síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno

Synthesis of bimetallic ruthenium compounds with bridged indene ligands

LUIS MARIO SEGURA JIMÉNEZ

Tesis de maestría presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias – Química

Director:

Ph.D. Ricardo Fierro Medina

Grupo de Investigación:

Compuestos Organometálicos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2012

*"La imaginación es más importante
Que el conocimiento."*

*"Si buscas resultados distintos,
No hagas siempre lo mismo."*

Albert Einstein

Agradecimientos

A DIOS.

A MI FAMILIA.

AL DIRECTOR RICARDO FIERRO MEDINA, por su constante acompañamiento, confianza, apoyo, motivación, Y su valioso aporte al trabajo.

A LA LINEA DE INVESTIGACIÓN DE COMPUESTO ORGANOMETALICOS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, por permitirme disfrutar del panorama de la química organometálica, por brindarme los recursos necesarios para terminar este trabajo y por su excelente laboratorio de síntesis.

AL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA, por su colaboración en la prestación de sus servicios DE ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Resumen

Se realizó la síntesis y caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN: ^1H y ^{31}P) de compuestos bimetalicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno: $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{CH}_2(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (9), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_2\text{H}_4(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (10), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_3\text{H}_6(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (11), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_4\text{H}_8(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (12). Los derivados organometálicos obtenidos se sintetizaron a partir de la reacción de los ligantes 1,1-bis-(3-indenil)metano (3), 1,2-bis-(3-indenil)etano (4), 1,3-bis-(3-indenil)propano (5), 1,4-bis-(3-indenil)butano (6), con *n*-BuLi en THF, y su posterior reacción con $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$. Los ligantes sintetizados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas. Estos fueron obtenidos a partir de la reacción entre indenil-sodio y el dihaluro correspondiente: 1,1-diyodometano, 1,2-dibromoetano, 1,3-dibromopropano y 1,4-dibromobutano. La **“Síntesis de compuestos bimetalicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno”**, pretende implementar a futuro la posible aplicación como catalizadores en reacciones de polimerización por radicales libres, como un aporte a la síntesis y al conocimiento de los compuestos organometálicos.

Palabras clave: 1) Bimetalicos, 2) Rutenio, 3) Indeno, 4) Compuestos organometálicos, 5) Ligantes puente.

Abstract

The synthesis and characterization Nuclear Magnetic Resonance were realized (NMR: ^1H and ^{31}P) Bimetallic ruthenium compounds with binders bridged indene derivatives: $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{CH}_2(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (9), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_2\text{H}_4(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (10), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_3\text{H}_6(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (11), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_4\text{H}_8(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (12). The Organometallic derivatives obtained were synthesized from the binders reaction 1,1-bis-(3-indenyl) methane (3), 1,2-bis-(3-indenyl) ethane (4), 1,3 - bis-(3-indenyl) propane (5), 1,4-bis-(3-indenyl) butane (6), with n-BuLi in THF and subsequent reaction with $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$. The binders synthesized were characterized by spectroscopic techniques. These were obtained from the reaction between sodium and indenyl corresponding dihalide: 1,1-diiodomethane, 1,2-dibromoethane, 1,3-dibromobutane and 1,4-dibromoproano. The "**Synthesis of bimetallic ruthenium compounds with bridged indene ligands**" pretend to implement a near future application like catalysts in reactions of free radical polymerization, as a contribution to the knowledge of synthesis and organometallic compounds.

Keywords: 1) Bimetallic, 2) ruthenium, 3) indene, 4) Organometallic Compounds.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XIV
Introducción	17
1. Capítulo 1. El problema, hipótesis y objetivos.....	19
1.1 Justificación	19
1.2 Formulación del problema	21
1.3 Hipótesis.....	21
1.4 Objetivos.....	22
1.4.1 Objetivo general.....	22
1.4.2 Objetivos específicos	22
2. Capítulo 2. Marco referencial.....	23
2.1 Generalidades	23
2.2 Derivados de Ciclopentadieno e Indeno	23
2.3 Compuestos Bimetálicos	24
2.4 Efectos cooperativos y comunicación electrónica	29
2.5 Ligantes Puenteados en Compuestos Bimetálicos	31
2.6 Compuestos de indenil-rutenio	33
2.7 Perspectivas sobre la aplicación de Compuestos de Indenil-rutenio en reacciones de polimerización.	34
3. Capítulo 3. Metodología.....	37
3.1 Síntesis de 1,1-bis-(3-indenil)metano (4)	37
3.2 Síntesis de 1,2-bis-(3-indenil)etano (5)	38
3.3 Síntesis de 1,3-bis-(3-indenil)propano (6)	38
3.4 Síntesis de 1,4-bis-(3-indenil)butano (7)	39
3.5 Síntesis de Dicloro tris (trifenilfosfina) rutenio (II) Ru (PPh ₃) ₃ Cl ₂ (8).....	39
3.6 Síntesis de [Ru ₂ Cl ₂ (PPh ₃) ₄ {CH ₂ (1- η ⁵ -C ₉ H ₆) ₂ }] (9)	40
3.7 Síntesis [Ru ₂ Cl ₂ (PPh ₃) ₄ {C ₂ H ₄ (1- η ⁵ -C ₉ H ₆) ₂ }] (10).....	40
3.8 Síntesis de [Ru ₂ Cl ₂ (PPh ₃) ₄ {C ₃ H ₆ (1- η ⁵ -C ₉ H ₆) ₂ }] (11)	41
3.9 Síntesis de [Ru ₂ Cl ₂ (PPh ₃) ₄ {C ₄ H ₈ (1- η ⁵ -C ₉ H ₆) ₂ }] (12).....	41
4. Capítulo 4. Discusión de resultados.....	43
4.1 Síntesis de ligantes puenteados derivados de indeno con aplicación en química organometálica	43
4.1.1 Síntesis 1,1-bis-(3-indenil)metano (4).....	45

4.1.2	Síntesis 1,2-bis-(3-indenil)etano (5)	49
4.1.3	Síntesis 1,3-bis-(3-indenil)propano (6)	53
4.1.4	Síntesis 1,4-bis-(3-indenil)butano (7)	57
4.2	Síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno.....	63
4.2.1	Reacción de 1,1-bis-(3-indenil)metano con dos equivalentes de Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂ (8). Síntesis del compuesto organometálico (9)	65
4.2.2	Reacción de 1,2-bis-(3-indenil)etano con dos equivalentes de Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂ (8). Síntesis del compuesto organometálico (10)	69
4.2.3	Reacción de 1,3-bis-(3-indenil)propano con dos equivalentes de Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂ (8). Síntesis del compuesto organometálico (11)	73
4.2.4	Reacción de 1,4-bis-(3-indenil)butano con dos equivalentes de Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂ (8). Síntesis del compuesto organometálico (12)	76
5.	Conclusiones y recomendaciones	83
5.1	Conclusiones.....	83
5.2	Recomendaciones.....	84
A.	Anexo: Identificación de ligantes y compuestos organometálicos	85
A.	Espectro ¹H RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano.....	85
B.	Espectro ¹³C RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano.....	85
C.	Espectro masas de 1,1-bis-(3-indenil)metano.....	86
D.	Espectro ¹H RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano.....	87
E.	Espectro ¹³C RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano.....	87
F.	Espectro masas de 1,2-bis-(3-indenil)etano.....	88
G.	Espectro ¹H RMN 1,3-bis-(3-indenil)propano	89
H.	Espectro ¹³C RMN 1,3-bis-(3-indenil)propano	89
I.	Espectro masas de 1,3-bis-(3-indenil)propano	90
J.	Espectro ¹H RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano.....	91
K.	Espectro ¹³C RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano	91
L.	Espectro masas de 1,4-bis-(3-indenil)butano	92
M.	Espectro ¹H RMN del producto organometálico 9	93
N.	Espectro ³¹P RMN del producto organometálico 9	93
O.	Espectro ¹H RMN del producto organometálico 10	94
P.	Espectro ³¹P RMN del producto organometálico 10	94
Q.	Espectro ¹H RMN del producto organometálico 11	95
R.	Espectro ³¹P RMN del producto organometálico 11	95

S. Espectro ^1H RMN del producto organometálico 12	96
T. Espectro Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 12	96
Bibliografía	97

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1: Ciclopentadieno	24
Figura 2-2: Indeno.....	24
Figura 2-3: Fulvaleno	25
Figura 2-4: Ligantes tipo fulvaleno coordinado con dos metales	25
Figura 2-5: Efecto de comunicación electrónica.....	26
Figura 2-6: Estructura de compuestos bimetálicos derivados de fulvaleno a. anti y b. syn	27
Figura 2-7: Compuestos organometálicos de Molibdenodibenzofulvaleno	28
Figura 2-8: Dibenzofulvalenos.....	28
Figura 2-9: Reactividad de complejos de indenilo	28
Figura 2-10: Sistemas Cp vinculados a) fulvaleno b-d) puente de carbono en anillos no fusionados e-f) sistemas con heteroátomos puente g-h) ligando anillo fusionado	30
Figura 2-11: Ligante 2,2-bis-(1-indenil)propano.....	31
Figura 2-12: Sistemas dinucleares tipo ciclopentadienilo	32
Figura 2-13: Metaloceno derivado de bis-(indenil)-Etano	32
Figura 2-14: Complejos de rutenio tipo mitad-sándwich	33
Figura 2-15: Reacción redox de electrones del metal de transición.....	35
Figura 4-1: Reacciones de síntesis de ligantes puenteados derivados de indeno.	44
Figura 4-2: Síntesis de Ligantes 4, 5, 6 y 7	44
Figura 4-3: Complejo dicloruro de metilen-bis-(1-indenil)hafnio.....	45
Figura 4-4: Estructuras isomericas del ligante bis-(indenil)metano.....	46
Figura 4-5: Espectro ^1H RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano (anexo A)	47
Figura 4-6: Espectro ^{13}C RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano (anexo B)	48
Figura 4-7: Espectro masas de 1,1-bis-(3-indenil)metano (anexo C).....	49
Figura 4-8: Estructuras isomericas del ligante bis-(indenil)etano.....	50
Figura 4-9: Espectro ^1H RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano (anexo D)	51
Figura 4-10: Espectro ^{13}C RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano (anexo E)	52
Figura 4-11: Espectro masas de 1,2-bis-(3-indenil)etano (anexo F)	53
Figura 4-12: Complejo dicloruro de propilen-bis-(1-indenil)titanio.....	54
Figura 4-13: Estructuras isomericas del ligante 1,3-bis-(indenil)propano.....	54
Figura 4-14: Espectro ^1H RMN 1,3-bis-(3-indenil)propano (anexo G).....	55
Figura 4-15: Espectro ^{13}C RMN 1,3-bis(3-indenil)propano (anexo H).....	56
Figura 4-16: Espectro masas de 1,3-bis-(3-indenil)propano (anexo I)	57
Figura 4-17: Estructuras isomericas del ligante 1.4-bis-(indenil)butano.....	58
Figura 4-18: Espectro ^1H RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano (anexo J)	59

Figura 4-19: Espectro ^{13}C RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano (anexo K)	60
Figura 4-20: Espectro masas de 1,4-bis-(3-indenil)butano (anexo L).....	61
Figura 4-21: Isómeros 3. Ligantes puenteados derivados de indeno 4, 5, 6 y 7	62
Figura 4-22: Ruta de síntesis de derivados bimetálicos de rutenio	64
Figura 4-23: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ^1H RMN del derivado bimetálico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{CH}_2(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (9).....	66
Figura 4-24: Ampliación de la región de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas en el espectro ^1H RMN del producto Organometálico 9.....	67
Figura 4-25: Espectro ^1H RMN del producto organometálico 9. (anexo M).....	68
Figura 4-26: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 9. (anexo N)	69
Figura 4-27: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ^1H RMN del derivado bimetálico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_2\text{H}_4(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (10).....	70
Figura 4-28: Ampliación de la región de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas en el espectro ^1H RMN del producto Organometálico 10.....	71
Figura 4-29: Espectro ^1H RMN del producto organometálico 10. (anexo O)	72
Figura 4-30: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 10 (anexo P).	73
Figura 4-31: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ^1H RMN del derivado bimetálico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_3\text{H}_6(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (11).....	74
Figura 4-32: Espectro ^1H RMN del producto organometálico 11 (anexo Q).	75
Figura 4-33: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 11 (anexo R).	76
Figura 4-34: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ^1H RMN del derivado bimetálico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_4\text{H}_8(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (12).....	77
Figura 4-35: Ampliación de la región de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas en el espectro ^1H RMN del producto Organometálico 12.....	78
Figura 4-36: Espectro ^1H RMN del producto organometálico 12 (anexo S).....	79
Figura 4-37: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 12 (anexo T).....	80

Introducción

La síntesis de compuestos organometálicos ha tenido acogida desde el punto de vista industrial y tecnológico en el mundo [1]. La importancia de este tipo de compuestos radica en que promueven reacciones de interés a nivel industrial como la polimerización de α -olefinas [2], y se han convertido en la base del desarrollo de plásticos de alta tecnología, entre los que se encuentra el poliestireno sindiotáctico [3].

El interés de los compuestos bimetalicos en la química organometálica, se debe a su comportamiento químico en catálisis y reactividad química, que puede diferir significativamente de los compuestos mononucleares. Un comportamiento común es que los dos centros metálicos muestran una interacción cooperativa que provoca un significativo aumento en la velocidad de reacción y conduce a transformaciones que no se producen cuando están implícitas especies monometálicas. Los compuestos bimetalicos marcan una gran diferencia, ya que exhiben un incremento en la capacidad de enlazar ligantes, incluyendo la habilidad de formar intermediarios puenteados. Dependiendo del metal, como en el caso del Rodio, se presenta un amplio rango de estados de oxidación como el resultado de las interacciones estabilizantes metal-metal [4].

Teniendo en cuenta la importancia que puede llegar a tener los sistemas bimetalicos, este trabajo se considera de gran interés en aras de aprovechar el potencial que representa el estudio de ligantes con alta densidad electrónica derivados de indeno y explorar la posibilidad de obtener sistemas organometálicos que puedan ser interesantes por su factible actividad catalítica. Los complejos de indenil-rutenio son emergentes, y han sido investigados en reacciones de ciclopropanación de olefinas [5], reacciones de cicloadición [6,7], reacciones de hidratación (nitrilos a amidas, alquinos y alcoholes a aldehídos) [8], dimerización de alquinos terminales [9] y polimerización por radicales libres [10].

En ese sentido el proyecto “**SINTESIS DE COMPUESTOS BIMETALICOS DE RUTENIO CON LIGANTES PUENTEADOS DERIVADOS DE INDENO**”, pretende implementar la síntesis de ligantes puenteados derivados de indeno, la obtención de compuestos bimetálicos de rutenio y a futuro la posible aplicación como catalizadores en reacciones de polimerización por radicales libres, como un aporte a la síntesis y al conocimiento de los compuestos organometálicos.

1. Capítulo 1. El problema, hipótesis y objetivos

1.1 Justificación

En las últimas décadas, la catálisis en la que intervienen metales de transición, ha jugado un papel importante en el control preciso de la polimerización por radicales libres [11]. Cuando se combinan con los iniciadores adecuados, como los halogenuros de alquilo (RX; X: Cl, Br, I), y con la estabilización de los radicales sustituyentes, una variedad de metales de transición de los grupos 7, 8, 9 y 10 pueden generar catalizadores que intervienen en reacciones de polimerización por radicales libres de estireno, acrilatos y metacrilatos, para producir polímeros con estructuras bien definidas y con control de sus pesos moleculares [10^a].

En la última década, las innovaciones en tecnología se han incrementado cada vez más en compuestos avanzados para diseñar diferentes materiales [12]. Por ejemplo, los polímeros de alto peso molecular se han utilizado en algunos componentes o en partes de máquinas en ingeniería química, ingeniería textil, en medios de transporte, procesamiento de alimentos y en la industria de fabricación de papel, debido a su excelente resistencia a la corrosión química, la función repelente al agua, resistencia a la adherencia y a la auto-lubricación [13]. Dada la importancia de estos materiales, se debe seguir profundizando en la obtención de polímeros con alto peso molecular.

En la química organometálica están incluidos los compuestos mononucleares como los dinucleares, y es evidente su importancia en catálisis. Por esta razón, se hace necesaria la búsqueda de nuevos y mejores catalizadores debido al gran potencial que pueden llegar a tener los sistemas bimetálicos en el desarrollo de la química organometálica [14].

El diseño de ligantes para generar sistemas bimetálicos ha sido desarrollado con el objetivo de encontrar patrones de reactividad diferentes a los observados en los

complejos monometálicos análogos [14]. En este sentido, es poco conocido el efecto cooperativo entre los átomos de los metales en compuestos dinucleares, que inducen a modificaciones importantes en la polimerización con respecto a sistemas mononucleares [15]-[16]. La serie que se plantea en el presente trabajo con dos metales y diferentes espaciadores no ha sido estudiada, por esta razón se hace significativo trabajar en este tipo de sistemas como aporte al conocimiento científico.

Se considera importante a nivel de conocimiento de la química orgánica y organometálica, seguir profundizando en el conocimiento de los sistemas dinucleares para llegar a establecer lo relevante de este tipo de sistemas, y así poder entender el efecto de dos metales en proximidad con puentes de 1, 2, 3 y 4 átomos de carbono, como posibles catalizadores en reacciones de polimerización por radicales libres.

1.2 Formulación del problema

¿Es posible sintetizar COMPUESTOS BIMETALICOS DE RUTENIO CON LIGANTES PUENTEADOS DERIVADOS DE INDENO?

1.3 Hipótesis

Es posible la SINTESIS DE COMPUESTOS BIMETALICOS DE RUTENIO CON LIGANTES PUENTEADOS DERIVADOS DE INDENO, que aporta al conocimiento científico como posibles catalizadores en reacciones de polimerización catalizadas por metales.

Se espera que los Ligantes puenteados derivados de indeno tengan una notable reactividad catalítica debido a su alta densidad electrónica. La cercanía de los centros metálicos tiene influencia en las características electrónicas y de reactividad en reacciones de polimerización por radicales, por esta razón se considera que entre más cerca estén los centros metálicos habrá mayor reactividad catalítica. Se espera que al tener dos centros metálicos se generen polímeros con alto peso molecular.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Aportar al conocimiento y a la síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con Ligantes puenteados derivados de indeno.

1.4.2 Objetivos específicos

- Realizar la síntesis y caracterización de los ligantes puenteados derivados de indeno. *1,1-bis-(3-indenil)metano, 1,2-bis-(3-indenil)etano, 1,3-bis-(3-indenil)propano, 1,4-bis-(3-indenil)butano.*
- Evaluar la síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con los Ligantes puenteados derivados de indeno obtenidos en el punto anterior.
- Caracterizar los productos bimetálicos obtenidos por técnicas espectroscópicas.

2. Capítulo 2. Marco referencial

2.1 Generalidades

En la actualidad se presta gran atención al estudio de la comunicación electrónica en los complejos bimetálicos [17], que conducen a reacciones químicas [18] que han exhibido mejoras con respecto a las especies monometálicas. Además, con dos metales en estrecha proximidad se pueden obtener propiedades físicas únicas, tales como luminiscencia, fluorescencia, actividad óptica no lineal, propiedades redox, etc. [19].

Lamentablemente, dentro del conjunto de homo- y heterobimetálicos, solo unos pocos ejemplos de pares de compuestos isómericos han sido investigados y caracterizados, dando información sobre la interacción electrónica entre metales [20]. Los efectos concertados debido a la proximidad de los dos metales ofrecen una interacción cooperativa que implica el aumento significativo en las reacciones que conducen a transformaciones, que no se producen cuando se trata de una especie mononuclear [21].

2.2 Derivados de Ciclopentadieno e Indeno

En los compuestos organometálicos se presenta una gama amplia de estados de oxidación como resultado de la estabilización de la interacción metal – metal, por esta razón se ha orientado mucho del trabajo de investigación en complejos con ligantes ciclopentadienilo coordinados (Figura 2-1), ya que el ciclopentadienilo es un ligante que puede unirse a un gran número de metales. [22].

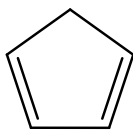


Figura 2-1: Ciclopentadieno

Una variación encaminada a la optimización de la actividad y características de catalizadores organometálicos fue la sustitución del anillo de ciclopentadieno (Cp) por grupos alquilo, arilo [23] o con el uso de otros ligantes más ricos electrónicamente como el indeno (Figura 2-2) [24, 25]. Los complejos de indeno de estructura $[(\eta^5\text{-Ind})\text{ML}_n]$ presentan mayor reactividad que sus análogos de ciclopentadieno en reacciones de sustitución, dicho aumento de efectividad puede ser atribuido al efecto del anillo de indeno que sufre rearomatización del anillo de seis miembros en el estado de transición [26, 27-28].

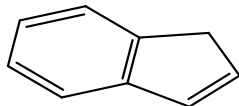
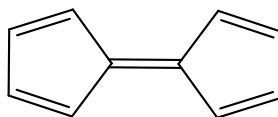


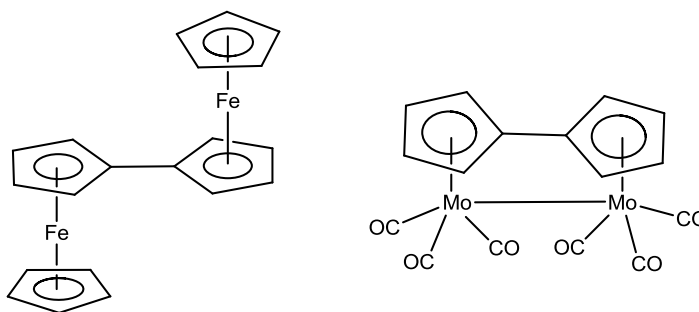
Figura 2-2: Indeno

2.3 Compuestos Bimetálicos

El ligante fulvaleno (Figura 2-3) es el principal antecedente de este tipo de compuestos, su nombre fue usado por primera vez en 1949 y fue diseñado como una molécula formada por dos fragmentos ciclopentadienilos exocíclicos unidos a través de un doble enlace. Su característica primordial radica en que realiza la donación de electrones como ligante a orbitales vacíos del metal, además tiende a formar complejos con distancias cortas entre los dos metales, que pueden incluso presentar interacciones M-M encontrándose éstos en estrecha proximidad haciendo posibles efectos de cooperación capaces de mejorar o modificar la reactividad química [29, 30].

**Figura 2-3: Fulvaleno**

El sistema de fulvaleno ocupa una posición especial basada en la conexión directa de dos anillos y la premisa de muchos complejos bimetálicos [31]. Con estos compuestos se podría medir la comunicación electrónica entre los centros metálicos a través de los fragmentos de los ligantes, incluso en la ausencia de un enlace directo metal – metal (Figura 2- 4) [32].

**Figura 2-4: Ligantes tipo fulvaleno coordinado con dos metales**

Dado que uno de los objetivos con esta clase de complejos es lograr un incremento en la reactividad, lo que conduce a transformaciones sintéticas interesantes, es importante que la especie polinuclear sea estable y para ello se deben evitar las reacciones de fragmentación. Algunos reportes sobre los ligantes bidentados con puentes Metal-Metal, en los que se han observado reacciones de fragmentación, indican que este fenómeno indeseado es el resultado del débil enlace metal-ligante [33].

En sistemas con átomos metálicos próximos como en un compuesto bimetálico, se exhiben propiedades únicas. Se sabe que los complejos metálicos monociclopentadienilo se encuentran entre los compuestos más estudiados para metales de transición. En

busca de diferentes propiedades físicas y químicas se ha modificado su estabilidad, solubilidad y reactividad al reemplazar los ligantes [34]. También, los derivados de biciclo-pentadienilo, indanilo [35, 36] e indaceno [37, 38] han sido estudiados para investigar efectos de comunicación electrónica e interacciones magnéticas entre los centros metálicos (Figura 2-5).

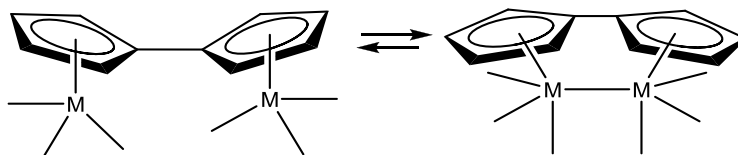


Figura 2-5: Efecto de comunicación electrónica

La cooperatividad metal-metal puede mantenerse a través de la proximidad y la presencia del sistema π del ligante [39]. La fuerte unión con el grupo ciclopentadienilo contribuye a la estabilidad termodinámica de los compuestos, y un sistema totalmente conjugado puede permitir una buena transferencia de electrones a través de los núcleos metálicos [40-41]. Además, la proximidad entre metales y su rigidez molecular permiten la interacción cooperativa y transferencia electrónica [42-43].

Se debe tener en cuenta que las especies polinucleares sirven como medio de estudio para la activación de sustratos orgánicos y la interacción de moléculas orgánicas con superficies metálicas, entre otros. La estrecha proximidad permite efectos cooperativos, este hecho da lugar a reacciones tanto en síntesis como en catálisis [44, 45].

El fulvaleno es un sistema flexible con respecto a la libre rotación de los anillos alrededor del enlace carbono-carbono; esta flexibilidad hace posible dos conformaciones: *syn* y *anti*. La conformación preferida depende principalmente de los factores estéricos y del intercambio electrónico. La conformación *syn* sitúa dos metales cerca uno del otro al mismo lado del ligante, especialmente adecuado para estudiar el efecto cooperativo;

mientras que en la configuración anti, los complejos dinucleares presentan reactividad análoga a los complejos mononucleares y en cada fracción, el metal se encuentra en posiciones opuestas (Figura 2-6). El Fulvaleno exhibe propiedades únicas respecto al correspondiente derivado monometálico debido a que el sistema conjugado permite una eficiente transferencia electrónica intramolecular entre los centros metálicos, independientemente de si existe o no un enlace Metal-Metal y si los átomos metálicos están en geometría syn o anti [46].

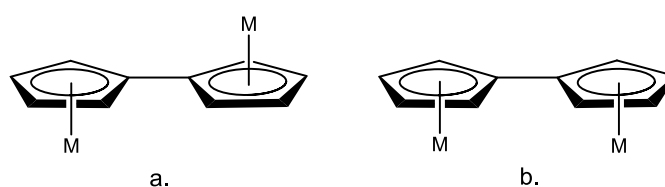


Figura 2-6: Estructura de compuestos bimetalícos derivados de fulvaleno a. anti y b. syn

Se ha reportado que los complejos de conformación syn son muy sensibles a la oxidación en presencia de aire, trazas de oxígeno y agua; mientras que la conformación anti es más estable, por ello la caracterización de los compuestos syn es más difícil. En la conformación syn el grado de libertad de rotación está limitado por el nuevo puente auxiliar Metal-Metal, en contraste con la conformación anti que hace al sistema bimetalíco indistinguible de su análogo mononuclear [47-48].

El sistema Fulvaleno (biciclopentadienilo) ha presentado algunas desventajas, por ejemplo el η^5 -Cp muchas veces deja al margen ligantes adicionales y tiende a desfavorecer reacciones asociativas que requieren reducción de la hapticidad. Por ello, compuestos organometálicos de indeno muestran mayor reactividad por efecto indenilo en reacciones de sustitución [49]. En un esfuerzo para mejorar la reactividad con los complejos bimetalícos de Fulvaleno se realizaron complejos con metales de transición del grupo VI con el ligante dibenzofulvaleno (Figura 2-7) [50].

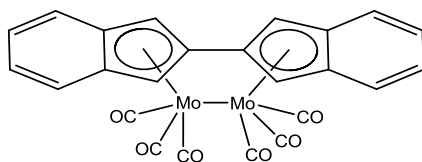


Figura 2-7: Compuestos organometálicos de Molibdenodibenzofulvaleno

Cuando el fulvaleno se encuentra sustituido en algunas de sus caras por grupos benzo (dibenzofulvalenos, Figura 2-8) presenta una mejora en la reactividad para los sistemas bimetalicos, debido al efecto indenilo.

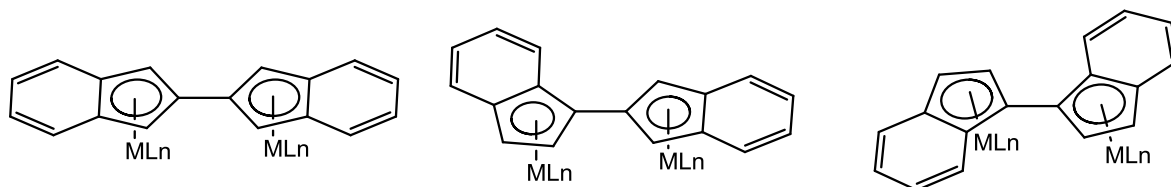


Figura 2-8: Dibenzofulvalenos

La cinética de la unión η^5 -Ciclopentadienilo conduce a una menor actividad catalítica en comparación con la unión η^5 -indenilo en compuestos organometálicos. Estos compuestos exhiben una mayor reactividad en las reacciones de sustitución de ligantes. Basolo y colaboradores lo llamaron el “efecto indenilo”, el cual es atribuido a la facilidad de cambiar de una estructura nominal η^5 de 18 e^- a una estructura nominal η^3 de 16 e^- asistido por la restauración de la aromaticidad en el anillo bencénico (Figura 2-9) [51]. En algunos casos, los complejos η^3 – indenilo se han logrado aislar y caracterizar como compuestos estables [52].

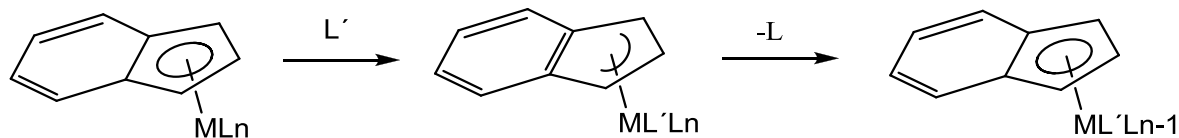


Figura 2-9: Reactividad de complejos de indenilo

2.4 Efectos cooperativos y comunicación electrónica

Los fenómenos asociados a la interacción de dos o más centros metálicos, se han estudiado principalmente en complejos homobimetálicos y se ha concluido que los ligandos controlan y ajustan la reactividad del metal [53]. La presencia de dos átomos metálicos en la misma molécula afecta tanto sus propiedades como la reactividad de la misma, resultado de la modificación significativa de las propiedades individuales o en el desarrollo de nuevas características que no se producen en compuestos monometálicos [54-55]. Se ha prestado considerable atención en las dos últimas décadas al estudio de los complejos en los que dos metales están unidos por un puente hidrocarbonado. Algunos complejos homobimetálicos han servido de referencia para análogos heterobimetálicos; esto se debe a que hace falta desarrollar métodos de síntesis con el fin de facilitar la síntesis de nuevos complejos heterobinucleares [56-57]. En los complejos que cuentan con dos centros metálicos, los efectos cooperativos y la posibilidad de sincronizar las propiedades de un centro metálico M1 por interacción sobre el estado de oxidación del segundo metal coordinado M2 depende de la fuerza de interacción electrónica entre los dos metales, que es modulada por la capacidad del ligando puente conjugado para mediar la transferencia de electrones a través de sí mismo [58]. La eficiencia de la comunicación electrónica intramolecular depende del acoplamiento entre los extremos, naturaleza de los metales, estado de oxidación, estructura del ligando puente, además esta decae con el aumento de la distancia entre los extremos, lo que limita la longitud de la cadena de carbono. También ha sido reportado que la presencia de un metal diferente puede interrumpir la comunicación electrónica. Muchos complejos se han estudiado a nivel teórico, pero su reactividad y propiedades físicas no, este campo ha sido catalogado como una "Mina de Oro" por algunos autores [59].

En los complejos binucleares se debe evitar la fragmentación que conlleva a la formación de complejos mononucleares, la cual se ha visto con frecuencia, aparentemente por una débil asociación metal-ligando [60]. La inhibición de la fragmentación se mantiene gracias

a la proximidad relativa y a la posible colaboración de los sistemas π presentes en los enlaces del ligante [61]. El ciclopentadienilo mantiene casi de manera invariable la hapticidad η^5 como resultado de una fuerte coordinación, este hecho limita el espacio para ligantes auxiliares desfavoreciendo así reacciones asociativas, por ello se plantea mayor reactividad para el ligante dibenzofulvaleno que para el fulvaleno [62]. El derivado Cp* es una valiosa alternativa para el ciclopentadieno por combinación excepcional entre estabilidad y reactividad inducida por la permetilación [63]. En el caso del Indenilo* o el heptametilindenilo, se observa un aumento de la estabilidad de los catalizadores por el efecto indenilo [64, 65].

Los árenos fusionados (Figura 2-10) presentan excelente deslocalización electrónica, su potencial aplicación se inhibe por las dificultades de síntesis, además de los bajos rendimientos. Este hecho exige la necesidad de descubrir nuevas rutas sintéticas [66, 67].

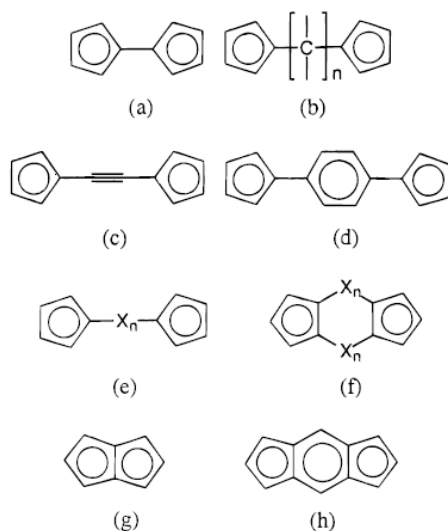


Figura 2-10: Sistemas Cp vinculados a) fulvaleno b-d) puente de carbono en anillos no fusionados e-f) sistemas con heteroátomos puente g-h) ligando anillo fusionado

Respecto a los derivados policíclicos, el más utilizado en síntesis de complejos bimetálicos es el naftaleno. La escasez de ejemplos de complejos homo y heterobinucleares por dificultad de síntesis, evidencia que sistemas en que dos anillos aromáticos se fusionan no se han explorado ampliamente, y aún se referencian esfuerzos iniciales por ampliar el número de ligantes [68], este hecho dificulta el estudio de compuestos organometálicos que contienen en su estructura más de un centro metálico.

2.5 Ligantes Puenteados en Compuestos Bimetálicos

Los compuestos bimetálicos han tomado fuerza debido a la idea de los efectos concertados que dos metales próximos pueden tener, y que serían útiles en síntesis y en catálisis. La presencia de dos sistemas π fusionados, permite que los biciclos aromáticos puedan actuar como homoligantes y complejos heterobinucleares [69-70], sin embargo, estos ejemplos de coordinación son relativamente raros. Existen estructuras reportadas con Rutenio y Cobalto, lo cual indica que es posible sintetizar complejos areno-metal (areno: benceno, tolueno, isopropilbenceno, o- m- p xileno) no coordinados con el anillo como ligantes, obteniendo así productos con mayor nuclearidad, metálicos y mixtos como es el caso de la funcionalización del ligante 2,2'-Bis-(1-indenil)propano (Figura 2-11) [71, 72].

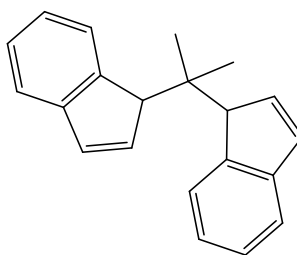


Figura 2-11: Ligante 2,2-bis-(1-indenil)propano

Los sistemas dinucleares que contienen dos unidades Cp conectadas se consideran como ligantes puenteados atractivos. Basado en esto se han diseñados Cp's conectados por metilenos, y otros fragmentos alquílicos y de silicio (Figura 2-12). Estos diferentes puentes que unen cadenas asimétricas de distintas longitudes, son compuestos bien conocidos denominados puente [73].

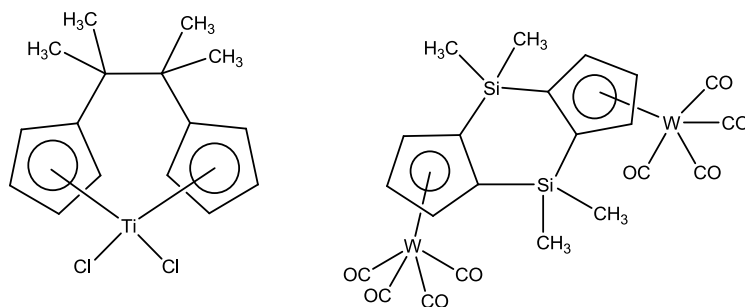
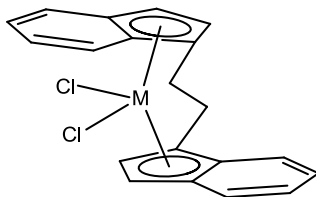


Figura 2-12: Sistemas dinucleares tipo ciclopentadienilo

Se han sintetizado una gran variedad de sistemas puenteados de bis-(indenil)-etano con sustitución en diferentes posiciones [74]. Dicho interés se ha generado gracias a que se ha observado que estos Ligantes son capaces de tener una reactividad catalítica [75]. Especialmente, los *ansa*-metallocenos quirales puenteados [76], que contienen metales de transición del grupo (IV) (Figura 2-13). Estos compuestos han despertado atención dada su amplia aplicación como catalizadores en la polimerización de alfa olefinas [77], y en la gran variedad de transformaciones sintéticas que abarcan, tales como reacciones de epoxidación e hidrogenación [78],



M=Ti, Zr

Figura 2-13: Metalloceno derivado de bis-(indenil)-Etano

2.6 Compuestos de indenil-rutenio

Los estudios catalíticos en los cuales participan los complejos de indenil-rutenio solo son emergentes, pero ya algunos sistemas han sido investigados en reacciones de ciclopropanación de olefinas [6], reacciones de cicloadición [5,7], reacciones de hidratación (nitrilos a amidas, alquinos y alcoholes a aldehídos) [8], dimerización de alquinos terminales [9] y polimerización por radicales [10]. La mayoría de los estudios realizados con catalizadores de indenil-rutenio se basan en estructuras $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{L})_2]$ (donde L es una fosfina monodentada), y $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{COD})]$.

El rutenio puede asumir una amplia gama de estados de oxidación (-2 a +8), y sus complejos han sido empleados para diversas reacciones catalíticas debido a que los estados de oxidación cambian de manera eficiente y reversible [79, 80]. Entre los numerosos sistemas catalíticos desarrollados para la polimerización vía radicalaria, los complejos de rutenio desempeñan un papel importante [81, 82, 83].

Sawamoto et, al. [79, 80] Descubrió que la polimerización por radicales es muy eficiente y relevantemente activa con complejos de rutenio tipo mitad-sándwich **1-3** (Figura 2-14) [83].

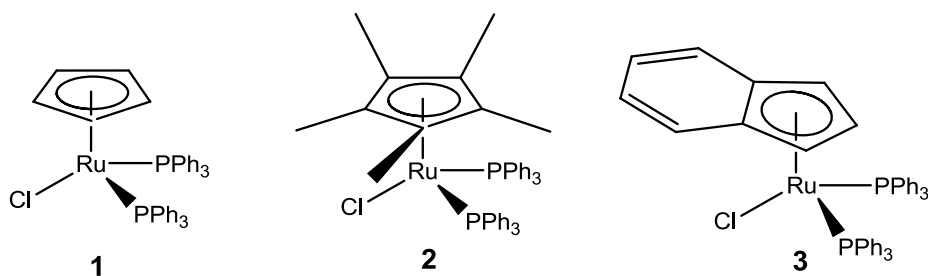


Figura 2-14: Complejos de rutenio tipo mitad-sándwich

Sawamoto et, al. Determinaron que el complejo indenilo **3** era mucho más activo que el correspondiente análogo ciclopentadienilo **1** y **2**, lo cual se debe probablemente a que el complejo de indenilo induce el deslizamiento del ligando indenilo [84]. La actividad catalítica también se correlaciona con el potencial redox entre estos complejos de rutenio tipo sándwich: Cuanto menor es el potencial redox del complejo, mayor es la actividad catalítica. Así que la clave para el control de estas reacciones de radicales se encuentran en el potencial redox de los ligandos de los complejos y la esfera alrededor del centro del metal que debe ser adecuado para la ruptura hemolítica eficaz y reversible de los enlaces carbono-halógeno [85].

Por esto motivos, la síntesis de ligandos puenteados de derivados de indeno es de interés debido a su gran potencial y a su ambiente electrónico, importante en la modulación de catalizadores organometálicos. Los compuestos bimetálicos de rutenio sintetizados resultan interesantes, debido a que en la literatura hay pocas referencias para su síntesis y los rendimientos son generalmente pobres [86]. Por lo que el presente proyecto propone una síntesis efectiva como aporte a la química organometálica y la posible aplicación en catálisis homogénea.

2.7 Perspectivas sobre la aplicación de Compuestos de Indenil-rutenio en reacciones de polimerización.

Sawamoto [81] y Matyjaszewski [87] probaron por primera vez dos sistemas diferentes de catalizadores de forma independiente en 1995 y desde entonces, un número de complejos de metales de transición han sido utilizados con éxito en la polimerización por radicales [88, 89].

La mayoría de estos sistemas se basa en un equilibrio dinámico entre los radicales activos de multiplicación y las especies latentes. Este equilibrio se establece a través de

la activación reversible de un enlace carbono-halógeno latente en un extremo de la estructura a través de una reacción redox de un electron del metal de transición (figura 2-15).

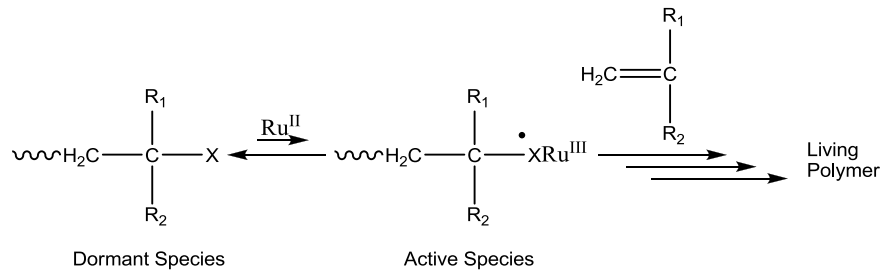


Figura 2-15: Reacción redox de electrones del metal de transición

Una de las ventajas potenciales de la polimerización por radicales mediada por metales es la selectividad ajustable y la actividad de los catalizadores. Cambiando sus ligantes de diferente estructura de los monómeros y el crecimiento de las especies [90].

3. Capítulo 3. Metodología.

Para todos los procedimientos se utilizaron las técnicas de manejo en atmósfera inerte y las técnicas Schlenk estándar [91]. Todos los solventes fueron destilados y secados de acuerdo con la literatura [92]. Los espectros de RMN se obtuvieron usando un equipo Bruker Avance AV-400 utilizando CDCl_3 como solvente y TMS como referencia interna. Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo HP 5973MSD (Agilent Technologies) con detector de ionización por impacto electrónico (EI) con un voltaje de fragmentación de 70eV.

3.1 Síntesis de 1,1-bis-(3-indenil)metano (4)

Se utilizó un procedimiento adaptado del publicado por Hendrill *et. al.* [93]. En un balón Schlenk provisto de agitación magnética se adicionó gota a gota 2 mL (17,0 mmol) de indeno sobre 15 mL de THF, que contenía 0.43 gramos (18,7 mmol) de sodio. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche y se adicionó gota a gota a la solución 0.70 mL (8,5 mmol) de diyodometano, disuelto en THF. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche. Se adicionó a la solución 5 mL de HCl 1M y 5 mL de diclorometano, se extrajo la fase orgánica con tres porciones de 20 mL de diclorometano. La fase orgánica se secó durante toda la noche con sulfato de sodio y se filtró en una columna de celite, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla obtenida (color marrón) se cristalizó en etanol absoluto. Se obtuvo 1.04 g (rendimiento del 70%) de un producto blanco cristalino con p.f. 62-64°C. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ (ppm): 7.43(d, 2H, H_c aromáticos), 7.36(d, 2H, H_f aromáticos), 7.30(t, 2H, H_d aromáticos), 7.25(t, 2H, H_e aromáticos), 6.57 (s, 2H, H_b), 3.55(s, 4H, H_a), 3.10 (s, 2H,

H_g). ¹³C-RMN (CDCl₃, 100.61 MHz): δ(ppm): 146.5, 143.5, 142.1 (C^{9/4/3}), 129.7, 126.1, 124.8, 123.8, 120.2 (C^{7/6/8/5/2}), 38.7, 30.6 (C^{1/10}). MS (EI): *m/z* 244 (M+).

3.2 Síntesis de 1,2-bis-(3-indenil)etano (5)

Se utilizó un procedimiento adaptado del publicado por Buchwald *et al.* [94]. En un balón Schlenk provisto de agitación magnética se adicionó gota a gota 2 mL (17,0 mmol) de indeno sobre 15 mL de THF, que contenía 0.43 gramos (18,7 mmol) de sodio. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl₂ / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche. Se adicionó gota a gota a la solución 0.73 mL (8,5 mmol) de 1,2-dibromoetano disuelto en THF, durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl₂ / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche. A continuación, se extrajo la fase orgánica con diclorometano. Se dejó la solución durante toda la noche con sulfato de sodio y se filtró en una columna de celite, se evaporó el solvente a presión reducida, la mezcla obtenida (color marrón) se cristalizó en etanol absoluto. Se obtuvo 1,14 g (rendimiento del 52%) de un producto blanco cristalino con p.f. 72-74°C. ¹H-RMN (CDCl₃, 400.13 MHz): δ(ppm): 7.45(d, 2H, H_c aromáticos), 7.38(d, 2H, H_f aromáticos), 7.30(t, 2H, H_d aromáticos), 7.20(t, 2H, H_e aromáticos), 6.28 (s, 2H, H_b), 3.33 (s, 4H, H_a), 2.94 (s, 4H, H_g). ¹³C-RMN (CDCl₃, 100.61 MHz): δ(ppm): 145.4, 144.4, 144.1 (C^{4/9/3}), 127.9, 126.0, 124.5, 123.7, 118.8 (C^{7/6/8/5/2}), 37.76, 26.31 (C^{1/10}). MS (EI): *m/z* 258 (M+).

3.3 Síntesis de 1,3-bis-(3-indenil)propano (6)

Se utilizó un procedimiento adaptado del publicado por Brintzinger *et al.* [95]. Se adicionó gota a gota 2 mL (17.0 mmol) de indeno sobre una solución que contenía 0.43 gramos (18.7 mmol) de sodio suspendido en THF. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl₂ / hielo. Se adicionó gota a gota a la solución, 0.86 mL (8,5 mmol) de 1,3-dibromopropano disuelto en THF, durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl₂ / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche. Se extrajo la fase orgánica con diclorometano. Se dejó la solución durante toda la noche con sulfato de sodio y se filtró en una columna de celite, se evaporó el solvente a presión reducida,

la mezcla obtenida (color marrón) se cristalizó en etanol absoluto. Se obtuvo 1,15 g (rendimiento del 50%) un producto de color blanco con p.f. 81-83 °C. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ (ppm): 7.46(d, 2H, Hc aromáticos), 7.40(d, 2H, Hf aromáticos), 7.34(t, 2H, Hd aromáticos), 7.25(t, 2H, He aromáticos), 6.23 (s, 2H, Hb), 3.32 (s, 4H, Ha), 2.69 (m, 4H, Hg), 2.15 (m, 2H, Hh). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ (ppm): 145.2, 144.1, 144.0 ($\text{C}^{4/9/3}$), 127.5, 125.7, 124.3, 123.4, 118.7 ($\text{C}^{7/6/8/5/2}$), 37.4, 27.4, 25.9 ($\text{C}^{1/10/11}$). MS (EI): m/z 272 (M+).

3.4 Síntesis de 1,4-bis-(3-indenil)butano (7)

Se adicionó gota a gota 2 mL (17,0 mmol) de indeno sobre una solución que contenía 0.40 gramos (18.6 mmol) de sodio suspendido en THF. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche. Se adicionó gota a gota a la solución 1.01 mL (8,5 mmol) de 1,4-dibromobutano, disuelto en THF, durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo. La reacción se dejó en agitación toda la noche. Se extrajo la fase orgánica con diclorometano. Se dejó la solución durante toda la noche con sulfato de sodio y se filtró en una columna de celite, se evaporó el solvente a presión reducida, la mezcla obtenida (color marrón), se cristalizó en etanol absoluto. Se obtuvo 1,72 g (rendimiento del 70%) de un producto de color blanco con p.f. 91-94°C. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ (ppm): 7.45(d, 2H, Hc aromáticos), 7.35(d, 2H, Hf aromáticos), 7.28 (t, 2H, Hd aromáticos), 7.19(t, 2H, He aromáticos), 6.19 (s, 2H, Hb), 3.31 (s, 4H, Ha), 2.60 (m, 4H, Hg), 1.81 (m, 4H, Hh). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ (ppm): 145.5, 144.5, 144.4 ($\text{C}^{4/9/3}$), 127.7, 125.9, 124.4, 123.7, 118.9 ($\text{C}^{7/6/8/5/2}$), 37.6, 27.9, 27.6 ($\text{C}^{1/10/11}$). MS (EI): m/z 286 (M+).

3.5 Síntesis de Dicloro tris (trifenilfosfina) rutenio (II) Ru (PPh_3)₃ Cl₂ (8)

Se utilizó un procedimiento adaptado del publicado por Wilkinson *et al.* [96], se tomaron 2 gramos (7,65 mmol) de tricloruro de rutenio hidratado y se disolvieron en 70 mL de metanol. La mezcla se colocó en reflujo por 5 minutos bajo atmósfera inerte. Luego de

enfriarse se adiciono 8 gramos de trifenilfosfina (30,52 mmol). La mezcla se coloco en reflujo por 3 horas, obteniéndose unos cristales negros brillantes, que luego se filtraron y se lavaron con éter etílico, obteniendo 5,01g (5,22 mmol) de producto, luego se secó al vacío. El producto de reacción es estable al aire en estado sólido, sensible en solución y moderadamente soluble en cloroformo caliente, acetona, benceno o acetato de etilo para dar una solución amarilla oscura. El rendimiento de la reacción fue del 65 %.

3.6 Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4 \{ \text{CH}_2(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2 \}]$ (9)

Se adicionó gota a gota 1.22 mL de *n*-BuLi (1.6 M en hexano, 2.0 mmol) sobre una solución que contenía 0.200 gramos (0.82 mmol) de 1,1-bis-(3-indenil)metano (**4**) disuelto en 15 mL de THF. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo a 0°C. La reacción se dejó en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. Se adicionó 1.57 g $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (1.63 mmol) a la solución. La reacción se dejó toda la noche en reflujo entre 60-65°C. Se evaporó el solvente a presión reducida. Luego el residuo se extrajo con diclorometano/éter de petróleo (1:1), y se filtró en una columna de alúmina. Se removió el solvente al vacío, se lavó el sólido con hexano y se obtuvo 0.51 g (rendimiento del 40%) de un sólido cristalino rojo intenso. $^1\text{HRMN}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ (ppm): 7.47(m, 2H, H_c aromáticos), 7.46(m, 2H, H_f aromáticos), 7.40 (m, 2H, H_e aromáticos), 7.38 (m, 2H, H_d aromáticos), 7.23 (m, 60 H, aromáticos PPh_3), 4.22 (t, 2H, H_b), 3.55 (m, 2H, H_a), 3.16 (s ancho, 2H, H_g). ^{31}P RMN (CDCl_3 , 161.98 MHz): 51.6 ppm.

3.7 Síntesis $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4 \{ \text{C}_2\text{H}_4(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2 \}]$ (10)

Se adicionó gota a gota 1.16 mL de *n*-BuLi (1.6 M en hexano, 1,85 mmol) sobre una solución que contenía 0.200 gramos (0.77 mmol) de 1,2-bis-(3-indenil)etano (**5**) disueltos en 15 ml de THF. Durante la adición el sistema se refrigero con un baño de CaCl_2 / hielo a 0°C. La reacción se dejó en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. Se adicionó 1.48 g $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (1.54 mmol), a la solución. La reacción se dejó toda la noche en reflujo entre 60-65°C. Se evaporo el solvente a presión reducida. Luego el residuo se extrajo con diclorometano/éter de petróleo (1:1), y se filtró en una columna de

alúmina. Se removió el solvente al vacío y se lavó el sólido con hexano y se obtuvo 0.61 g (rendimiento del 50%) de un sólido cristalino rojo intenso. $^1\text{HRMN}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ (ppm): 7.71(m, 2H, H_c aromáticos), 7.68 (m, 2H, H_f aromáticos), 7.57 (m, 2H, H_e aromáticos), 7.48 (m, 2H, H_d aromáticos), 7.36 (m, 60H, aromáticos PPh₃), 4.26 (t, 2H, H_b), 3.38 (m, 2H, H_a), 2.99 (s ancho, 4H, H_g). $^{31}\text{P RMN}$ (CDCl_3 , 161.98 MHz): 49.3 ppm.

3.8 Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4 \{\text{C}_3\text{H}_6(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (11)

Se adicionó gota a gota 1.10 mL de n-BuLi (1.6 M en hexano, 1.76 mmol) sobre una solución que contenía 0.200 gramos (0.73 mmol) de 1,3-bis-(3-indenil)propano (**6**) disueltos en 15 mL de THF. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo a 0°C. La reacción se dejó en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. Se adicionó 1.41 g $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (1.47 mmol), a la solución. La reacción se dejó toda la noche en reflujo entre 60-65°C. Se evaporó el solvente a presión reducida. Luego el residuo se extrajo con diclorometano/éter de petróleo (1:1), y se filtró en una columna de alúmina. Se removió el solvente al vacío, se lavó el sólido con hexano y se obtuvo 0.40 g (rendimiento del 35%) de un sólido cristalino rojo intenso obtuvo un sólido cristalino rojo intenso. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 400.13MHz): δ (ppm): 7.47- 7.28 (m, 68H aromáticos), 4.22 (t, 2H, H_b), 3.34 (m, 2H, H_a), 2.68 (m, 2H, H_g), 2.11 (m, 2H_h). $^{31}\text{P RMN}$ (CDCl_3 , 161.98MHz): 49.1 ppm.

3.9 Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4 \{\text{C}_4\text{H}_8(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (12)

Se adicionó gota a gota 1.00 mL de n-BuLi (1.6 M en hexano, 1.67 mmol) sobre una solución que contenía 0.200 gramos (0.69 mmol) de 1,4-bis-(3-indenil)butano (**7**) disueltos en 15 mL de THF. Durante la adición el sistema se refrigeró con un baño de CaCl_2 / hielo a 0°C. La reacción se dejó en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. Se adicionó 1.34 g $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (1.39 mmol), a la solución. La reacción se dejó toda la noche en reflujo entre 60-65 °C. Se evaporó el solvente a presión reducida. Luego el residuo se extrajo con diclorometano/éter de petróleo (1:1), y se filtró en una columna de alúmina. Se removió el solvente al vacío, se lavó el sólido con hexano y se

obtuvo 0,56 g (rendimiento del 50%) de un sólido cristalino rojo intenso. $^1\text{HRMN}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ (ppm): 7.70 (m, 2H, H_c aromáticos), 7.67 (m, 2H, H_f aromáticos), 7.55 (m, 2H, H_e aromáticos), 7.49 (m, 2H, H_d aromáticos), 7.35 (m, 30H, aromáticos PPh_3), 4.23 (t, 2H, H_b), 3.33 (m, 2H, H_a), 2.62 (m, 4H, H_g), 1.82 (s ancho, 4H, H_h). ^{31}P RMN (CDCl_3 , 161.98 MHz): 46.5 ppm.

4. Capítulo 4. Discusión de resultados

Es de gran interés el desarrollo de nuevos ligantes orgánicos con aplicación en sistemas organometálicos y catálisis homogénea, en donde se buscan mejores procesos y se aplica en reacciones que dan origen a innovaciones tecnológicas. En el presente proyecto se realizó la exploración de ligantes puenteados derivados de indeno con alta densidad electrónica y sus derivados organometálicos bimetálicos de rutenio. Se diseñó una ruta sintética para la obtención de los compuestos homobimetálicos de rutenio, buscando la coordinación de dos centros metálicos como aporte a la química organometálica. La discusión de los resultados obtenidos en este trabajo se presenta de acuerdo a la síntesis de los ligantes orgánicos, la obtención de nuevos compuestos organometálicos y se plantea su posible aplicación en catálisis homogénea.

4.1 Síntesis de ligantes puenteados derivados de indeno con aplicación en química organometálica

En los procedimientos de síntesis de ligantes puenteados de indeno, generalmente se usa indenillitio, que es acoplado con el haluro correspondiente para obtener el ligante de interés. En este trabajo se exploró de manera exitosa la alternativa de usar indenil-sodio en lugar del reactivo organolitado. Este procedimiento aprovecha la acidez del sistema de indeno para realizar el proceso de deprotonación en THF, el cual probó ser exitoso dados los altos rendimientos de acoplamiento obtenidos. Este procedimiento mostró que puede ser aplicado de manera generalizada con ventajas en costos y en la facilidad de manejo de los reactivos utilizados dado que el sodio es más económico y fácil de manejar que los reactivos de litio disponibles en el mercado.

Los ligantes presentados en este trabajo fueron sintetizados por la reacción entre indenil-sodio y dihaluros de alquilo de 1, 2, 3 y 4 átomos de carbono. (Figura 4-1).

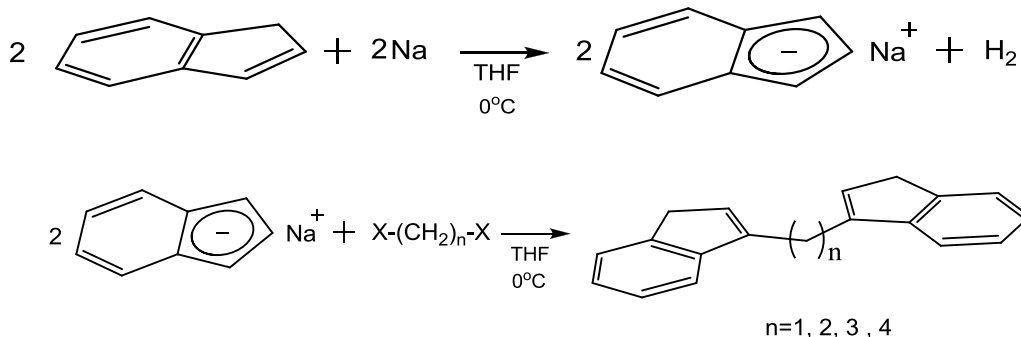


Figura 4-1: Reacciones de síntesis de ligantes puentesados derivados de indeno.

En la síntesis del ligante **4**, este compuesto se preparó a partir de la reacción entre indenil-sodio y diyodometano. En la síntesis de los ligantes **5**, **6** y **7** la reacción se realizó entre indenil-sodio y 1,2-dibromoetano, 1,3-dibromopropano y 1,4-dibromobutano respectivamente (Figura 4-2).

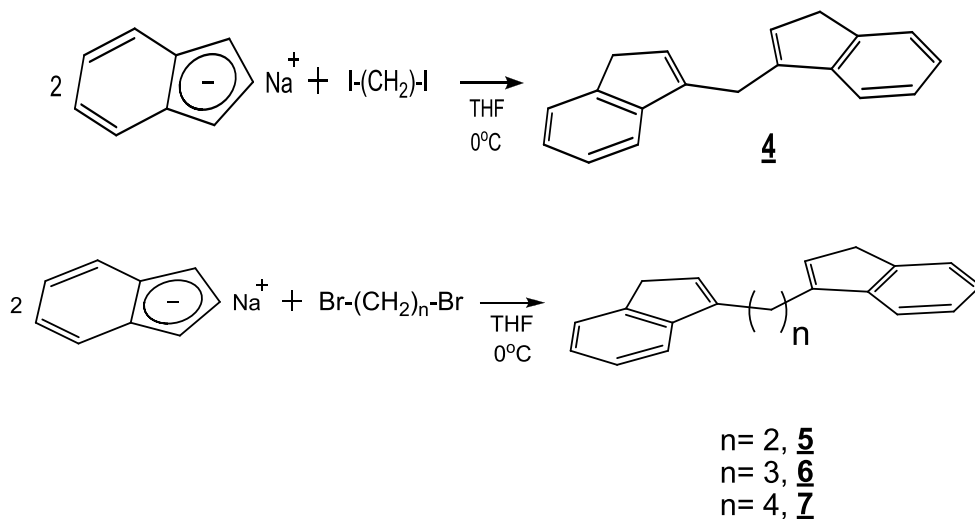


Figura 4-2: Síntesis de Ligantes 4, 5, 6 y 7

4.1.1 Síntesis 1,1-bis-(3-indenil)metano (4)

Para el ligante 1,1-bis-(3-indenil)metano (**4**), dada la síntesis propuesta se obtuvo un rendimiento de 70%, valor comparable con el obtenido en la literatura [93]. El compuesto presenta un punto de fusión entre 62-64°C, consiguiendo un compuesto puro. Al analizar los resultados obtenidos por RMN ^1H y ^{13}C se puede apreciar una espectroscopia clara, entregando una valiosa información para la caracterización de este ligante y que se discute más adelante.

En los últimos años, un número impresionante de *ansa*-metalocenos del grupo IV se han empleado como catalizadores homogéneos para la polimerización de α -olefinas. Especialmente, complejos puenteados derivados del bis-(indenil)etano han recibido un considerable interés en la polimerización iso-específica de propeno [97] y síntesis orgánica asimétrica [98].

Sin embargo, la preparación de *ansa*-metalocenos con puentes metileno simétricos ha recibido mucha menos atención, debido a limitaciones en la síntesis correspondiente a ligantes puente de metileno. Por lo que sabemos, el único ejemplo de un puente de metileno es el complejo dicloruro de metilen-bis-(1-indenil)hafnio (Figura 4-3) reportado por Ewen *et al.* [99]. Estos autores prepararon 1,1-bis(1-indenil)metano por reacción entre indenil-litio con CH_2I_2 , pero la caracterización del producto era incompleta y el rendimiento no se informó [93].

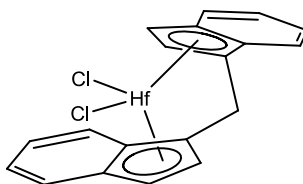


Figura 4-3: Complejo dicloruro de metilen-bis-(1-indenil)hafnio

En la figura 4-4, aparecen algunas de las estructuras posibles para este ligante. Para el isómero número **4a**, es de esperarse que el espectro ^1H RMN, presente entre 6 - 7 ppm dos señales para los protones Hb y Hc de naturaleza vinílica, el protón Hb con multiplicidad de doble doblete por su acoplamiento con Ha y Hc; y el protón Hc doblete,

por su acoplamiento con Hb; igualmente se esperaría un doblete para los protones metilénicos equivalentes del puente alrededor de 2-3.5 ppm. La señal para el protón Ha sería un multiplete por su acoplamiento a los protones del metileno y el protón de Hb de esta forma el isómero en posición **4a** sería diferente con relación a la espectroscopia dada para los isómeros en las posiciones **4b** y **4c**.

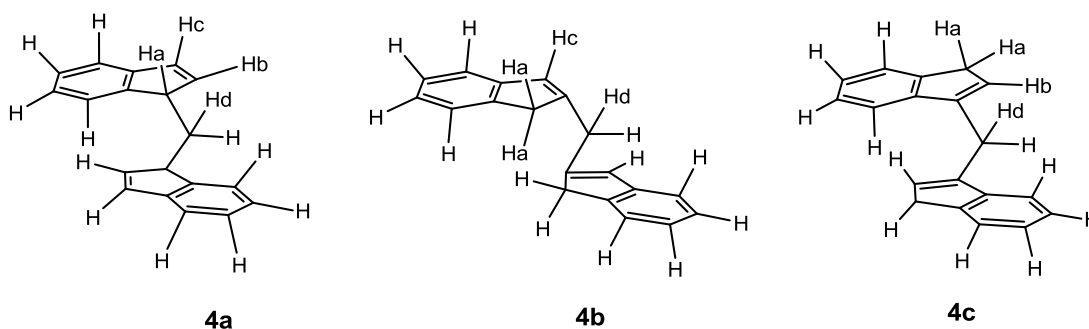


Figura 4-4: Estructuras isoméricas del ligante bis-(indenil)metano.

Según esto los isómeros **4b** y **4c** presentarán diferencias espectroscópicas que a simple vista son estructuralmente significativas. La principal señal que se emplearía como herramienta de caracterización para el isómero **4b**, sería la correspondiente al protón Hc, que se espera a campo bajo (6-7 ppm), la señal para el protón Ha, con multiplicidad de singlete, es debida a que este protón no está produciendo interacciones de núcleo a tres enlaces. En el isómero **4c** el protón Hb debería ser un triplete por su interacción con los protones Ha, y la multiplicidad de los protones Ha, serian un doblete debido a la interacción con el proton Hb. Igualmente se esperaría un singlete para los protones metilénicos equivalentes del puente alrededor de 2-3.6 ppm.

Al revisar los datos espectroscópicos de la caracterización del ligante (**4**), se observan desplazamientos en ^1H RMN interesantes y significativos.

Como se puede observar en las señales obtenidas, se pueden decir que son concluyentes con la formación del isómero número **4c** (Figura 4-5).

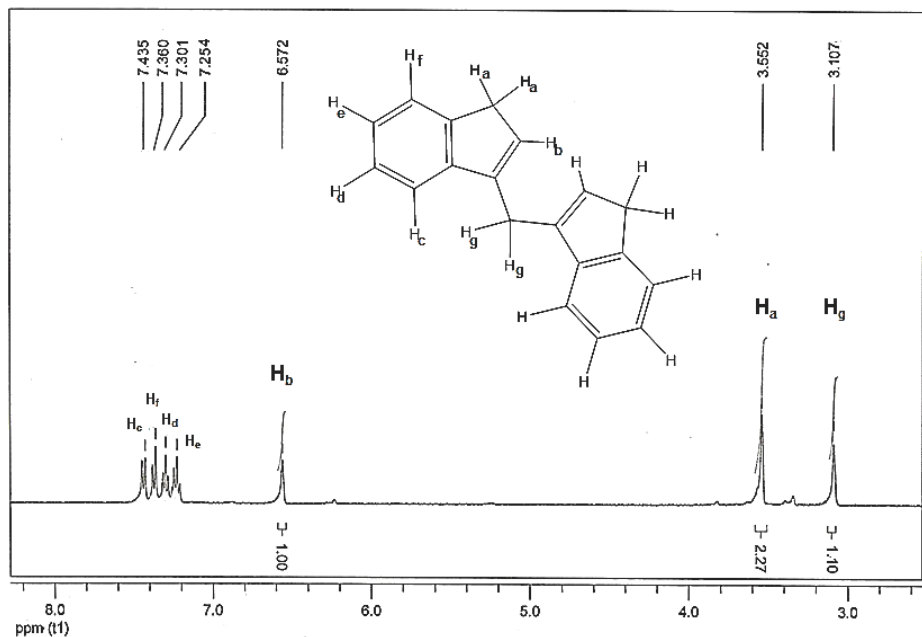


Figura 4-5: Espectro ^1H RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano (anexo A)

En la caracterización de este tipo de ligantes es importante revisar el tipo de señales que se observa en los distintos protones, principalmente en H_a y H_b , y que se observan como singletes anchos. En este tipo de compuestos ocurre un comportamiento particular con esos protones. Para los sistemas indenilo sustituidos se observan señales anchas y no se evidencia el acoplamiento esperado. De acuerdo a la ecuación de Karplus [100] las constantes de acoplamiento son máximas en 0° y 180° , y mínima en 90° , en este caso podrían estar cercanas a 90° , además de los posibles movimientos moleculares en el anillo de 5 miembros probablemente causando que las señales sean anchas.

También se observan las señales para los protones aromáticos, para los protones H_e y H_d se observa una multiplicidad de tripletes para cada uno de los protones con un desplazamiento en 7.25 ppm y 7.30 ppm respectivamente, para los protones H_c y H_f se observa una multiplicidad de doblete con un desplazamiento en 7,46 ppm y 7.36 ppm respectivamente.

En el espectro de ^{13}C RMN (Figura 4-6) se observan claramente 10 señales para 10 tipos de carbonos diferentes. Se evidencia la presencia de carbonos cuaternarios por las señal

en 142.1, 143.5 y 146.5 ppm. Las señales que se observan con un desplazamiento en 120.2 y 129.7 ppm corresponden a los carbonos aromáticos y las señales que se observan con un desplazamiento en 30.6 y 38.6 ppm corresponden a los carbonos metilénicos en el compuesto.

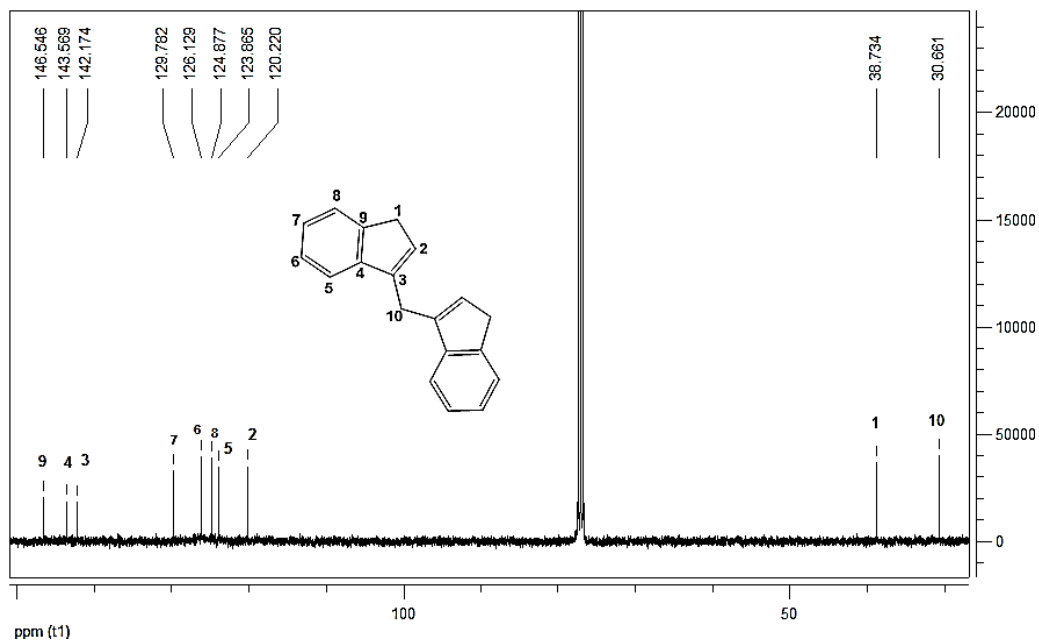


Figura 4-6: Espectro ^{13}C RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano (anexo B)

También se realizó la caracterización por espectrometría de masas del ligante 1,1-bis-(3-indenil)metano (**4**). Se observa que el pico del ion molecular aparece en 244 m/z, este pico resulta ser el pico base con las rupturas consistentes con la estructura (Figura 4-7).

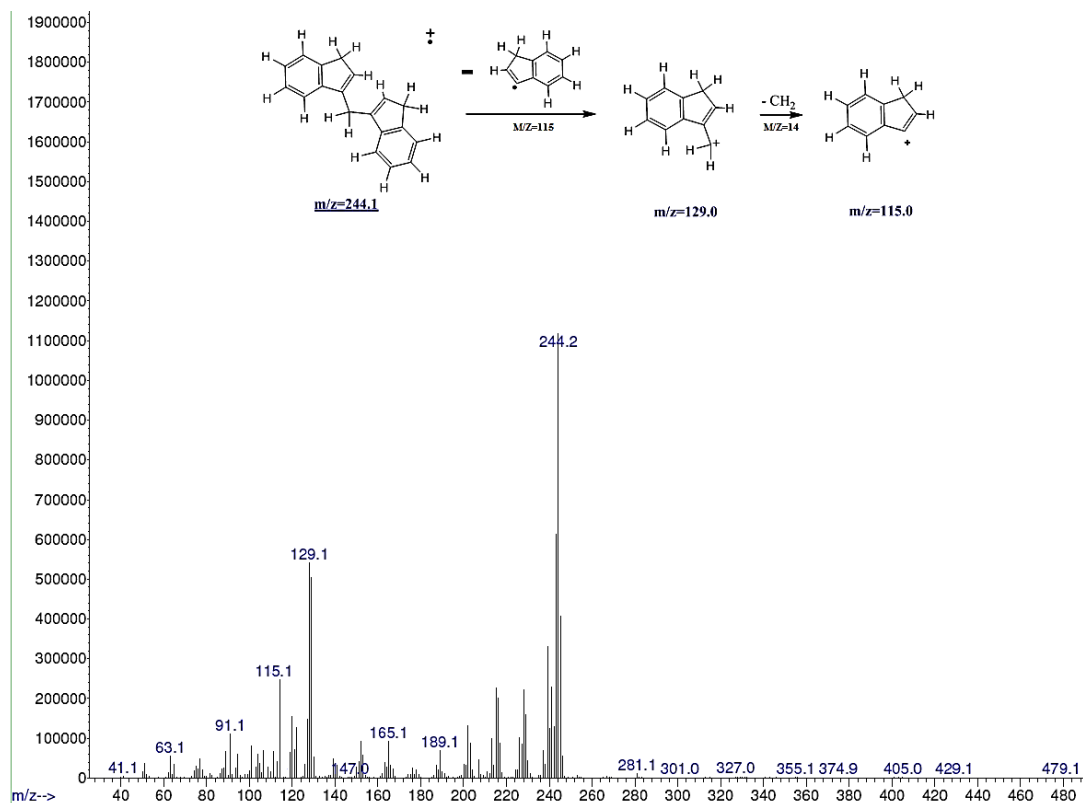


Figura 4-7: Espectro masas de 1,1-bis-(3-indenil)metano (anexo C)

4.1.2 Síntesis 1,2-bis-(3-indenil)etano (5)

Para el ligante 1,2-bis-(3-indenil)etano (**5**), dada la síntesis propuesta se obtuvo un rendimiento del 52%, con un punto de fusión de 72-74°C, consiguiendo un compuesto puro. En comparación con el artículo citado de la síntesis de este ligante que parte del indenil-litio, se reporta un rendimiento del 54% [94]. Se han sintetizado una gran variedad de sistemas puenteados de bis-(indenil)etano con sustitución en la posición 1, 2 y 3 [74]. Dicho interés se ha generado gracias a que se ha observado que estos ligantes en complejos organometálicos son capaces de tener actividad catalítica [75]. Especialmente interesantes son los *ansa*-metallocenos [76]. quirales puenteados que contienen metales de transición del grupo (IV) (Figura 2-13) y han despertado mucho interés dada su amplia aplicación como catalizadores en la polimerización de α -olefinas [77] y en la gran

variedad de transformaciones sintéticas que abarcan, tales como epoxidación, hidrogenación y catálisis de reacciones de Diels Alder [78].

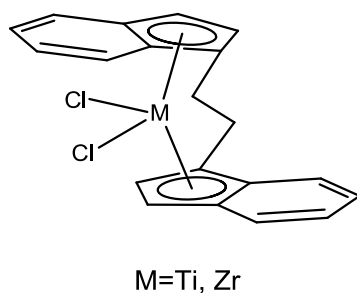


Figura 2-13. Metalocenos derivados de bis-(indenil)etano

Al realizar la revisión bibliografía sobre la química de los derivados de bis-(indenil)etano, se encontraron aspectos importantes para la caracterización de este tipo de compuestos en la espectroscopia ^1H RMN y espectrometría de masas. En la figura 4-8, aparecen algunas de las estructuras para este tipo de ligante.

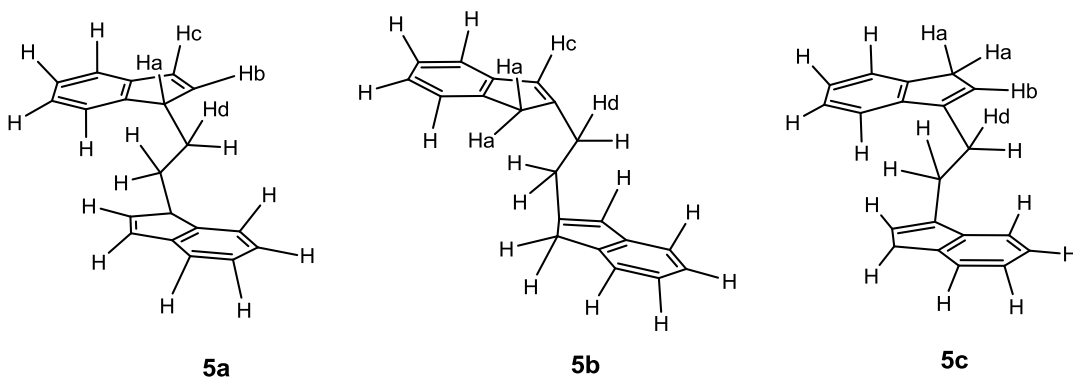


Figura 4-8: Estructuras isomericas del ligante bis-(indenil)etano

Al revisar los datos espectroscópicos de la caracterización del ligante **5**, se observan desplazamientos en ^1H RMN significativos. Para los protones H_a y H_b , con desplazamientos en 3.33 ppm y 6.28 ppm respectivamente, se observan singletes anchos. Igualmente se observa un singlete para los protones metilénicos equivalentes del puente en 2.94 ppm. También se observan las señales para los protones aromáticos, para los protones H_e y H_d se observa una multiplicidad de tripletes para cada uno de los protones con un desplazamiento en 7.20 ppm y 7.30 ppm respectivamente, para los protones H_f y H_c se observa una multiplicidad de doblete con un desplazamiento en 7,38 ppm y 7.45 ppm respectivamente.

Como se puede observar en las señales obtenidas, se pueden decir que son concluyentes con la formación del isómero número **5c** (Figura 4-9).

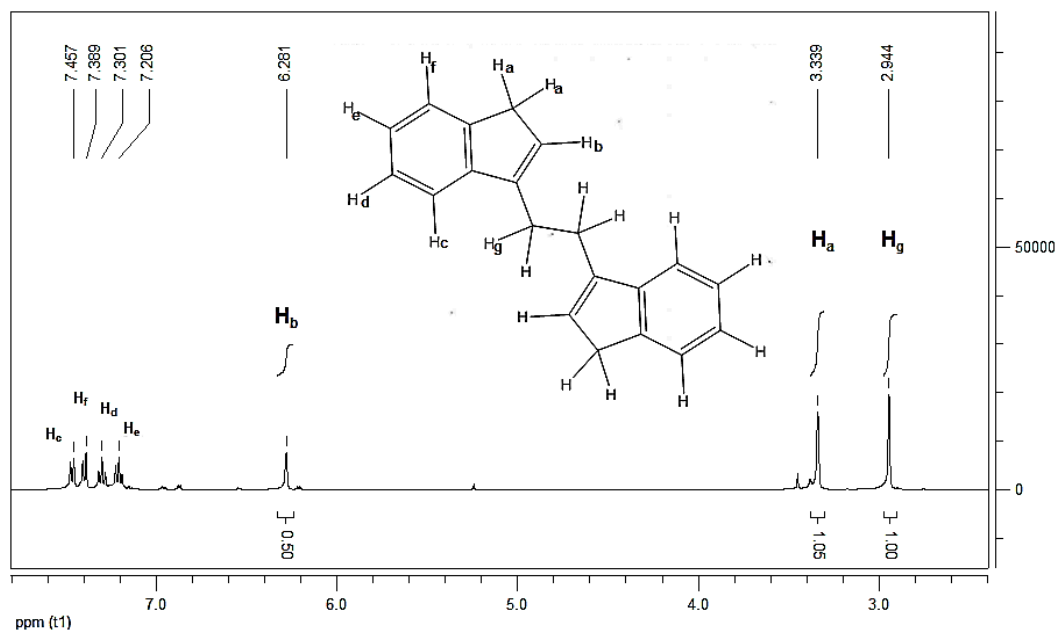


Figura 4-9: Espectro ^1H RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano (anexo D)

En el espectro de ^{13}C RMN (Figura 4-10) se observan claramente 10 señales para 10 tipos de carbonos diferentes, comprobando la simetría de la molécula. Se identificó la presencia de carbonos cuaternarios por las señales en 144.4, 144.1 y 145.4 ppm. Las

señales que se observan con un desplazamiento en 118.8 y 127.9 ppm corresponden a los carbonos aromáticos, las señales que se observan con un desplazamiento en 26.3 y 37.7 ppm corresponden a los carbonos metilénicos.

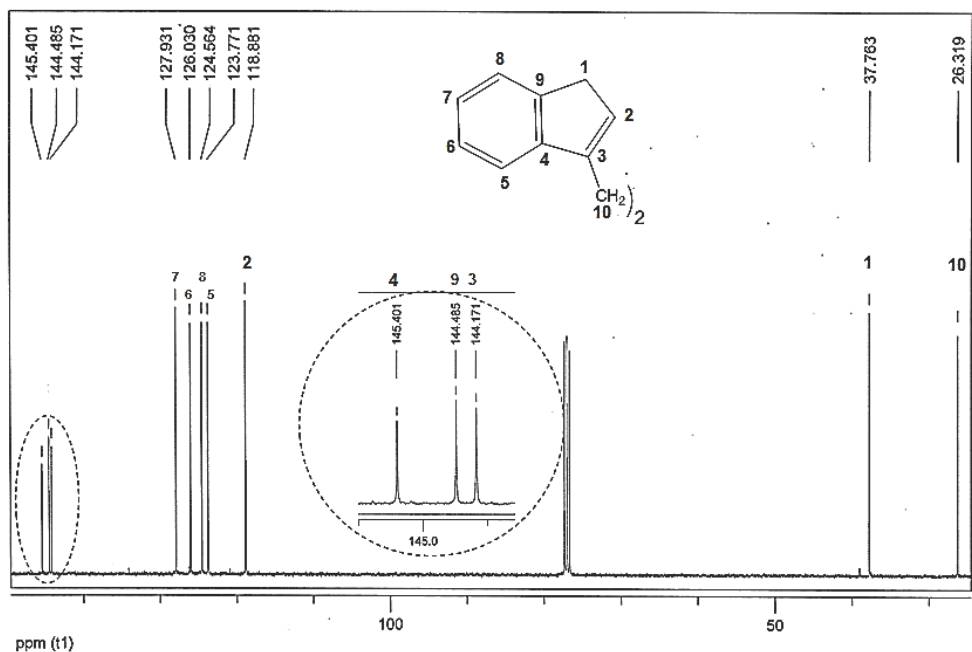


Figura 4-10: Espectro ^{13}C RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano (anexo E)

También se realizó la caracterización por espectrometría de masas del ligante 1,2-bis-(3-indenil)etano. Se observa que el pico del ion molecular aparece 258 m/z, este pico resulta ser el pico base (Figura 4-11) y los picos característicos de su fragmentación.

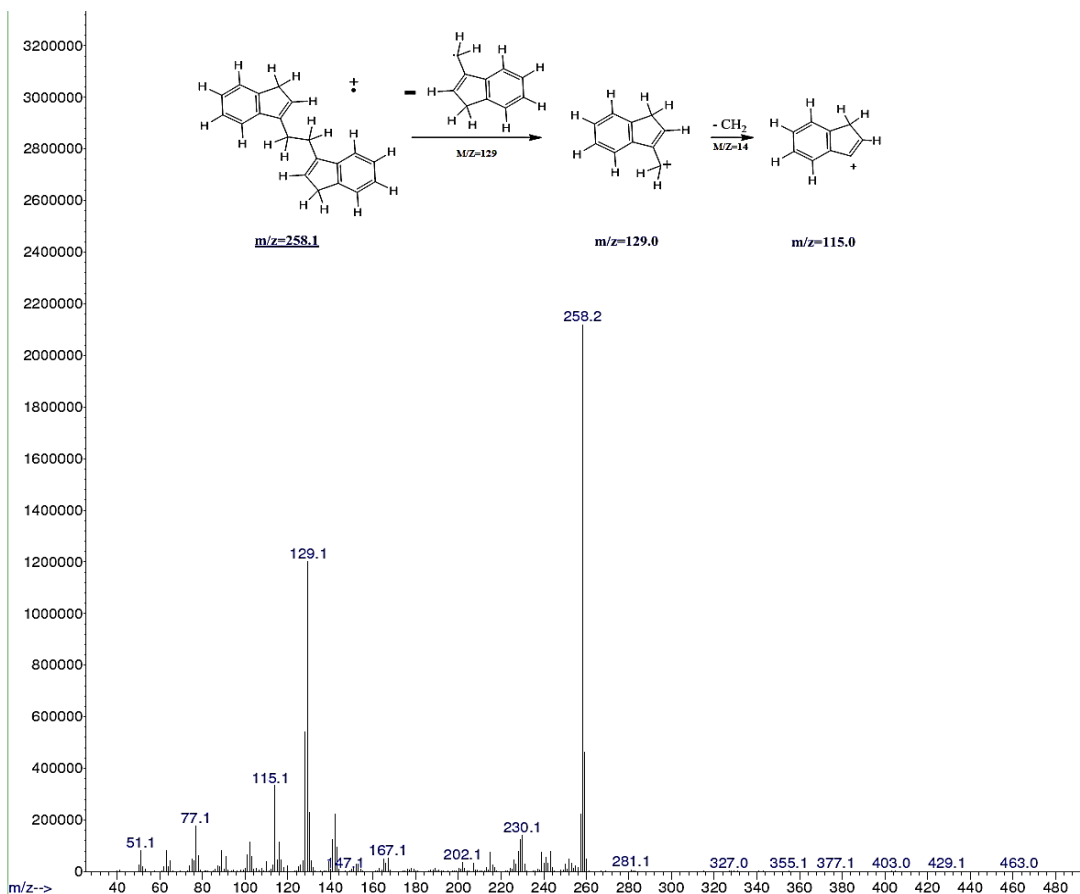


Figura 4-11: Espectro masas de 1,2-bis-(3-indenil)etano (anexo F)

4.1.3 Síntesis 1,3-bis-(3-indenil)propano (6)

Del ligante 1,3-bis-(3-indenil)propano (**6**), se obtuvo un rendimiento estimado de 50%, utilizando indenil-sodio en reacción con 1,3-dibromopropano en THF. Se obtuvo un sólido con punto de fusión entre 81-83 °C, consiguiendo un compuesto puro. En comparación con el artículo citado de la síntesis de este ligante, se parte de indenil-litio y no se reporta el rendimiento de la síntesis [95].

La preparación de *ansa*-metallocenos con puentes de tres carbonos simétricos ha recibido mucha menos atención. Por lo que sabemos, el único ejemplo de un puente de 3 carbonos simétricos es el complejo dicloruro de propilen-bis-(1-indenil)titanio (Figura 4-

12) [105]. La caracterización del producto es incompleta y el rendimiento no se informó [95].

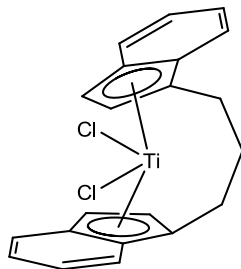


Figura 4-12: Complejo dicloruro de propilen-bis-(1-indenil)titanio

En la figura 4-13, aparecen algunas de las estructuras posibles esperadas para este compuesto.

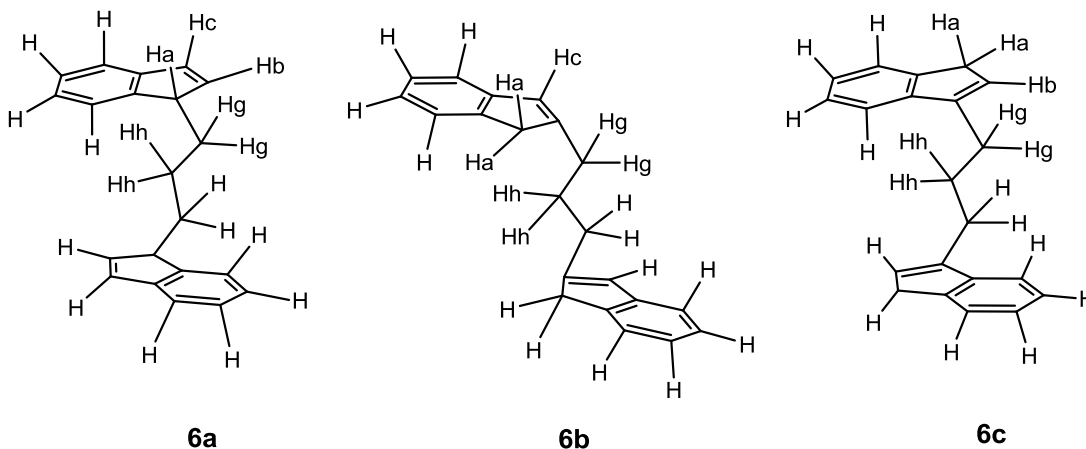


Figura 4-13: Estructuras isomericas del ligante 1,3-bis-(indenil)propano

Al revisar los datos espectroscópicos de la caracterización del ligante **6**, se observa desplazamientos en ^1H RMN particulares. Para los protones Ha y Hb, con desplazamiento en 3.32 ppm y 6.23 ppm respectivamente, se observan singletes anchos. Además se observan señales para los protones metilénicos del puente Hh y Hg en 2.15 ppm y 2.69 ppm respectivamente. También se observar las señales para los protones

aromáticos, para los protones He y Hd se observa una multiplicidad de tripletes para cada uno de los protones con un desplazamiento en 7.25 ppm y 7.34 ppm respectivamente, para los protones Hf y Hc se observa una multiplicidad de doblete con un desplazamiento en 7,40 ppm y 7.46 ppm respectivamente.

Como se puede observar en las señales obtenidas, se pueden decir que son concluyente con la formación del isómero número **6c** (Figura 4-14).

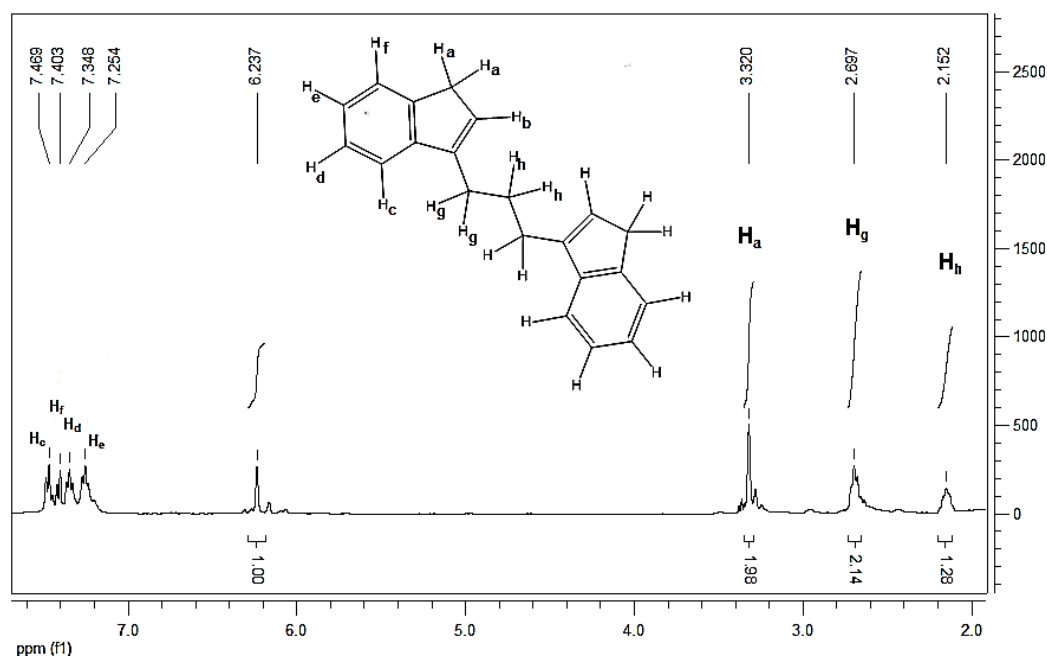


Figura 4-14: Espectro ^1H RMN 1,3-bis-(3-indenil)propano (anexo G)

En el espectro de ^{13}C RMN (figura 4-15) se observan claramente 11 señales para 11 tipos de carbonos diferentes. Se evidencia la presencia de carbonos cuaternarios por las señal en 144.0, 144.2 y 145.2 ppm, las señales que se observan con un desplazamiento en 118.7 y 127.5 ppm corresponden a los carbonos aromáticos, las señales que se observan con un desplazamiento en 25.9, 27.4 y 37.4 ppm corresponden a los carbonos metilénicos en el compuesto.

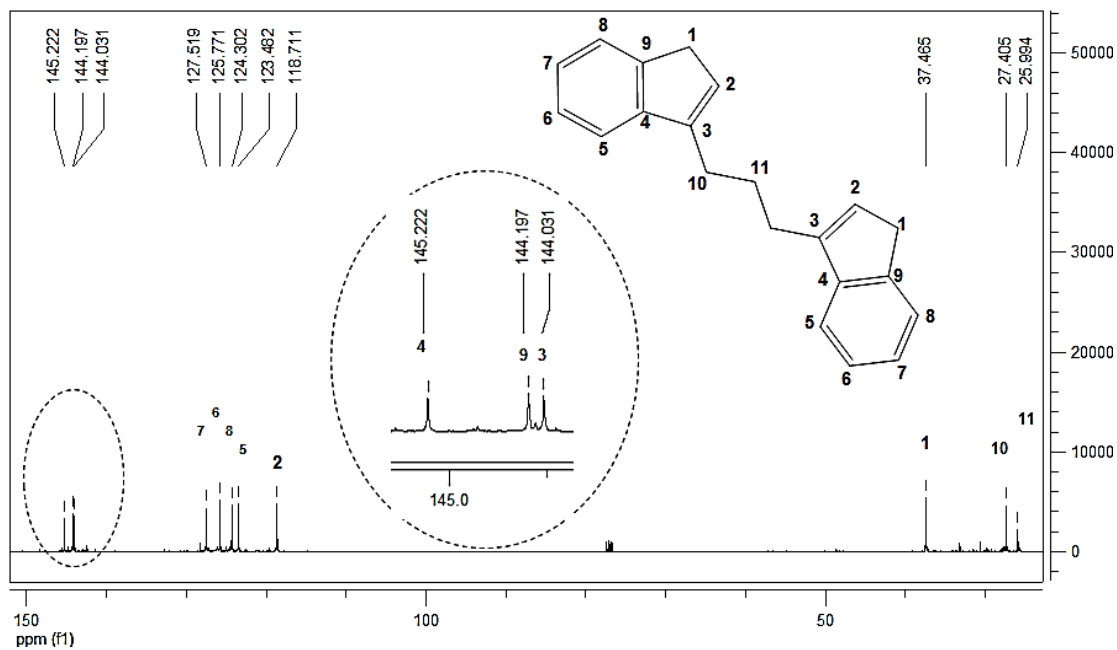


Figura 4-15: Espectro ^{13}C RMN 1,3-bis(3-indenil)propano (anexo H)

También se realizó la caracterización por espectrometría de masas del ligante 1,3-bis(3-indenil)propano. Se observa que el pico del ion molecular aparece en 272 m/z, este pico resulta ser el pico base (Figura 4-16) con la fragmentación correspondiente.

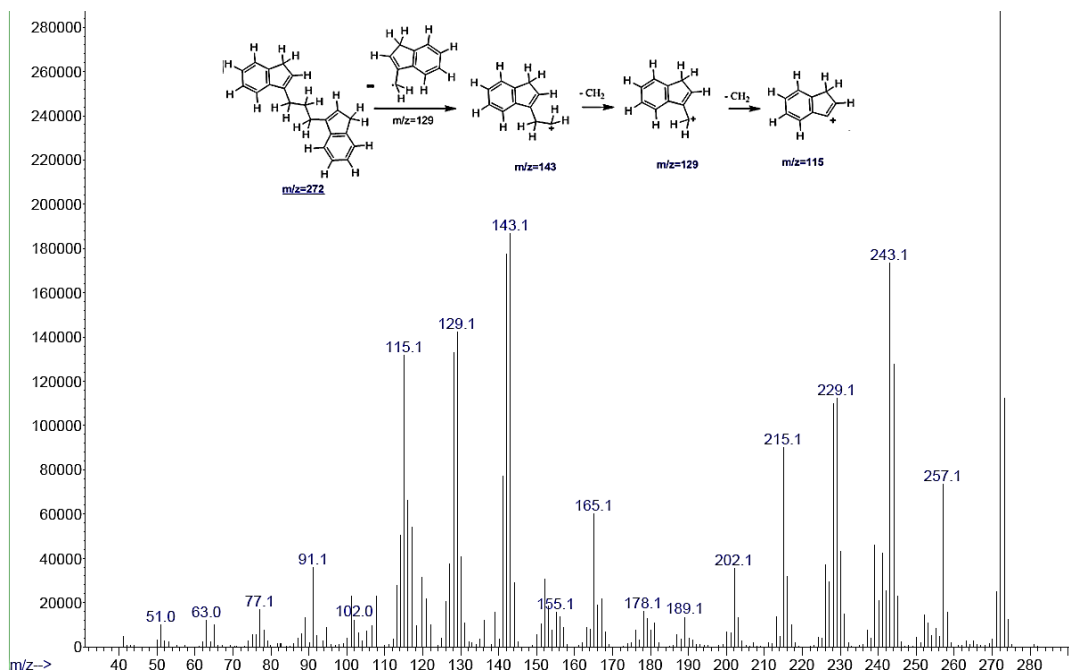


Figura 4-16: Espectro masas de 1,3-bis-(3-indenil)propano (anexo I)

4.1.4 Síntesis 1,4-bis-(3-indenil)butano (7)

El ligante 1,4-bis-(3-indenil)butano (**7**) de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada no ha sido reportado. De este ligante se obtuvo un rendimiento del 70%, utilizando indenil-sodio en reacción con 1,4-dibromobutano en THF. Con un punto de fusión de 91-94°C, consiguiendo un compuesto puro.

En la figura 4-17, aparecen algunas de las estructuras posibles esperadas para este compuesto.

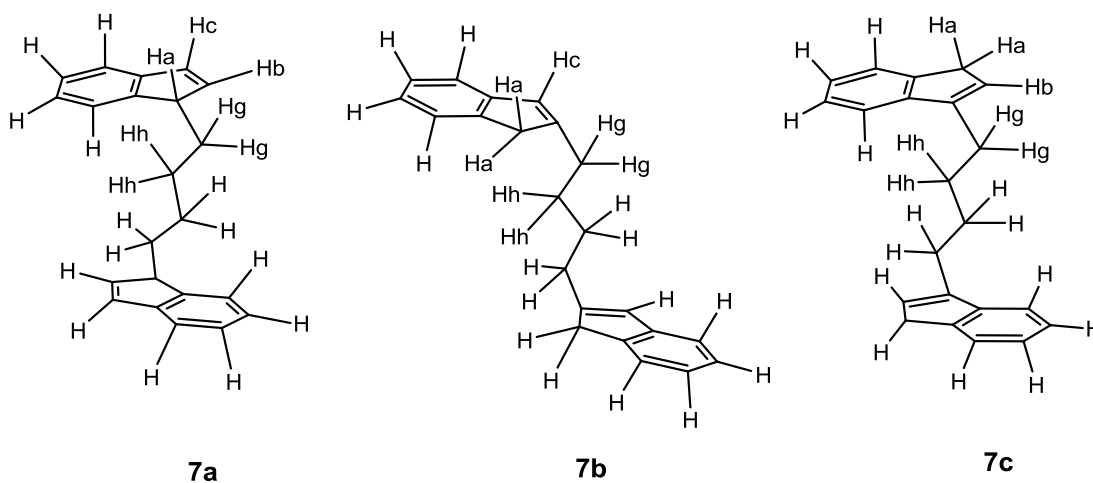


Figura 4-17: Estructuras isoméricas del ligante 1.4-bis-(indenil)butano.

Al revisar los datos espectroscópicos de la caracterización del ligante **7**, se observan desplazamientos en ^1H RMN característicos. Para los protones Ha y Hb, con desplazamiento en 3.31 ppm y 6.20 ppm respectivamente, se observan singletes anchos. Además se observan las señales para los protones metilénicos del puente Hh y Hg en 1.81 ppm y 2.60 ppm respectivamente. También se observan las señales para los protones aromáticos, para los protones He y Hd se observa una multiplicidad de tripletes para cada uno de los protones con un desplazamiento en 7.19 ppm y 7.28 ppm respectivamente, para los protones Hf y Hc se observa una multiplicidad de doblete con un desplazamiento en 7,35 ppm y 7.45 ppm respectivamente.

Según esto el isómero **7c** presenta diferencias espectroscópicas que a simple vista son estructuralmente significativas (Figura 4-18).

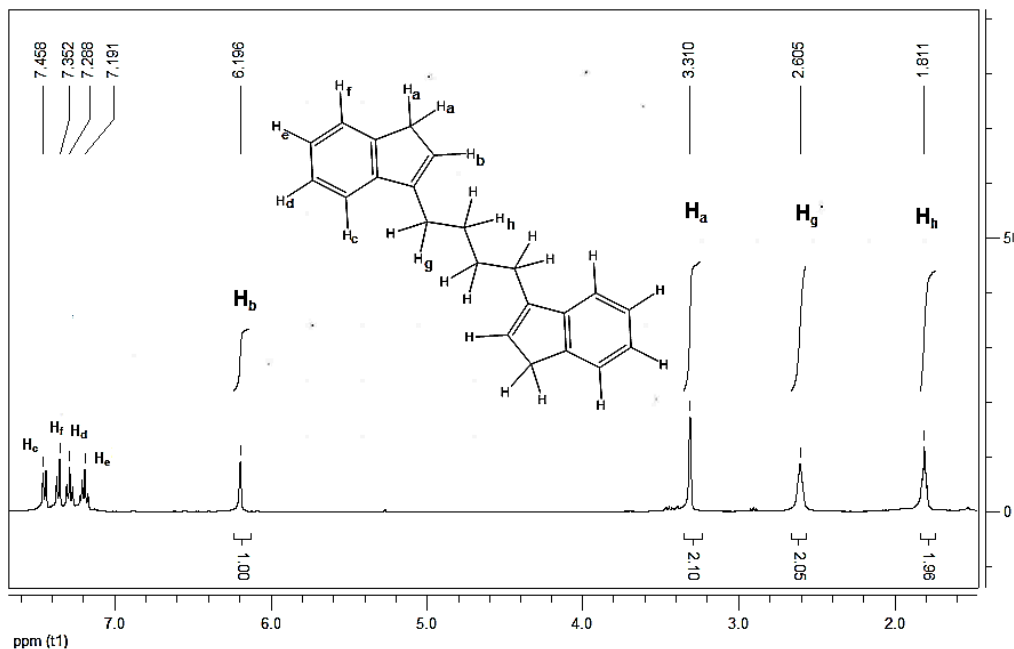


Figura 4-18: Espectro ^1H RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano (anexo J)

En el espectro de ^{13}C RMN (figura 4-19) se observan claramente 11 señales para 11 tipos de carbonos diferentes, comprobando la simetría de la molécula. Se evidencia la presencia de carbonos cuaternarios por las señales en 144.4, 144.5 y 145.5 ppm, las señales que se observan con un desplazamiento en 118.9 y 127.7 ppm corresponden a los carbonos aromáticos, las señales que se observan con un desplazamiento en 27.6, 27.9 y 37.6 ppm, corresponden a los carbonos metilénicos en el compuesto.

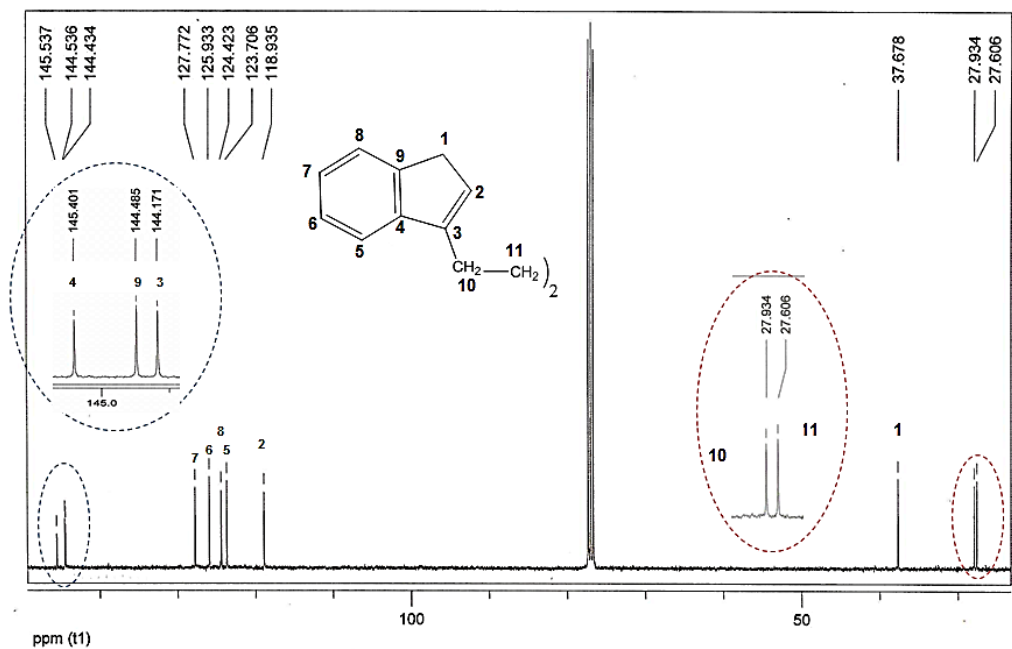


Figura 4-19: Espectro ^{13}C RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano (anexo K)

También se realizó la caracterización por espectrometría de masas del ligante 1,4-bis-(3-indenil)butano. Se observa que el pico del ión molecular aparece 286 m/z, este pico resulta ser el pico base (Figura 4-20).

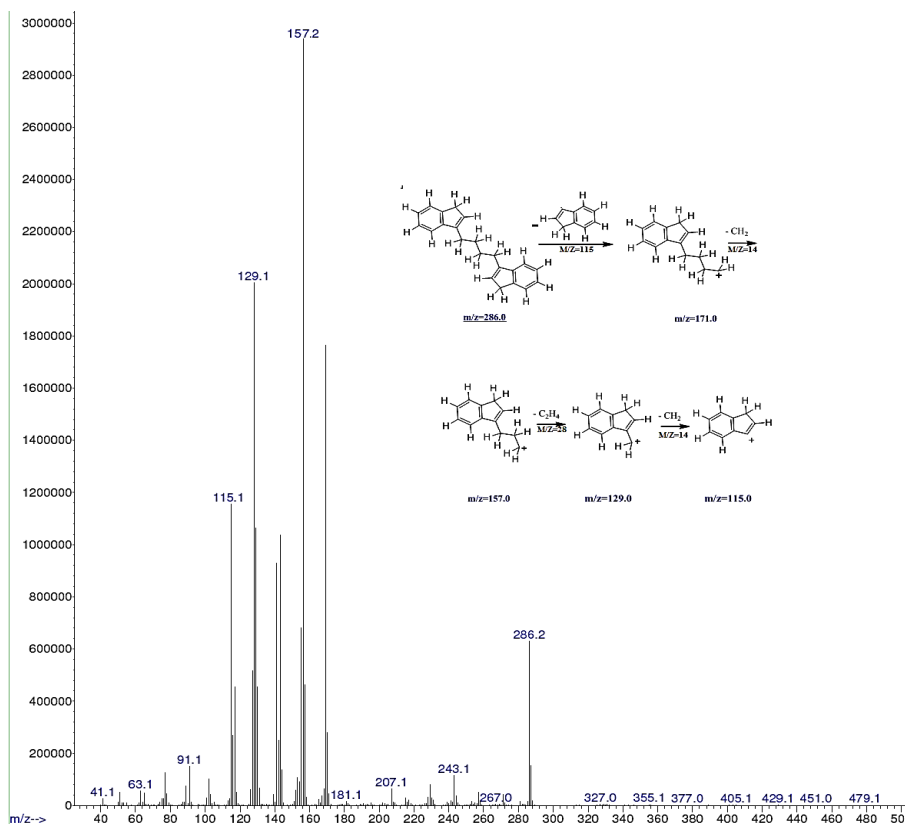


Figura 4-20: Espectro masas de 1,4-bis-(3-indenil)butano (anexo L)

De manera general, es posible comparar los resultados espectroscópicos de los ligantes, los cuales se encuentran resumidos en la tabla 1.

Tabla 4-1. Señales ¹H-RMN para los ligantes obtenidos **4**, **5**, **6** y **7**

Reporte	Puente	H _g (ppm)	H _h (ppm)	H _b (ppm)	H _a (ppm)
Ligante (4)	-CH ₂ -	3.10	-	6.57 (s ancho)	3.55 (s ancho)
Ligante (5)	-CH ₂ -CH ₂ -	2.94	-	6,30 (s ancho)	3,33 (s ancho)
Ligante (6)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2.69	2.15	6.23 (s ancho)	3.32 (s ancho)
Ligante (7)	-CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2.60	1.81	6.20(s ancho)	3.31(s ancho)

Como se puede observar en las señales obtenidas, se puede concluir que en todos los casos se obtiene el isómero en la posición 3 del anillo de indeno (figura 4-20).

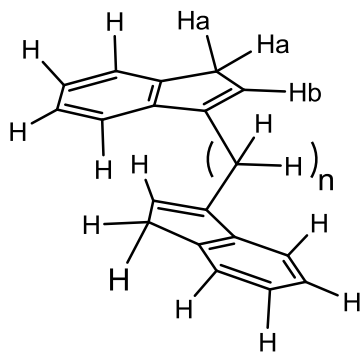


Figura 4-21: Isómeros 3. Ligantes puenteados derivados de indeno 4, 5, 6 y 7

Se observa un desplazamiento a campo alto de las señales *Ha* y *Hb*, a medida que aumenta la extensión del puente. Indicando que dependiendo de la extensión del puente hay un enriquecimiento electrónico en el grupo indenilo. Las señales que se observan en el puente de cada uno de los ligantes, indican que a medida que se alejan los grupos indenilo, estos hidrógenos se desplazan a campo alto. En el ligante **4** se puede observar que los hidrógenos del puente se desplazan a campo bajo debido a la alta densidad electrónica que se genera por la proximidad de los grupos indenilo. Esto hace interesante este tipo de sistemas debido a su aplicación en la coordinación a dos centros metálicos, lo que produciría derivados bimetálicos como los planteados y desarrollados aquí. Este procedimiento mostró que puede ser aplicado de manera generalizada con ventajas en costos y en la facilidad de manejo de los reactivos utilizados dado que el sodio es más económico y fácil de manejar que los reactivos de litio disponibles en el mercado, aportando así a la síntesis de ligantes puenteados derivados de indeno Tabla 4-2.

Tabla 4-2. % Rendimiento de Ligantes con respecto a los reportados en la literatura.

<i>Ligantes</i>	<i>% Rendimiento: indenil-sodio</i>	<i>% Rendimiento: indenil-litio</i>	<i>Referencia.</i>
(4)	50%	70%	Hendrill <i>et al</i> , (93)
(5)	52%	54%	Buchwald <i>et al</i> , (94)
(6)	50%	No reporta	Brintzinger, <i>et al</i> , (95)
(7)	70%	-----	-----

4.2 Síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno

Como se discutió en la síntesis de los ligantes puenteados derivados de indeno, ha sido importante desarrollar una ruta de síntesis que aporta al conocimiento de este tipo de sistemas debido a los pocos reportes que se encuentran sobre este tema. La síntesis para los ligantes **4**, **5**, **6** y **7** desarrollados en este proyecto muestra una alternativa de síntesis, lo que permite ahora la evaluación como ligantes orgánicos en compuestos organometálicos. El metal elegido es el rutenio, dado que reportes de literatura indican que se han obtenido sus derivados coordinados al anillo de cinco miembros de indeno [102]. Por este motivo se plantea la evaluación de coordinación de los ligantes puenteados derivados de indeno con dicloro-tris- (trifenilfosfina)-rutenio. Esta evaluación se realizó con dos equivalentes de metal para obtener los derivados bimetálicos, compuestos que pueden ser de interés dados los efectos cooperativos en compuestos bimetálicos que han sido propuestos y que para el caso de estos ligantes pueden ser interesantes dada la proximidad que puede ser propiciada en estos sistemas [103].

Los derivados bimetalicos presentados en este proyecto de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, no han sido reportados y fueron sintetizados por la deprotonación de los ligantes **4**, **5**, **6** y **7** con dos equivalentes de n-BuLi en THF para obtener el di anión correspondiente. La reacción se evidencio por un pronunciado cambio de color de una solución incolora a naranja oscura. La formación de una especie fuertemente coloreada es evidencia de la formación de especies aromáticas des localizadas que se forman luego de la deprotonación en los anillos de cinco miembros con dos equivalentes de n-butillitio. El di-anión obtenido fue sometido a reacción con dos equivalentes de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en THF a temperatura ambiente seguido de reflujo por 12 horas (Figura 4-22). Luego de este tiempo, se observó una solución de color rojo oscuro intenso característico de compuestos de indeno coordinados a rutenio. Al retirar las sales se obtuvo por extracción con una mezcla de éter de petróleo/diclorometano un sólido rojo de características similares a otros compuestos de indenil-rutenio [102].

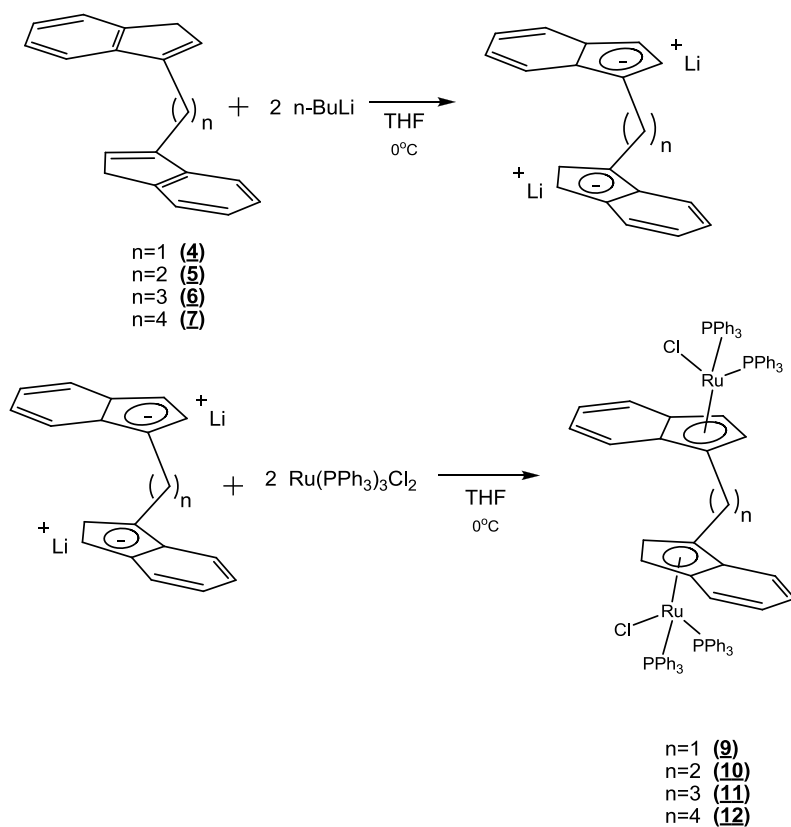


Figura 4-22: Ruta de síntesis de derivados bimetalicos de rutenio

Se ha encontrado que este tipo de compuestos de indenil-rutenio presentan inestabilidad en cloroformo o diclorometano, lo cual ha sido planteado por Park [103]. Este resultado limita los procesos de purificación y dificulta la caracterización de este tipo de compuestos. De otra parte, la marcada reactividad de estos compuestos puede ser debida al efecto indenilo el cual puede estar potenciado en el derivado bimetálico.

4.2.1 Reacción de 1,1-bis-(3-indenil)metano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**). Síntesis del compuesto organometálico (**9**)

El producto organometálico **9** obtenido de la reacción entre 1,1-bis-(3-indenil)metano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**) fue sometido a estudios de estructura por RMN (^1H y ^{31}P). El espectro de ^1H RMN presenta además de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas, dos señales características para los protones Ha y Hb del anillo de cinco miembros coordinado al átomo de rutenio en 3.55 ppm y 4.22 ppm respectivamente (Figura 4-23). Estas señales son interesantes ya que correlacionan con las señales observadas por Oro *et, al* [106]. para el $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$. En la caracterización del ligante **4**, aparecen 2 señales características que determinan la estructura del compuesto y son importantes en la caracterización del producto organometálico **9** para determinar la influencia del metal en la coordinación del ligante, que afecta directamente la espectroscopia de estas 2 señales. Estas 2 señales que aparecen en el ligante **4**, para los protones Ha y Hb son singletes anchos con un desplazamiento de 3.55 ppm y 6.57 ppm respectivamente. Al observar el espectro de ^1H RMN para el compuesto organometálico **9**, el protón Ha, aparece en 3.55 ppm como un singlete ancho que no permite observar el acoplamiento con el protón Hb, el protón Hb aparece en 4.22 ppm con una multiplicidad de triplete debido al posible acoplamiento con los protones Hg interactuando a larga distancia a través del sistema π . Este resultado evidencia la coordinación del ligante con el metal. El desplazamiento a campo alto del protón Hb es debido posiblemente a que el metal esta enriquecido electrónicamente generando un efecto de protección en este protón, además los grupos metilénicos electrodonores del puente pueden generar protección en el protón Hb, efecto que no ocurría en el ligante **4** debido a su naturaleza vinílica. En la señal para el protón Hg, en el compuesto **4** se observa un singlete en 3.10 ppm, debido al no acoplamiento con

ningún protón. En el producto organometálico el protón Hg se observa un singlete ancho en 3.16 ppm confirmando la presencia del puente en el compuesto organometálico **9**, la presencia de esta señal contribuye a la caracterización de la estructura propuesta.

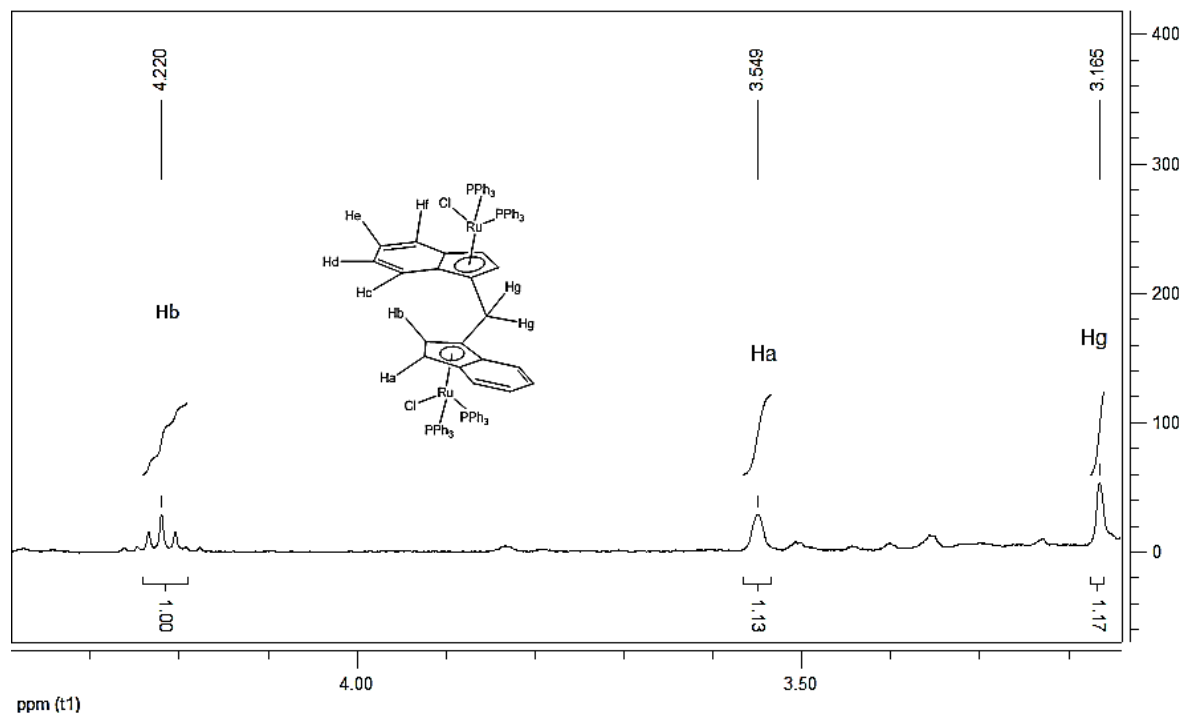


Figura 4-23: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ¹H RMN del derivado bimetalico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4 \{\text{CH}_2(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (9**)**

En la parte aromática proveniente de las fosfinas, se puede observar en el espectro para estos protones señales entre 7.23 y 7.25 para 60 hidrógenos. En el fragmento de indeno las señales para los protones aromáticos, se observa para el protón Hc una señal como multiplete en 7.47 ppm, para el protón Hf se observa un multiplete en 7.46 ppm, para el protón He se observa un multiplete en 7.40 ppm y para Hd se observa un multiplete en 7.38 ppm. En este tipo de señales se observa una multiplicidad característica debido al acoplamiento que se da entre los distintos protones de esta región del espectro (Figura 4-24).

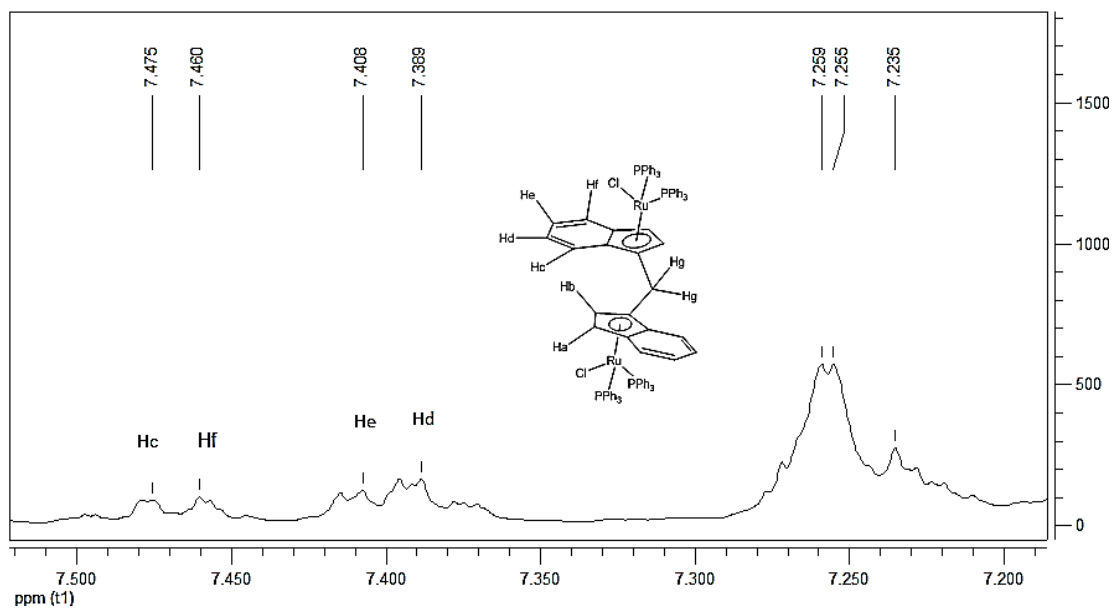


Figura 4-24: Ampliación de la región de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas en el espectro ^1H RMN del producto Organometálico 9

Algunas señales anchas que se observan se atribuyen probablemente a los rápidos cambios de hapticidad en el anillo de indeno, de hapto 5 a hapto 3, característico de este tipo de compuestos organometálicos (Figura 4-25). Esta situación impide que se observen con claridad los acoplamientos esperados para estos sistemas y que se observan también en los ligantes derivados de indeno por las razones ya expuestas.

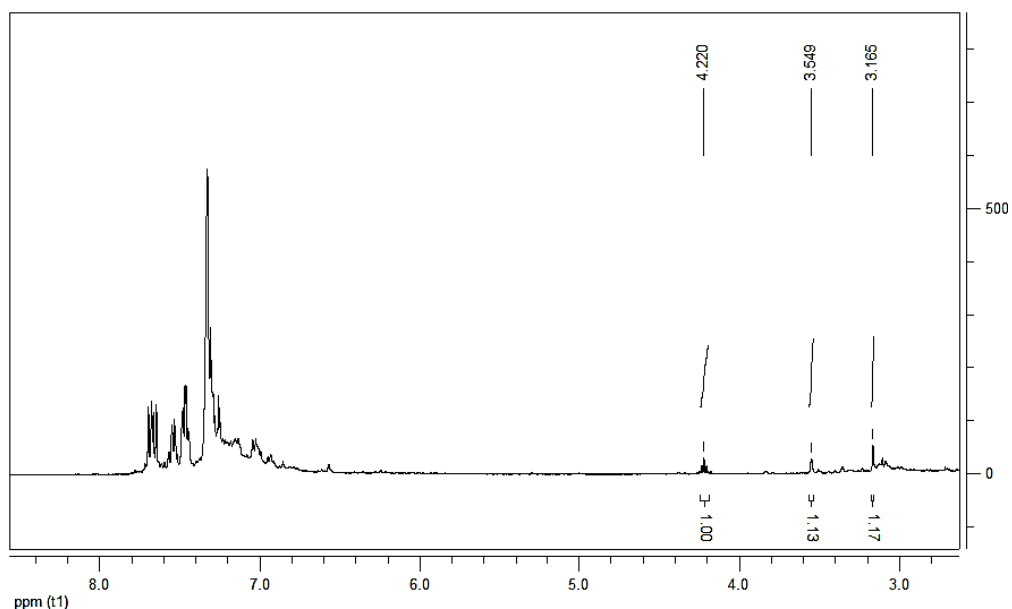


Figura 4-25: Espectro ^1H RMN del producto organometálico 9. (anexo M)

Dada la presencia de fosfinas, el producto organometálico **9** también se sometió a análisis de ^{31}P RMN (Figura 4-26). El espectro fue referenciado con H_3PO_4 y muestra la señal de las fosfinas coordinadas en 51.6 ppm. Esta señal indica la coordinación del sistema indenil-rutenio a las fosfinas y se presenta más desplazada debido a la coordinación del metal. Además, se observa una única señal, lo que contribuye a la estructura simétrica propuesta del compuesto bimetálico. La señal en -5.4 ppm corresponde a trifenilfosfina libre.

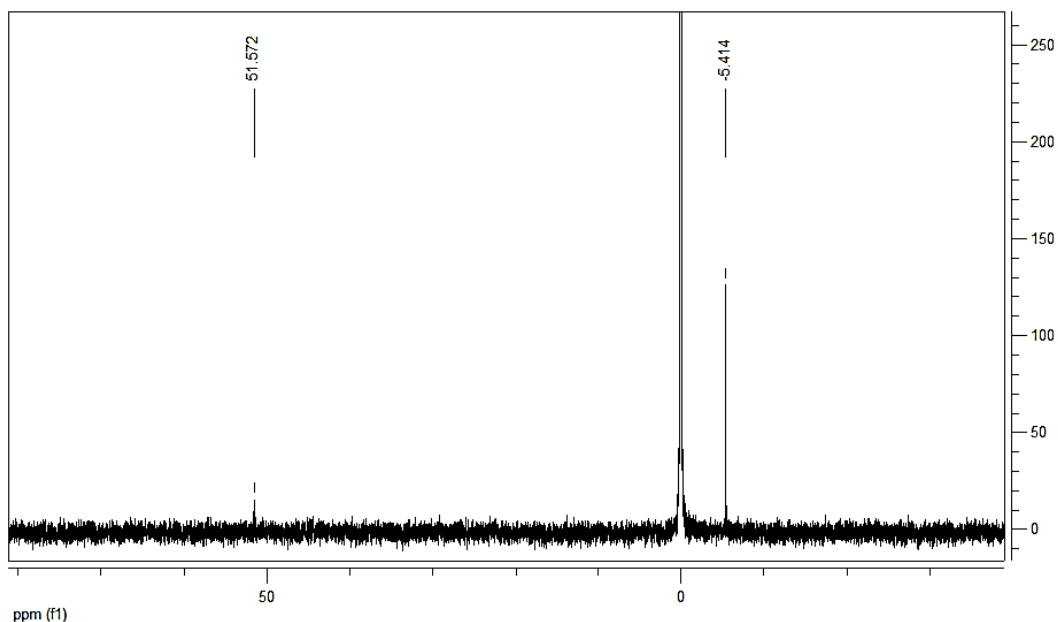


Figura 4-26: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico **9**. (anexo N)

4.2.2 Reacción de 1,2-bis-(3-indenil)etano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**). Síntesis del compuesto organometálico (**10**)

El producto organometálico **10** obtenido de la reacción entre 1,2-bis-(3-indenil)etano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**) fue sometido a estudios de estructura por RMN (^1H y ^{31}P), este compuesto presenta algunas características similares con el compuesto **9**. En la caracterización del ligante **5**, aparecen 2 señales características que determinan la estructura del compuesto y son importantes en la caracterización del producto organometálico **10**. Para determinar el efecto del metal en la coordinación del ligante, que afecta directamente la espectroscopia de estas 2 señales. Estas 2 señales que aparecen en el ligante **5**, para los protones Ha y Hb son singletes anchos con un desplazamiento de 3.33 ppm y 6.28 ppm respectivamente. Al observar el espectro de ^1H RMN para el compuesto organometálico **10**, el protón Ha, aparece en 3.38 ppm y se observa un singlete ancho que no permite observar el acoplamiento con el protón Hb. El protón Hb aparece en 4.26 ppm con una multiplicidad de triplete debido al posible acoplamiento con

los protones Hg a larga distancia a través del sistema π . Este resultado evidencia la coordinación del ligante con el metal y un comportamiento similar con el compuesto **9**. El desplazamiento a campo alto del protón Hb es debido posiblemente a que el metal está enriquecido electrónicamente generando un efecto de protección en este protón, además los grupos metilénicos electrodonores del puente pueden estar generando protección en el protón Hb, efecto que no ocurriría en el ligante **5** debido a su naturaleza vinílica. En la señal para los protones Hg, en el compuesto **5** se observa un singlete ancho en 2.94 ppm. En el producto organometálico para los protones Hg se observa un singlete ancho en 2.99 ppm confirmando la presencia del puente en el compuesto organometálico **10**, la presencia de esta señal, contribuye a la caracterización de la estructura propuesta (Figura 4-27).

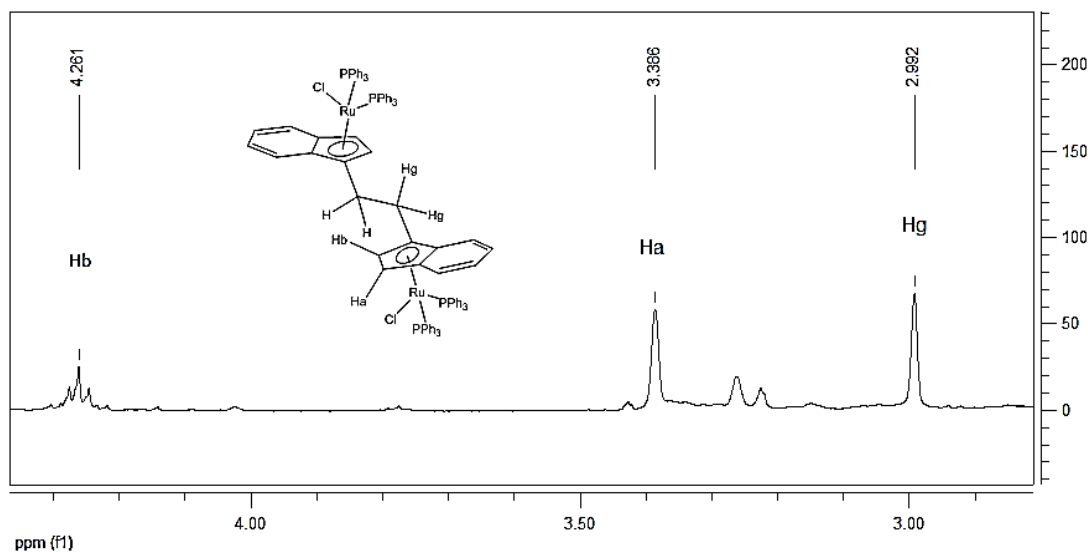


Figura 4-27: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ^1H RMN del derivado bimetalico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4 \{ \text{C}_2\text{H}_4(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2 \}]$ (**10**)

En la parte aromática proveniente de las fosfinas, se puede observar en el espectro para estos protones señales en la región de 7.36 ppm para 60 hidrógenos. En el fragmento de indeno las señales para los protones aromáticos, se observa para el protón Hc un multiplete en 7.71 ppm, para el protón Hf, se observa un multiplete en 7.68 ppm, para el

protón Hd se observa un multiplete en 7.57 ppm y para He se observa un multiplete en 7.48 ppm, este tipo de señales complejas se observan debido al acoplamiento que se dan entre los distintos protones de esta región del derivado. (Figura 4-28).

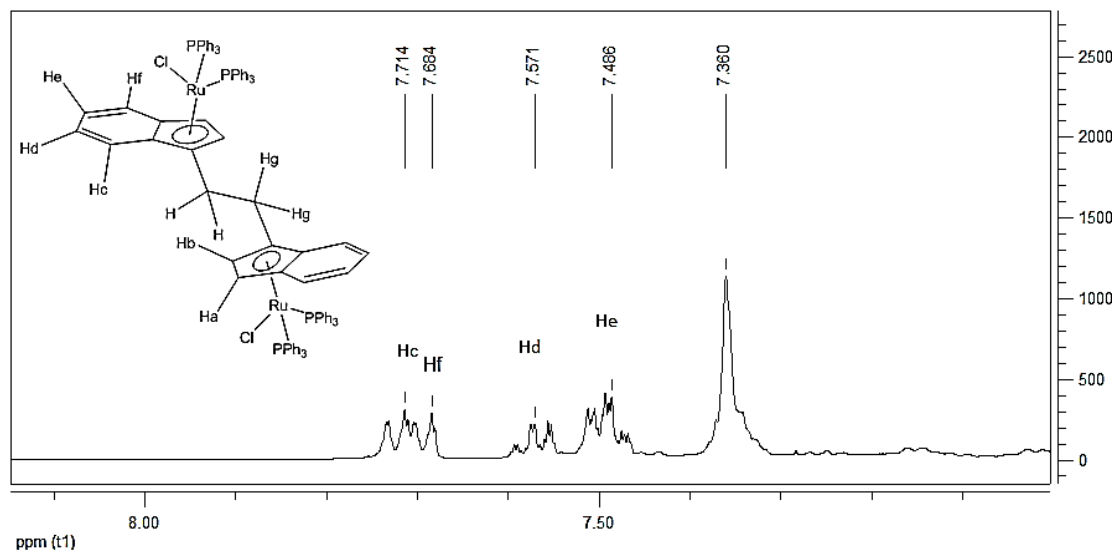


Figura 4-28: Ampliación de la región de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas en el espectro ^1H RMN del producto Organometálico 10.

Algunas señales anchas que se observan se atribuyen probablemente a los rápidos cambios de hapticidad en el anillo de indeno, de hapto 5 a hapto 3, característico de este tipo de compuestos organometálicos (Figura 4-29). Esta situación impide que se observe con claridad los acoplamientos esperados para estos sistemas y que se observan también en los ligantes derivados de indeno, confirmando así un comportamiento similar en este tipo de compuesto.

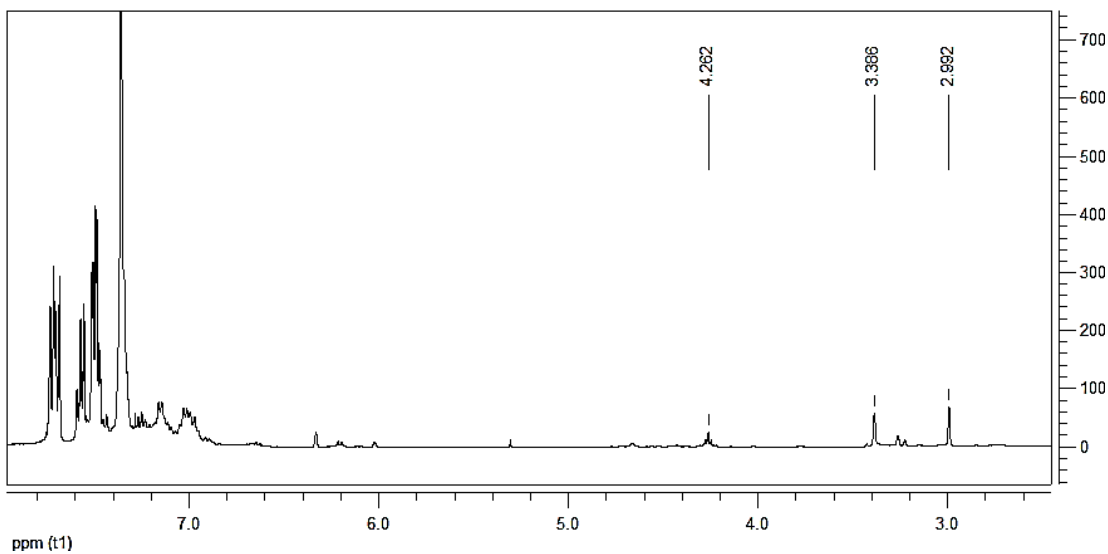


Figura 4-29: Espectro ^1H RMN del producto organometálico **10. (anexo O)**

Dada la presencia de fosfinas, el producto organometálico **10** también se sometió a análisis de ^{31}P RMN (Figura 4-30). El espectro fue referenciado con H_3PO_4 y muestra la señal de las fosfinas coordinadas en 49.3 ppm. Esta señal indica la coordinación del sistema indenil-rutenio a las fosfinas y se presenta más desplazada debido a la unión al centro metálico. Además, se observa una única señal, lo que contribuye a la estructura simétrica propuesta del compuesto bimetálico. Las demás señales corresponden en -5.4 ppm a trifenilfosfina libre y en 29.2 ppm para oxo- trifenilfosfina.

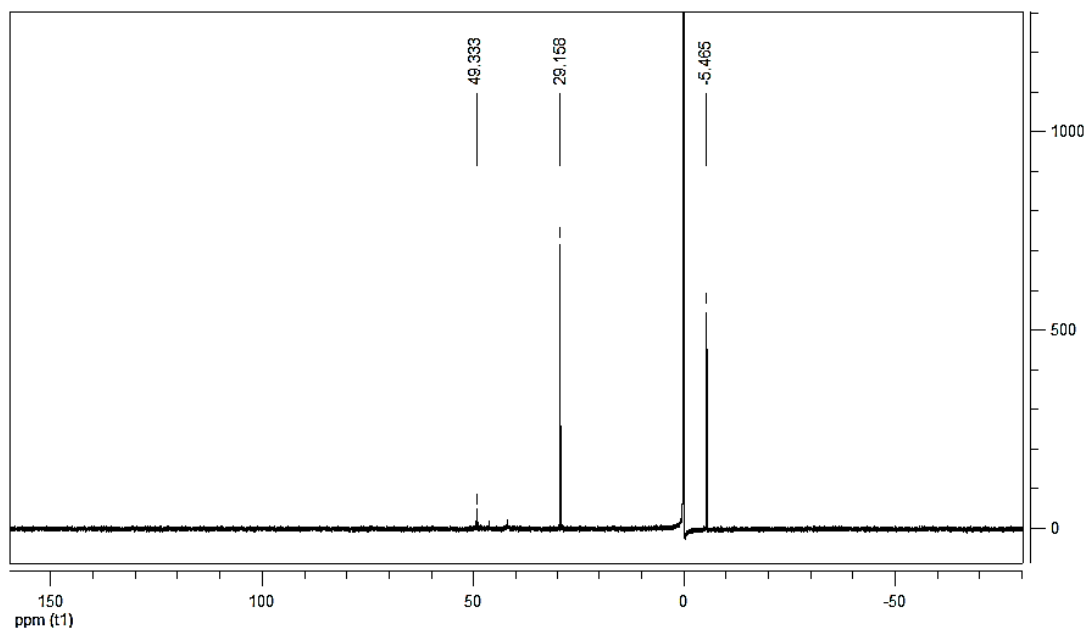


Figura 4-30: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 10 (anexo P).

4.2.3 Reacción de 1,3-bis-(3-indenil)propano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**). Síntesis del compuesto organometálico (**11**)

El producto organometálico **11** obtenido de la reacción entre 1,3-bis-(3-indenil)propano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**) fue sometido a estudios de estructura por RMN (^1H y ^{31}P), este compuesto presentan algunas características similares con los compuestos **9** y **10**. En la caracterización del ligante **6**, aparecen 2 señales características que determinan la estructura del compuesto y son importantes en la caracterización del producto organometálico **11**, para determinar el efecto del metal en la coordinación del ligante, que afecta directamente la espectroscopia de estas 2 señales. Estas 2 señales que aparecen en el ligante **6**, para los protones Ha y Hb son singletes anchos con un desplazamiento de 3.32 ppm y 6.23 ppm respectivamente. Al observar el espectro de ^1H RMN para el compuesto organometálico **11**, el protón Ha, aparece en 3.34 ppm como un singlete ancho que no permite observar el acoplamiento con el protón Hb, el protón Hb aparece en 4.22 ppm con una multiplicidad de triplete debido al posible

acoplamiento con los protones Hg acoplado a larga distancia a través del sistema π . Este resultado evidencia la coordinación del ligante con el metal y un comportamiento similar con los compuesto **9** y **10**. El desplazamiento a campo alto del protón Hb es debido posiblemente a que el metal esta enriquecido electrónicamente generando un efecto de protección en este protón, además los grupos metilénicos electrodonores del puente pueden estar generar protección en el protón Hb, efecto que no ocurría en el ligante **6** debido a su naturaleza vinilica. En la señal para el protón Hg y Hh, en el compuesto **6** se observa un singlete en 2.69 ppm y un multiplete en 2.15 ppm respectivamente. En el producto organometálico el protón Hg se observa un multiplete ancho en 2.68 ppm y en Hh un multiplete en 2.11 confirmando la presencia del puente en el compuesto organometálico **11**, la presencia de esta señal, contribuye a la caracterización de la estructura propuesta (Figura 4-31).

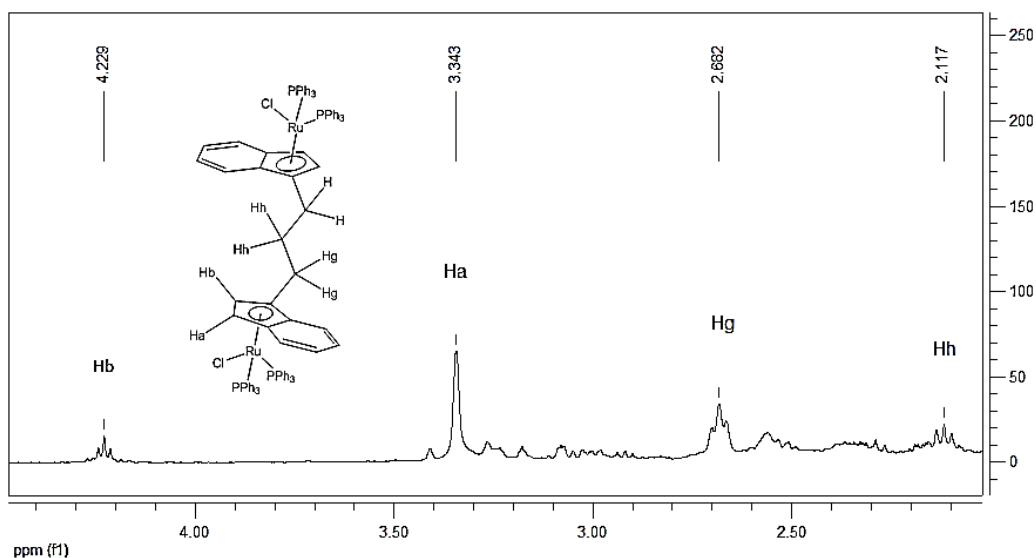


Figura 4-31: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ¹H RMN del derivado bimetalico [Ru₂Cl₂(PPh₃)₄{C₃H₆(1- η ⁵-C₉H₆)₂}] (11)

En la parte aromática proveniente de las fosfinas, se puede observar en el espectro para estos protones señales en 7.25 ppm para 68 hidrógenos. En el fragmento de indeno las señales para los protones aromáticos, entre 7.37 y 7.47 ppm. Las distintas señales no se

observan con claridad, debido al solapamiento por la gran cantidad de señales aromáticas (Figura 4-32).

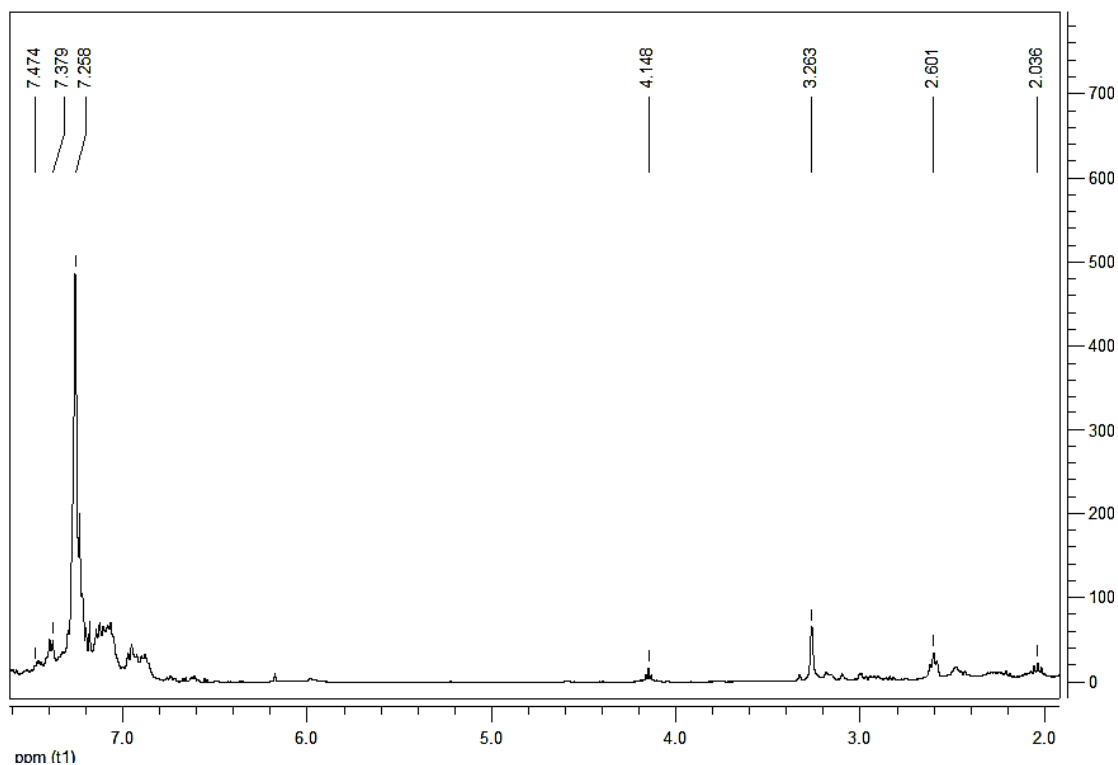


Figura 4-32: Espectro ¹H RMN del producto organometálico 11 (anexo Q).

Algunas señales anchas que se observan se atribuyen probablemente a los rápidos cambios de hapticidad en el anillo de indeno, de hauto 5 a hauto 3, característico de este tipo de compuestos organometálicos. Esta situación impide que se observen con claridad los acoplamientos esperados para estos sistemas y que se observan también en los ligantes derivados de indeno, confirmando así un comportamiento similar en este tipo de compuestos.

Dada la presencia de fosfinas, el producto organometálico **11** también se sometió a análisis de ³¹P RMN (Figura 4-33). El espectro fue referenciado con H₃PO₄ y muestra la señal de las fosfinas coordinadas en 49.1 ppm. Esta señal indica la coordinación del sistema indenil-rutenio a las fosfinas y se presenta más desplazada respecto del derivado indenilo no sustituido. Además, se observa una única señal, lo que contribuye a la

estructura simétrica propuesta del compuesto bimetálico. La señal en -5.4 ppm corresponden trifenilfosfina libre y en 29.2 ppm para oxo- trifenilfosfina.

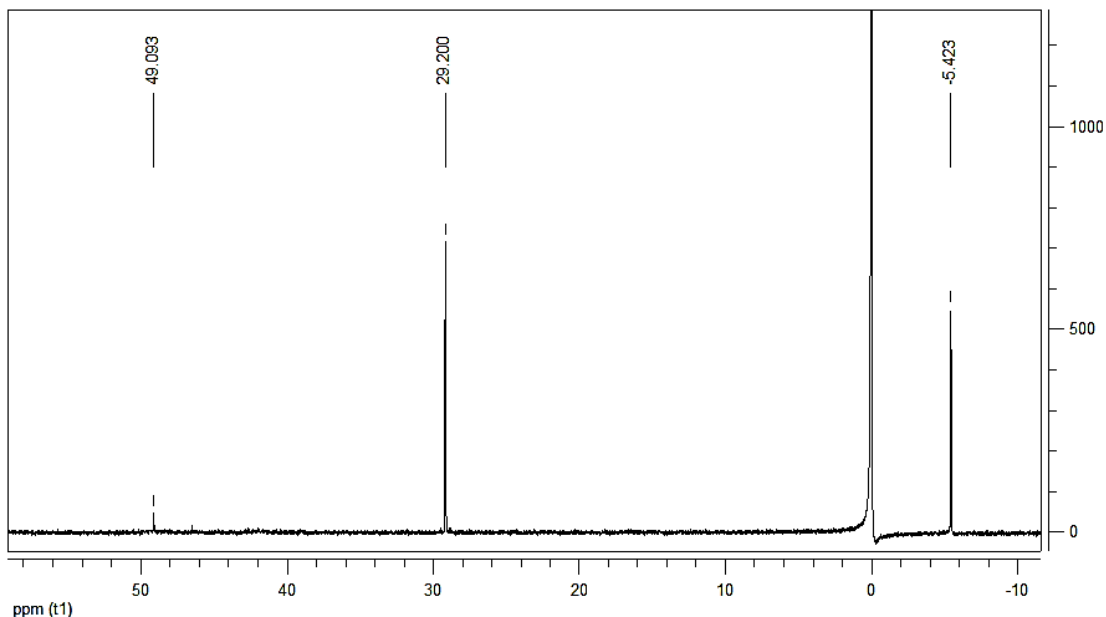


Figura 4-33: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 11 (anexo R).

4.2.4 Reacción de 1,4-bis-(3-indenil)butano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**). Síntesis del compuesto organometálico (**12**)

El producto organometálico **12** obtenido de la reacción entre 1,4-bis-(3-indenil) butano con dos equivalentes de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**8**) fue sometido a estudios de estructura por RMN (^1H y ^{31}P), este compuesto presentan algunas características similares con los compuestos **9**, **10** y **11**. En la caracterización del ligante **7**, aparecen 2 señales que determinan la estructura del compuesto y son importantes en la caracterización del producto organometálico **12** para determinar el efecto del metal en la coordinación del ligante. Estas 2 señales que aparecen en el ligante **7**, para los protones Ha y Hb son singletes anchos con un desplazamiento de 3.31 ppm y 6.19 ppm respectivamente. Al

observar el espectro de ^1H RMN para el compuesto organometálico **12**, el protón Ha, aparece en 3.33 ppm como un singlete ancho, el protón Hb aparece en 4.23 ppm con una multiplicidad de triplete debido al posible acoplamiento con los protones Hg acoplado a larga distancia a través del sistema π . Este resultado evidencia la coordinación del ligante con el metal y un comportamiento similar con los compuesto **9**, **10** y **11**. El desplazamiento a campo alto del protón Hb es debido posiblemente a que el metal está enriquecido electrónicamente generando un efecto de protección en este protón, además los grupos metilénicos electrodonores del puente pueden estar generando protección en el protón Hb, efecto que no ocurriría en el ligante **7** debido a su naturaleza vinílica. En la señal para el protón Hg y Hh, en el compuesto **7** se observa un singlete en 2.60 ppm y un multiplete en 1.81 ppm respectivamente. En el producto organometálico el protón Hg se observa un multiplete ancho en 2.62 ppm y en Hh un multiplete en 1.82 confirmando la presencia del puente en el compuesto organometálico **12**, la presencia de esta señal, contribuye a la caracterización de la estructura propuesta (Figura 4-34).

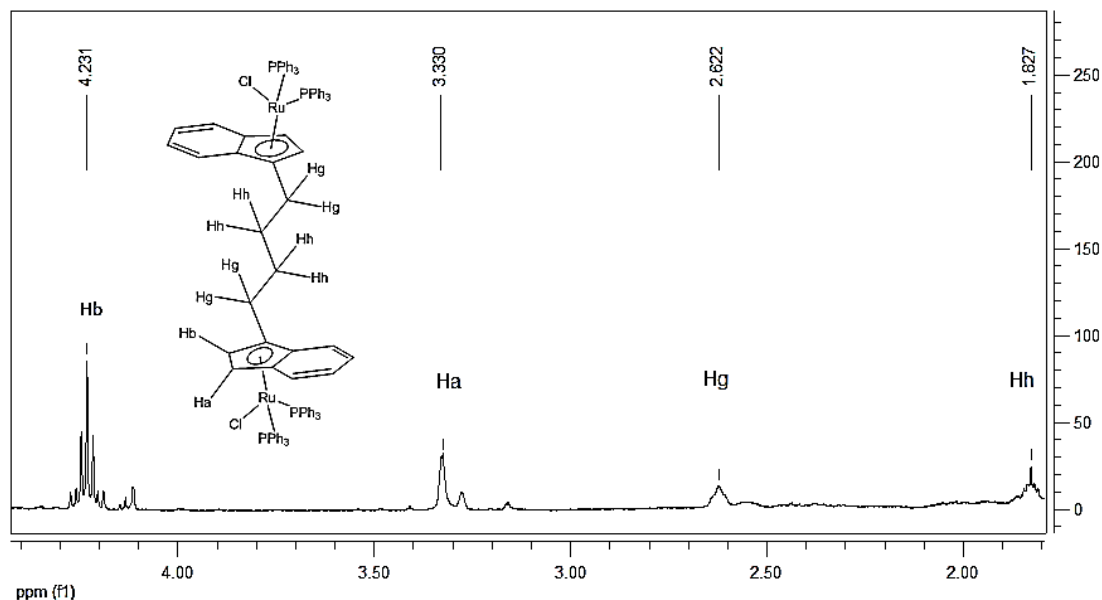


Figura 4-34: Ampliación de la región de los protones Ha, Hb y metilénicos del puente del espectro ^1H RMN del derivado bimetalico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_4\text{H}_8(1-\eta^5-\text{C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (**12**)

En la parte aromática proveniente de las fosfinas, se pueden observar en el espectro para estos protones señales en 7.35 ppm para 30 hidrógenos. En el fragmento de indeno las señales para los protones aromáticos, se observa para el protón Hc un multiplete en 7.70 ppm, para el protón Hf se observa un multiplete en 7.67 ppm, para el protón Hd se observa un multiplete en 7.49 ppm y para He se observa un multiplete en 7.55 ppm, este tipo de señales se observa compleja debido al acoplamiento que se da entre los distintos protones de esta región del derivado. (Figura 4-35).

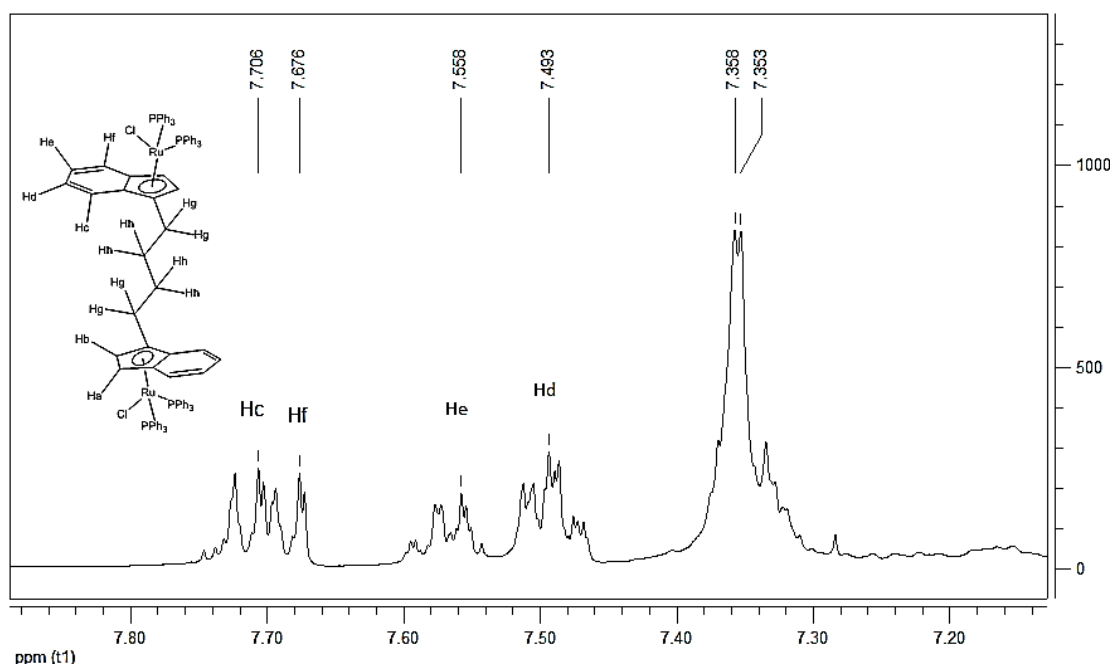


Figura 4-35: Ampliación de la región de la parte aromática proveniente del fragmento de indeno y de las fosfinas en el espectro ^1H RMN del producto Organometálico 12.

Algunas señales anchas que se observan se atribuyen probablemente a los rápidos cambios de hapticidad en el anillo de indeno, de hapto 5 a hapto 3, característico de este tipo de compuestos organometálicos (figura 4-36). Esta situación impide que se observen con claridad los acoplamientos esperados para estos sistemas y que se observan

también en los ligantes derivados de indeno, confirmando así un comportamiento similar en este tipo de compuestos.

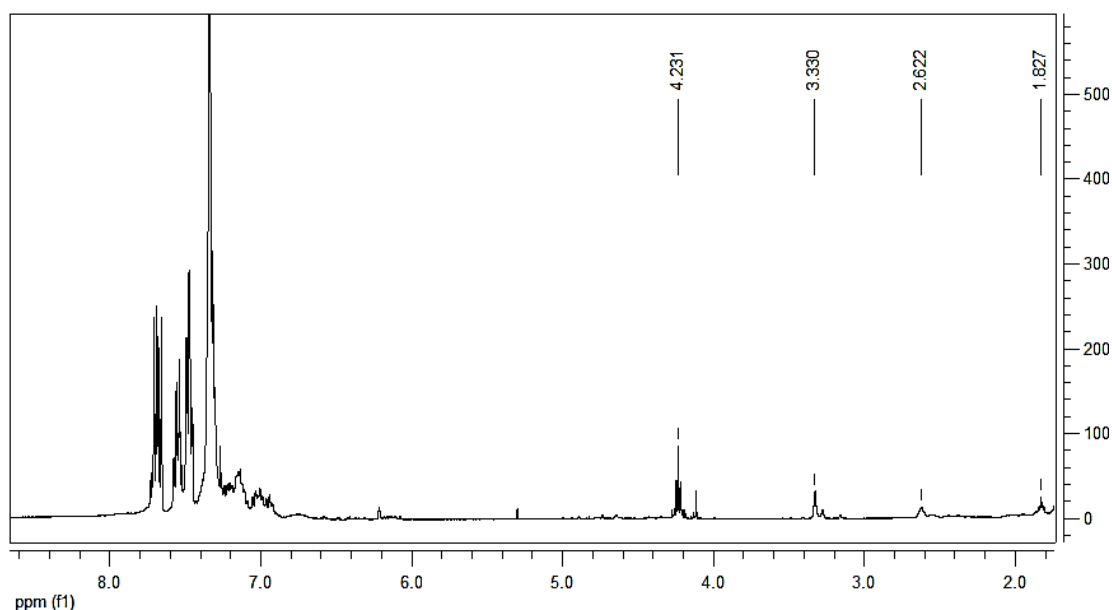


Figura 4-36: Espectro ¹H RMN del producto organometálico 12 (anexo S).

Dada la presencia de fosfinas, el producto organometálico **12** también se sometió a análisis de ³¹P RMN (Figura 4-37). El espectro fue referenciado con H₃PO₄ y muestra la señal de las fosfinas coordinadas en 46.5 ppm. Esta señal indica la coordinación del sistema indenil-rutenio a las fosfinas y se presenta más desplazada respecto del derivado indenilo no sustituido. Además, se observa una única señal lo que contribuye a la estructura simétrica propuesta del compuesto bimetálico. La señal en -5.4 ppm corresponden a trifenilfosfina libre y en 29.2 ppm para oxo- trifenilfosfina.

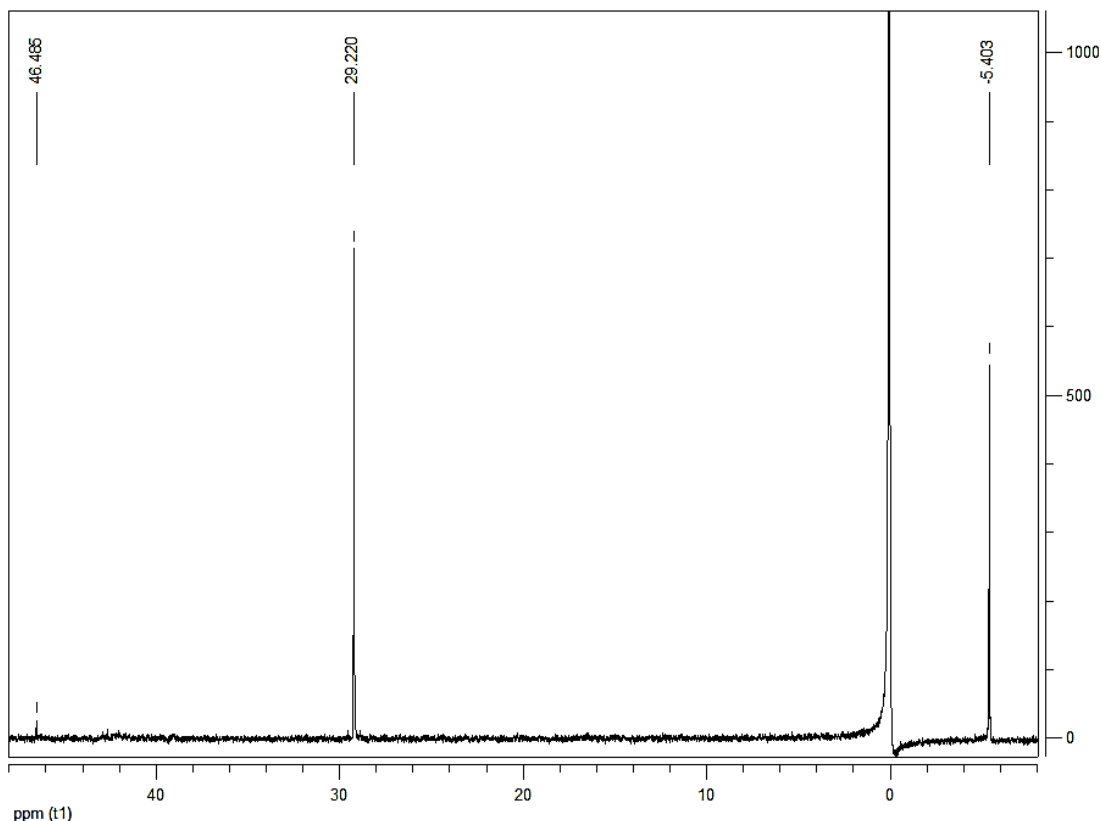


Figura 4-37: Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 12 (anexo T).

Los derivados bimetálicos presentados en este proyecto, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada no han sido reportados, por esta razón una de las principales inquietudes era determinar la presencia de los derivados bimetálicos formados. Una de las primeras evidencias que indicaron la presencia de los complejos bimetálicos se observa en los espectros RMN ^1H de los diferentes derivados obtenidos. Según esto se presentan diferencias espectroscópicas que a simple vista son estructuralmente significativas.

Al revisar los datos espectroscópicos de la caracterización de los ligantes y compuestos bimetálicos, se observan desplazamientos en ^1H RMN interesantes y significativos, siendo estos comparados en las Tablas 4-1 y 4-3.

Tabla 4-1. Asignación de señales ^1H -RMN, de ligantes puenteados de indeno.

Compuesto	Puente	H _g	H _h	H _a	H _b
<u>4</u>	-CH ₂ -	3.10 s	-	3.55 s	6.57 s
<u>5</u>	-CH ₂ -CH ₂ -	2.94 s	-	3.33 s	6.28 s
<u>6</u>	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2.69 m	2.15m	3.32 s	6.23 s
<u>7</u>	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -	2.60 m	1.81m	3.31 s	6.19 s

Tabla 4-3. Asignación de señales ^1H -RMN, de los productos organometálicos de rutenio con ligantes puenteados derivados de indeno.

Compuesto	Puente	H _g	H _h	H _a	H _b	^{31}P
<u>9</u>	-CH ₂ -	3.16 s	-	3.55 m	4.22 t	51.6
<u>10</u>	-CH ₂ -CH ₂ -	2.99 s	-	3.38 m	4.26 t	49.3
<u>11</u>	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2.68 m	2.11	3.34 m	4.22 t	49.1
<u>12</u>	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -	2.62 m	1.82	3.33 m	4.23 t	46.5

En la Tabla 4-3 al revisar los datos relacionados con la caracterización de los derivados bimetalicos obtenidos, se observa en los protones H_a y H_b comportamientos interesantes. Con respecto al desplazamiento observamos la presencia de los protones H_a y H_b en la región de 3.30 a 4.30 ppm, indicando que los grupos metilénicos están enriqueciendo electrónicamente estos hidrógenos, generando protección en los mismos. Para el protón H_b en los distintos espectros de los compuestos **9**, **10**, **11** y **12** se observan señales con multiplicidad de triplete, debido al posible acoplamiento con los protones del puente.

En los datos obtenidos en los espectros de ^{31}P RMN, para los derivados organometálicos, se observa que a medida que el puente se extiende, el fosforo se

protege cambiando así su desplazamiento en los distintos compuestos bimetálicos obtenidos de manera sistemática.

De esta manera, se evidencia que los ligantes puenteados derivados de indeno obtenidos en este proyecto coordinan efectivamente al rutenio obteniendo sistemas organometálicos bimetálicos de alta densidad electrónica.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

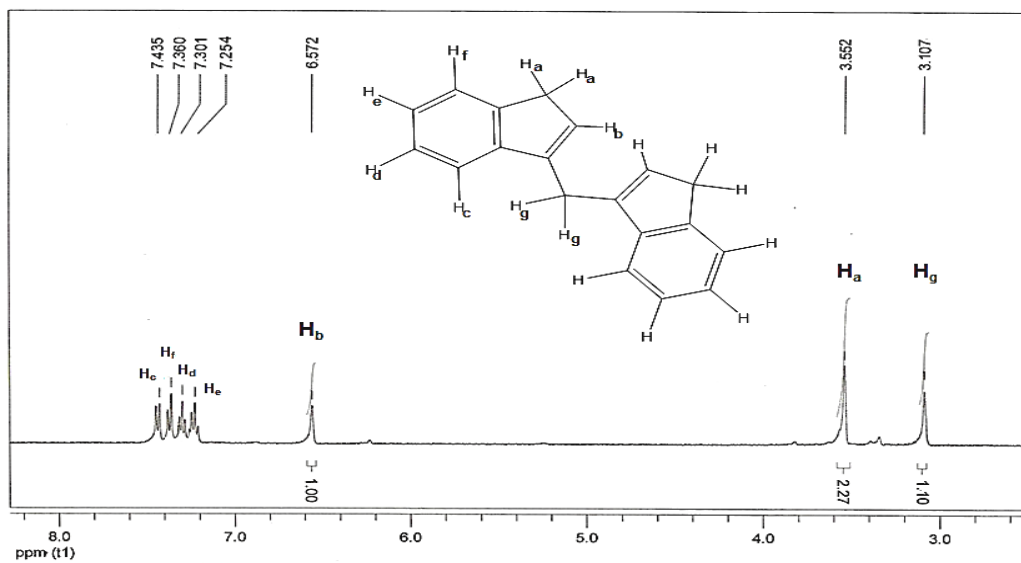
- Fue posible la síntesis de ligantes derivados de indeno con puentes de uno hasta cuatro átomos de carbono, utilizando como intermediarios indenil-sodio y los haluros correspondientes.
- Los rendimientos obtenidos para la síntesis de los ligantes puenteados derivados de indeno comparables con los disponibles en la literatura, indican la síntesis efectiva, económica y sencilla a partir de indenil-sodio.
- Se presenta caracterización del ligante 1,3-bis-(3-indenil)propano (**6**) y se aporta con la síntesis y caracterización de un nuevo ligante 1,4-bis-(3-indenil)butano (**7**).
- Los ligantes puenteados derivados de indeno muestran un enriquecimiento electrónico generado por la longitud del puente y la posibilidad de obtener sistemas organometálicos que puedan ser interesantes por su factible actividad catalítica.
- Fue posible la síntesis de compuestos bimetálicos de rutenio con ligantes puenteados derivado de indeno, realizando su caracterización con espectroscopia de RMN ^1H y ^{31}P . Logrando así la caracterización de 4 nuevos compuestos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{CH}_2(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (**9**), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_2\text{H}_4(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (**10**), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_3\text{H}_6(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (**11**), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4\{\text{C}_4\text{H}_8(1-\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}]$ (**12**).
- Se contribuyó al conocimiento de compuestos bimetálicos de rutenio como ejemplos de sistemas con alta densidad electrónica.

5.2 Recomendaciones

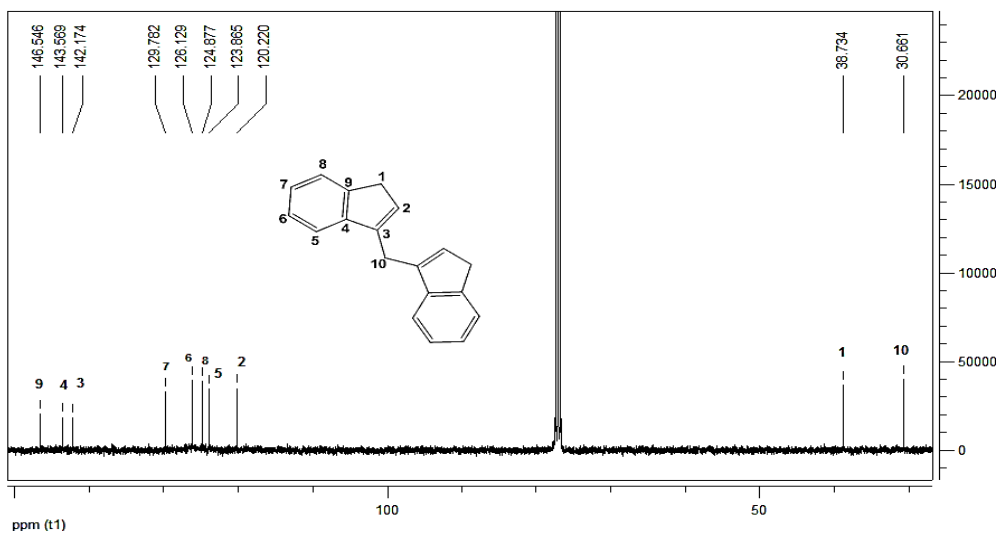
- Realizar estudios de reactividad para determinar la capacidad de comunicación entre los centros metálicos de los derivados bimetálicos sintetizados.
- Realizar ensayos de actividad catalítica de los derivados bimetálicos obtenidos tales como ensayos de polimerización de estireno empleando los compuestos bimetálicos **9**, **10**, **11**, y **12**, y evaluar la actividad catalítica de los mismos.

A. Anexo: Identificación de ligantes y compuestos organometálicos

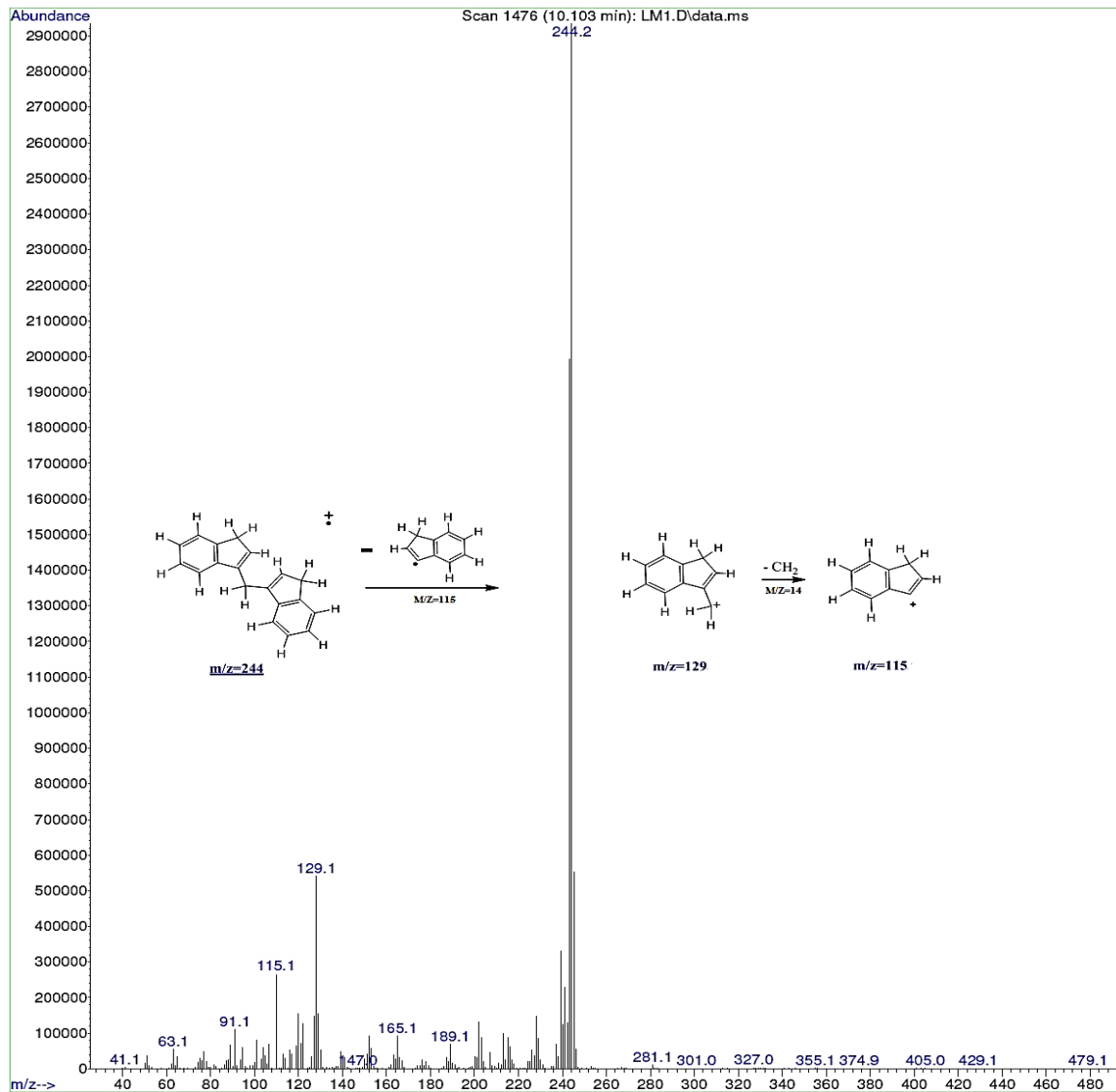
A. Espectro ^1H RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano



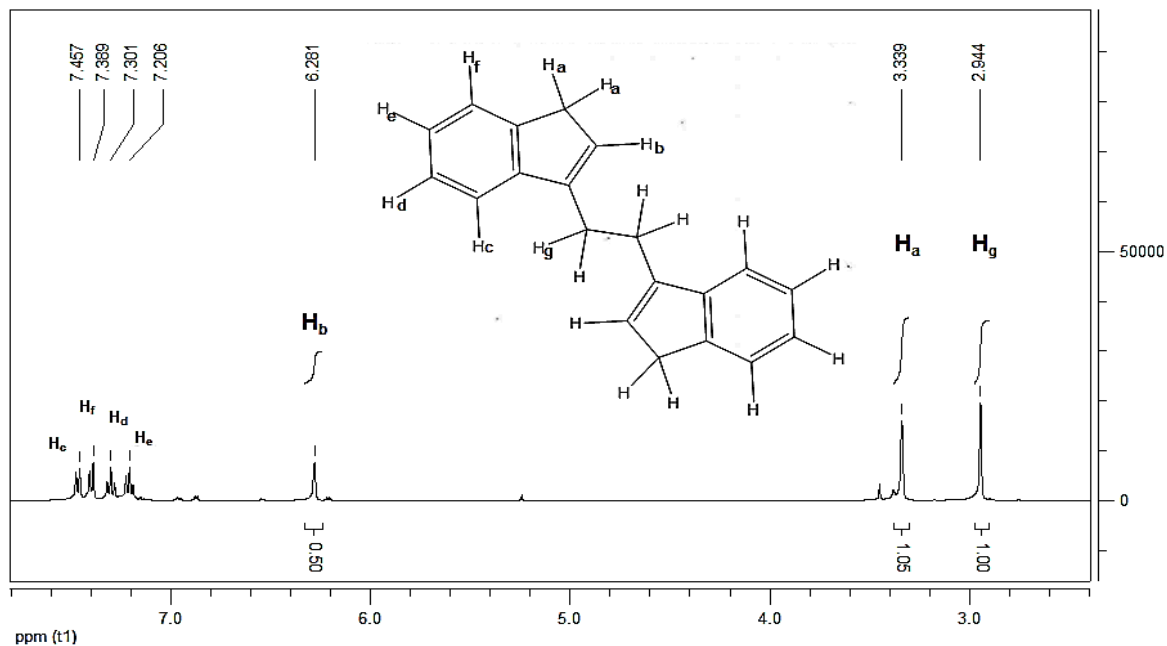
B. Espectro ^{13}C RMN 1,1-bis-(3-indenil)metano



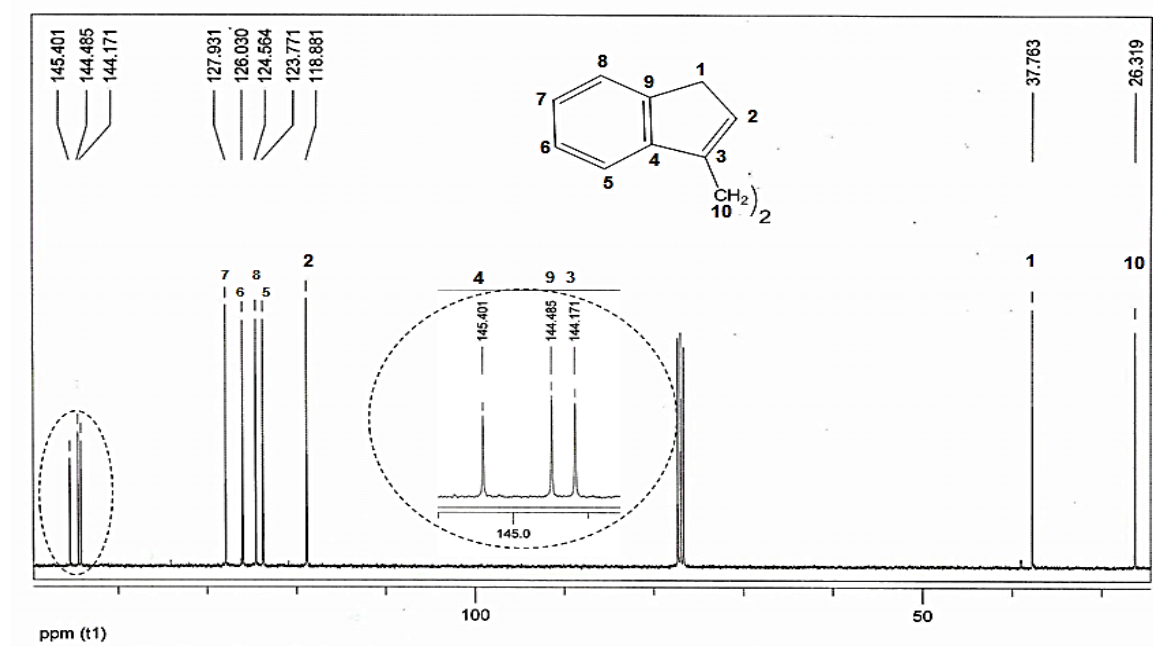
C. Espectro masas de 1,1-bis-(3-indenil)metano



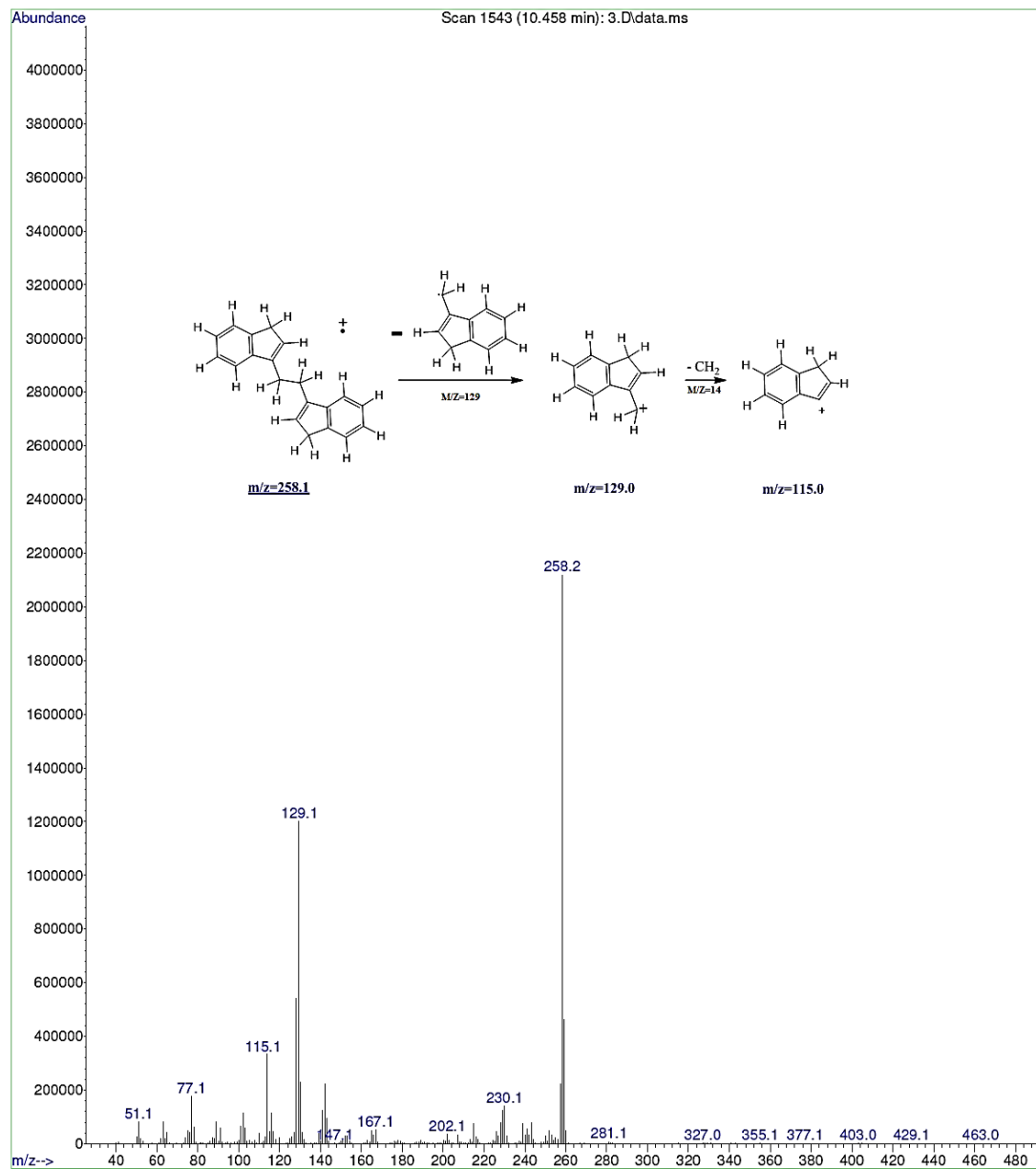
D. Espectro ^1H RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano

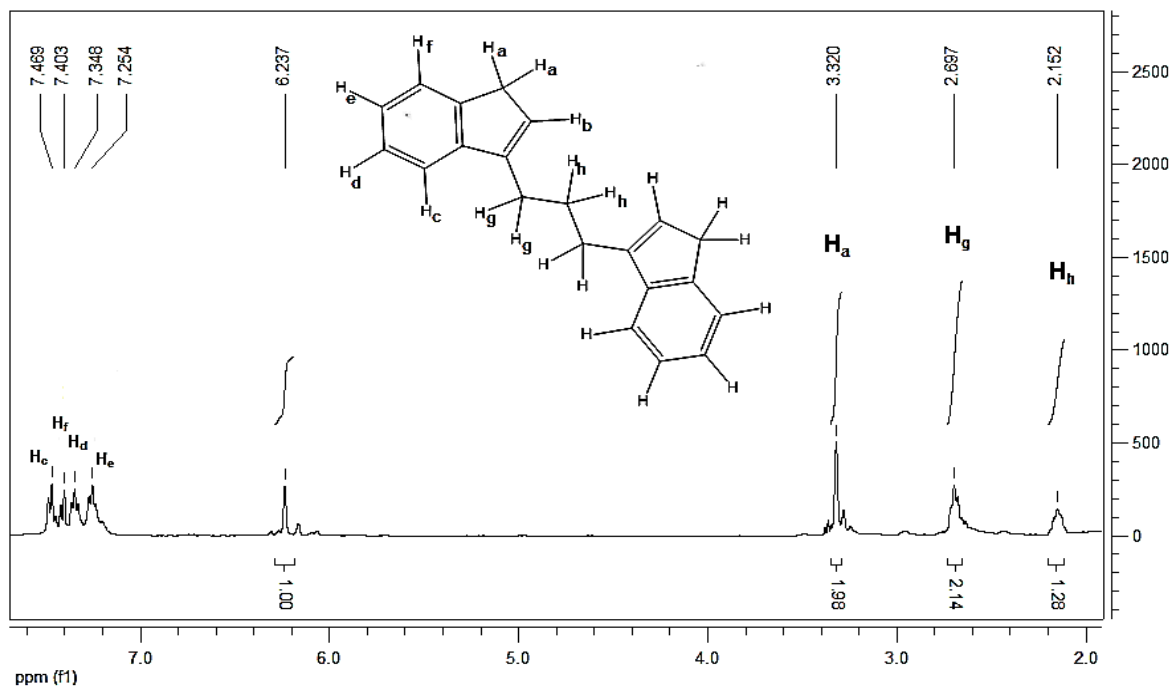
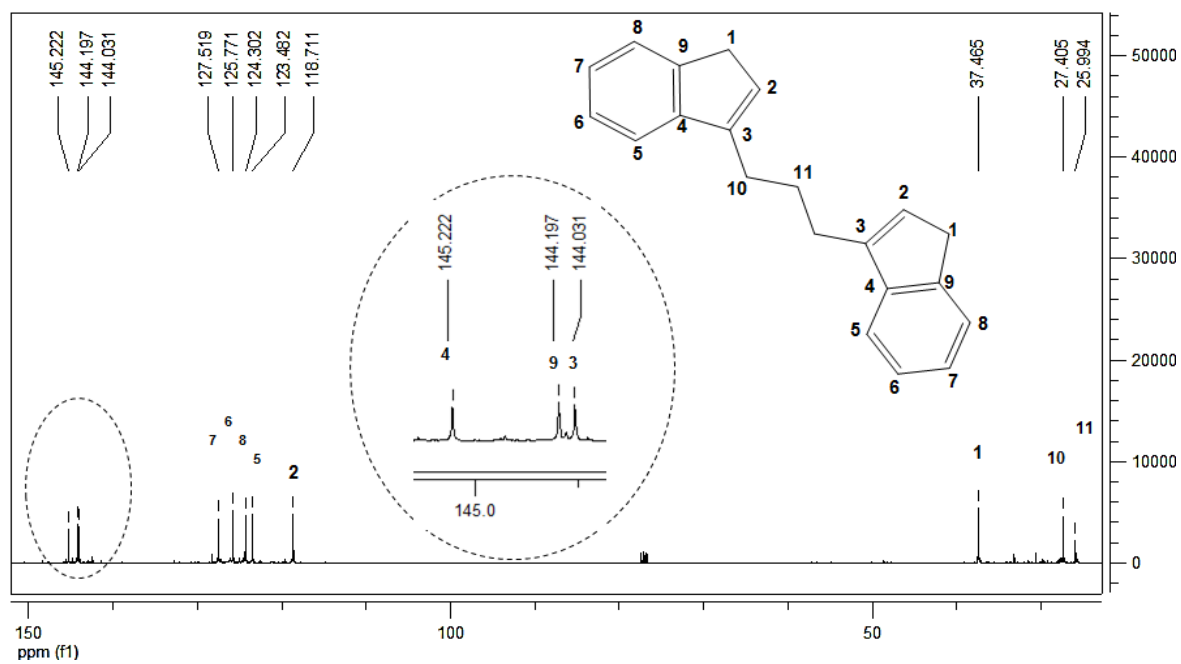


E. Espectro ^{13}C RMN 1,2-bis-(3-indenil)etano

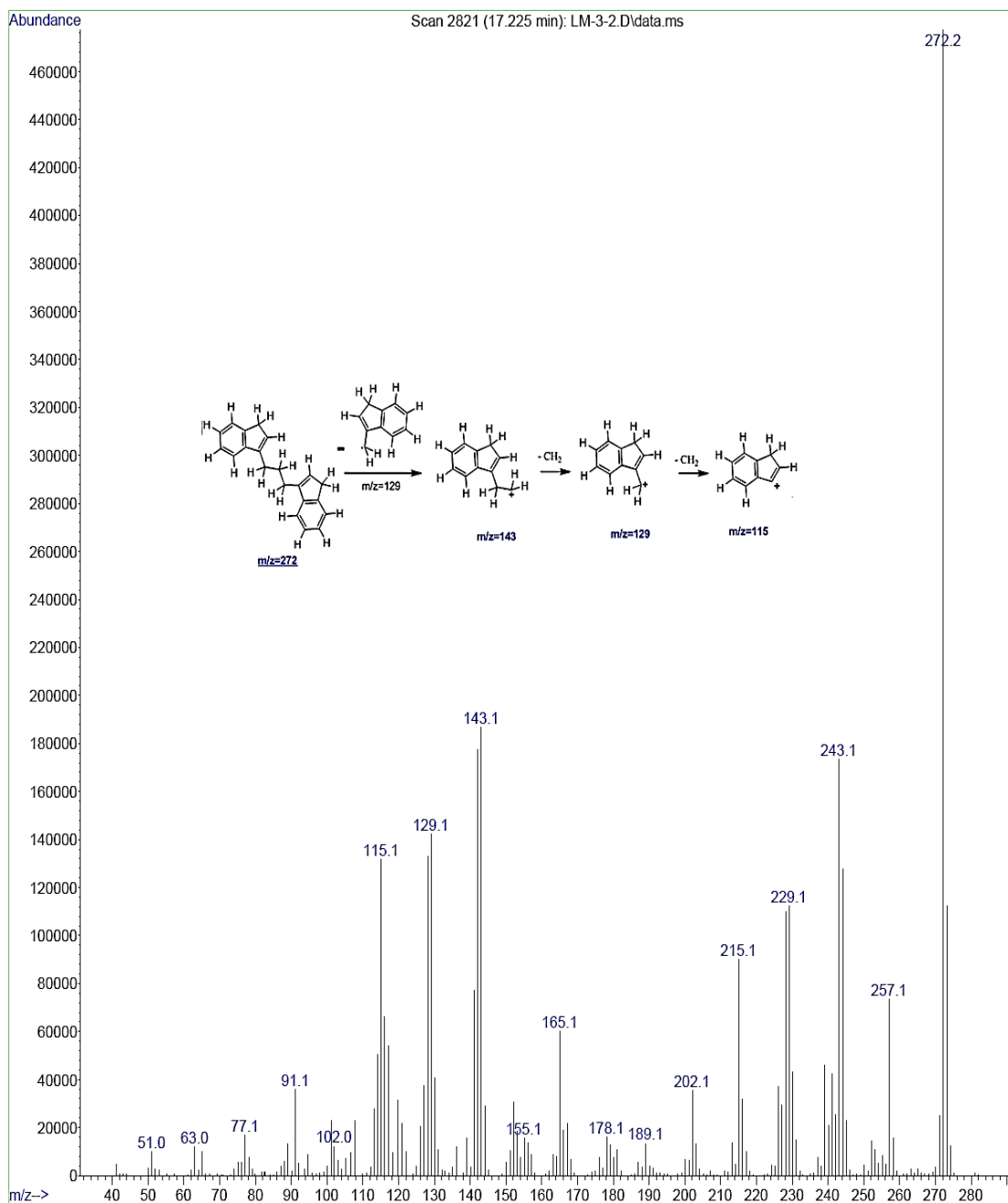


F. Espectro masas de 1,2-bis-(3-indenil)etano

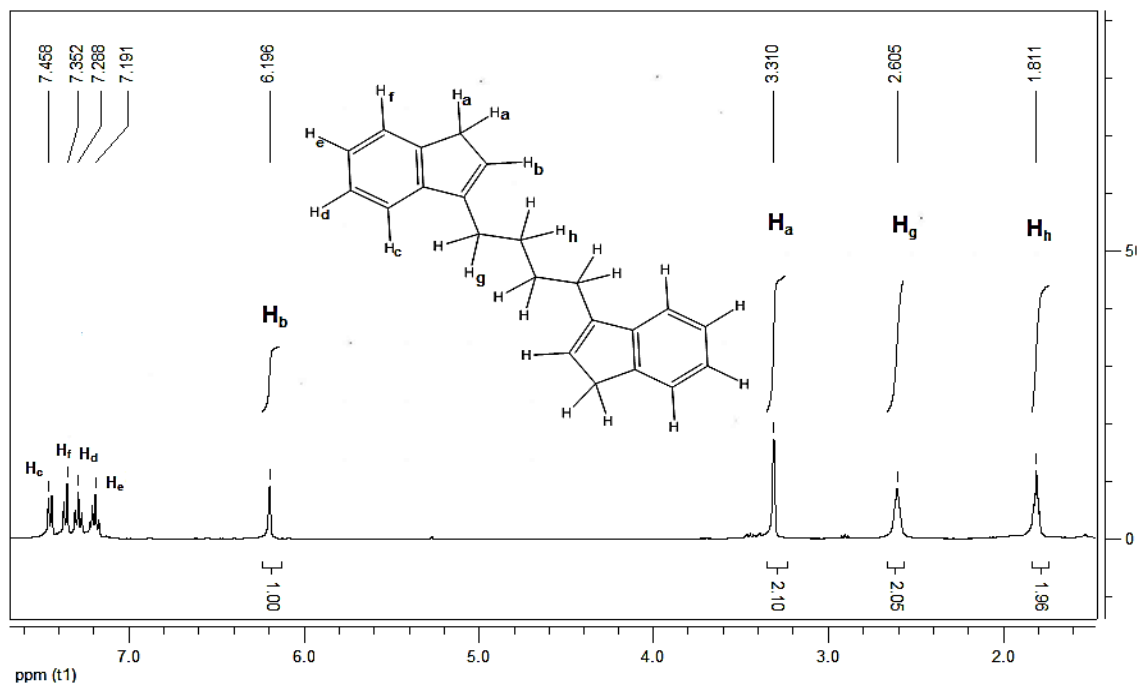


G. Espectro ^1H RMN 1,3-bis-(3-indenil)propano**H. Espectro ^{13}C RMN 1,3-bis-(3-indenil)propano**

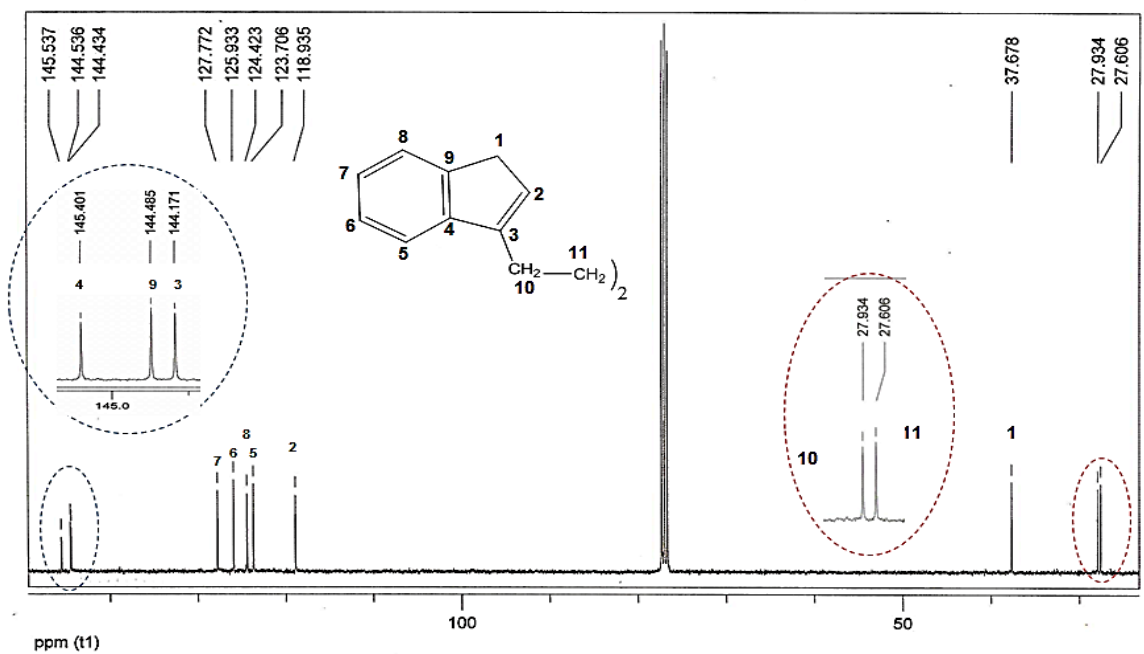
I. Espectro masas de 1,3-bis-(3-indenil)propano



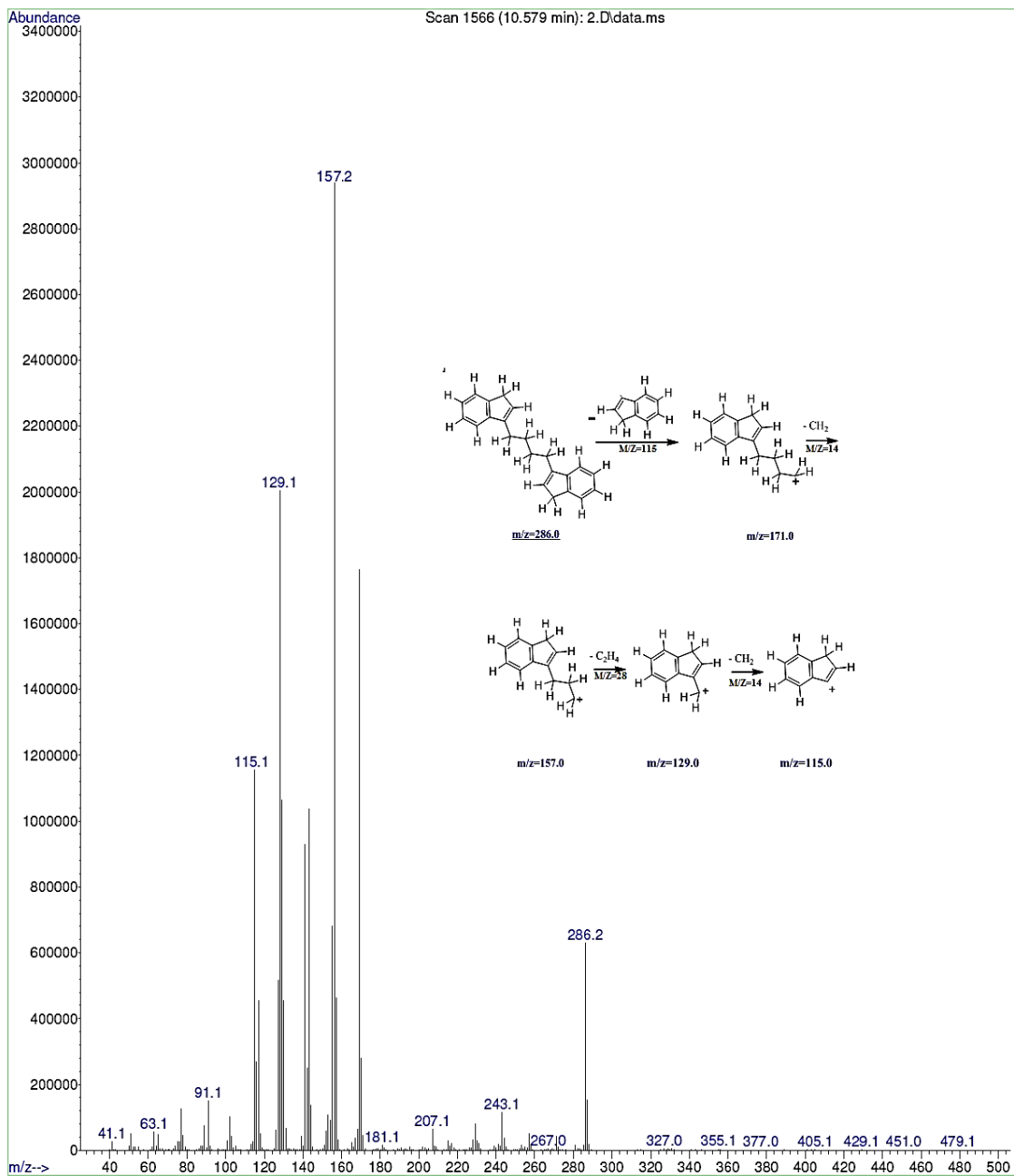
J. Espectro ^1H RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano

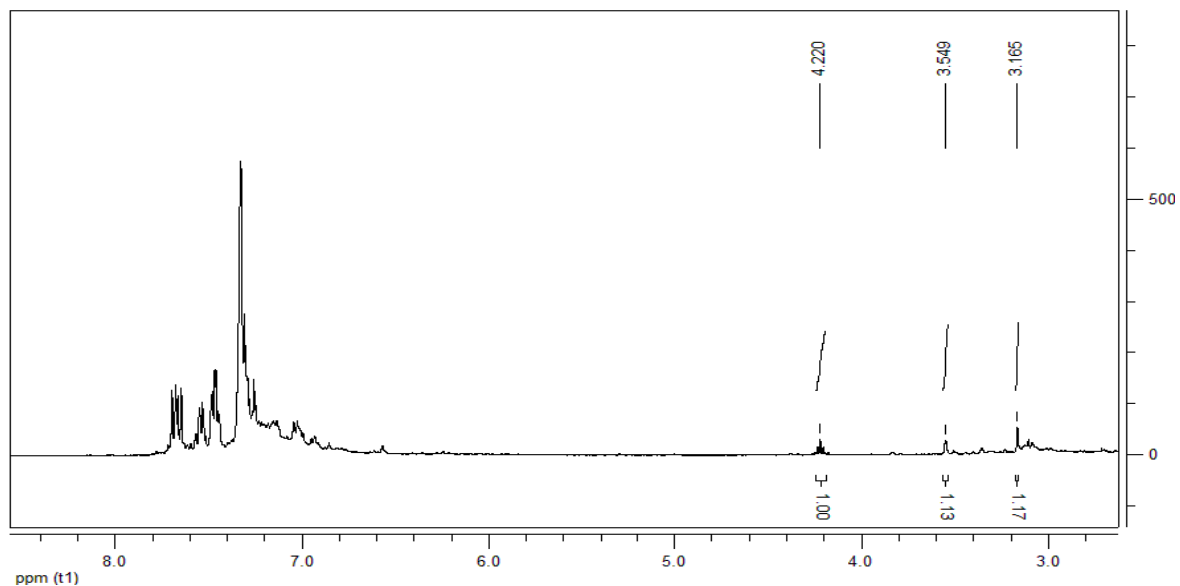
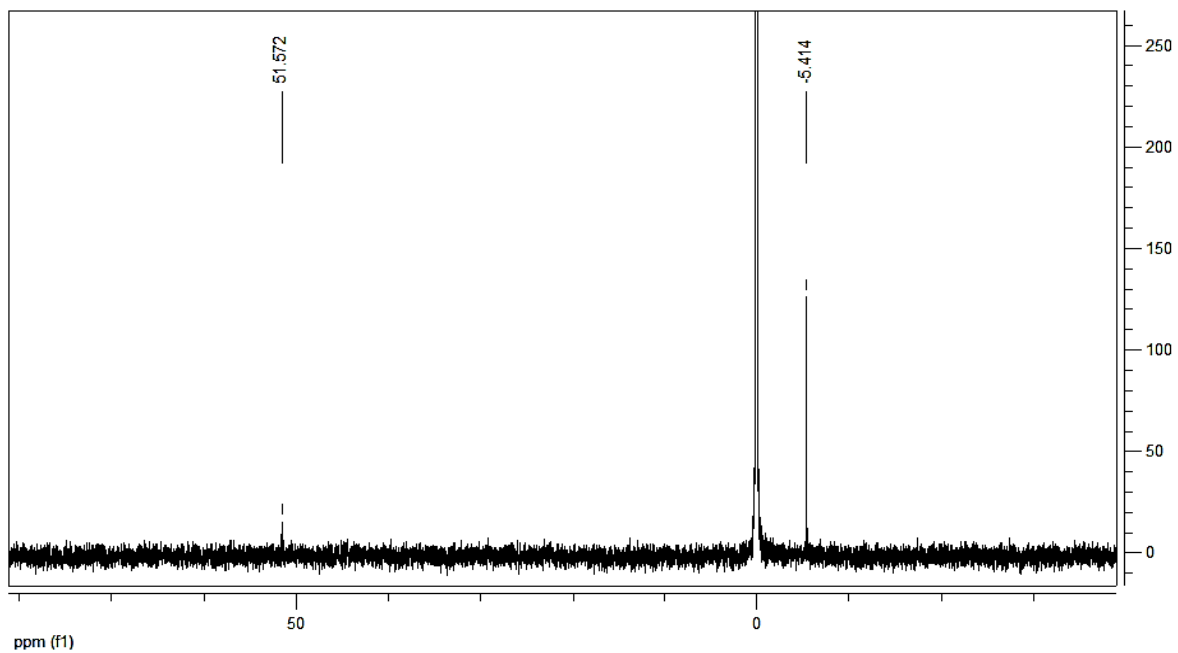


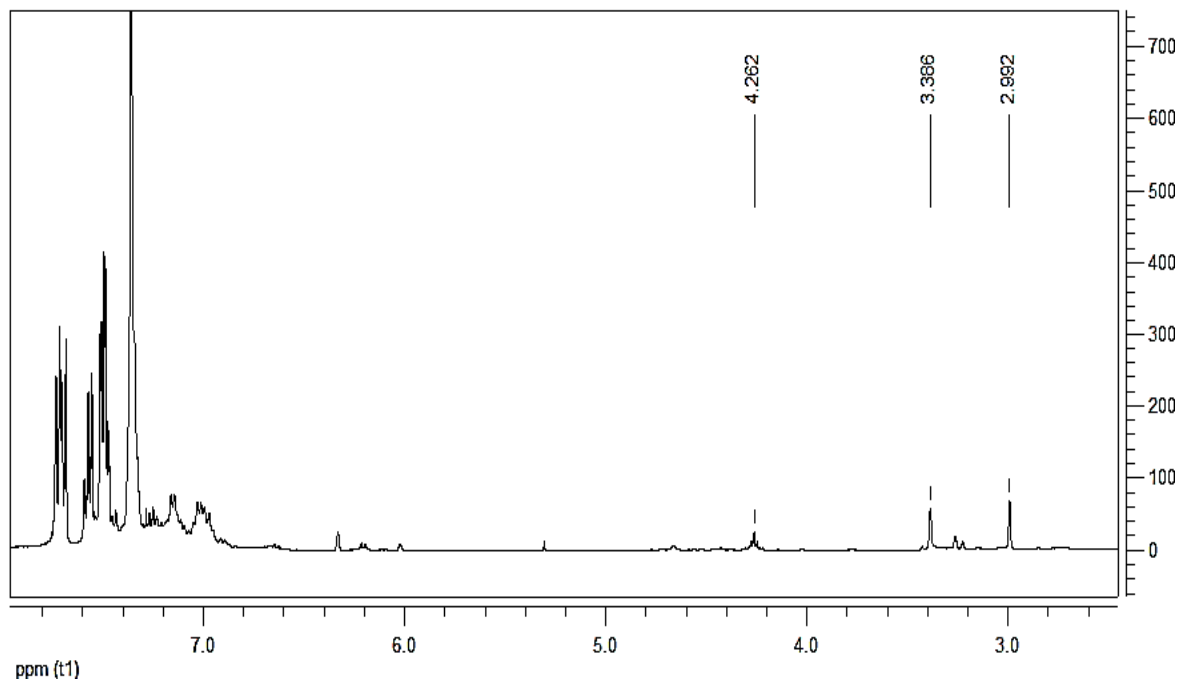
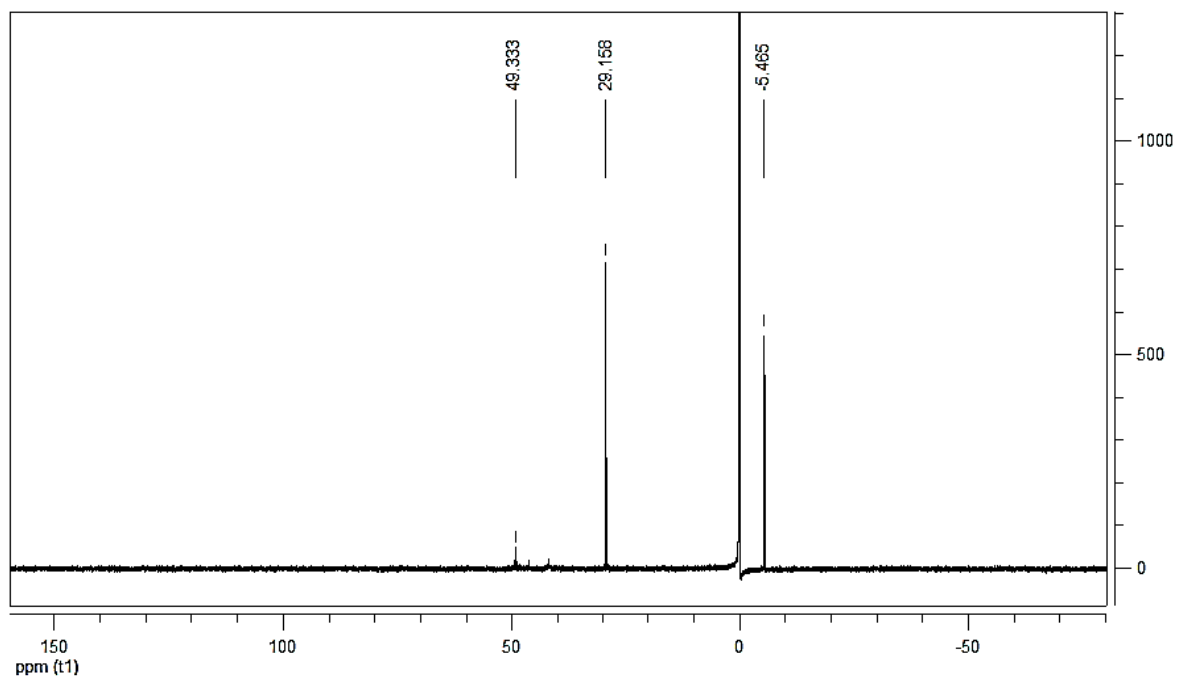
K. Espectro ^{13}C RMN 1,4-bis-(3-indenil)butano

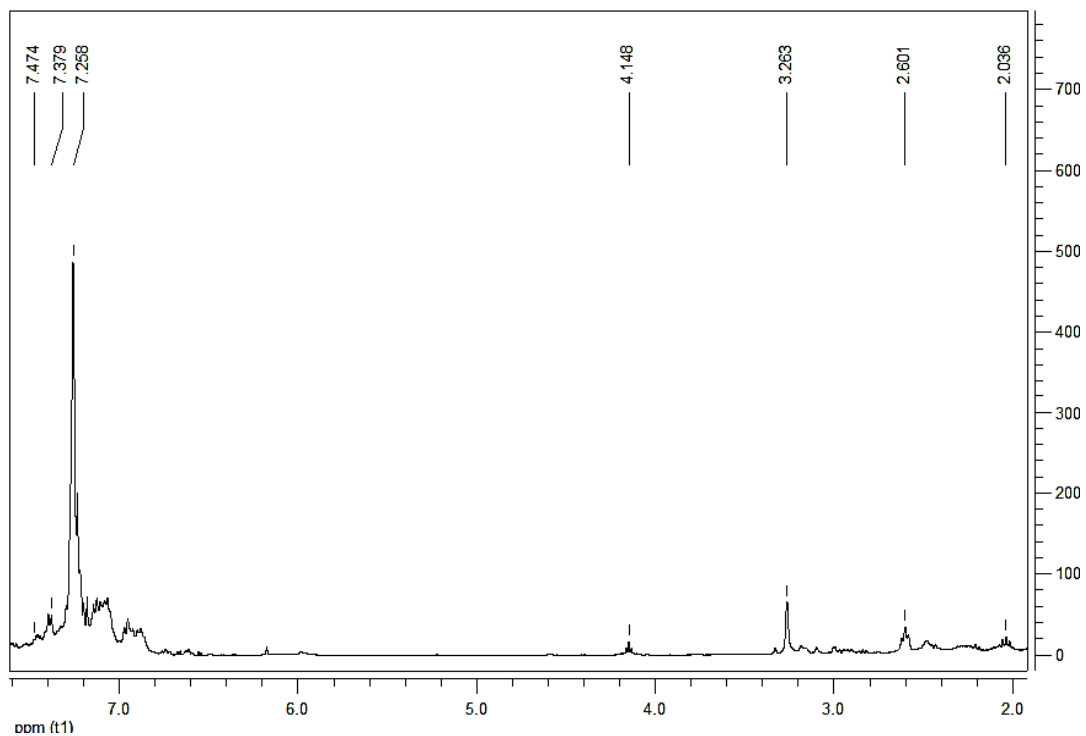
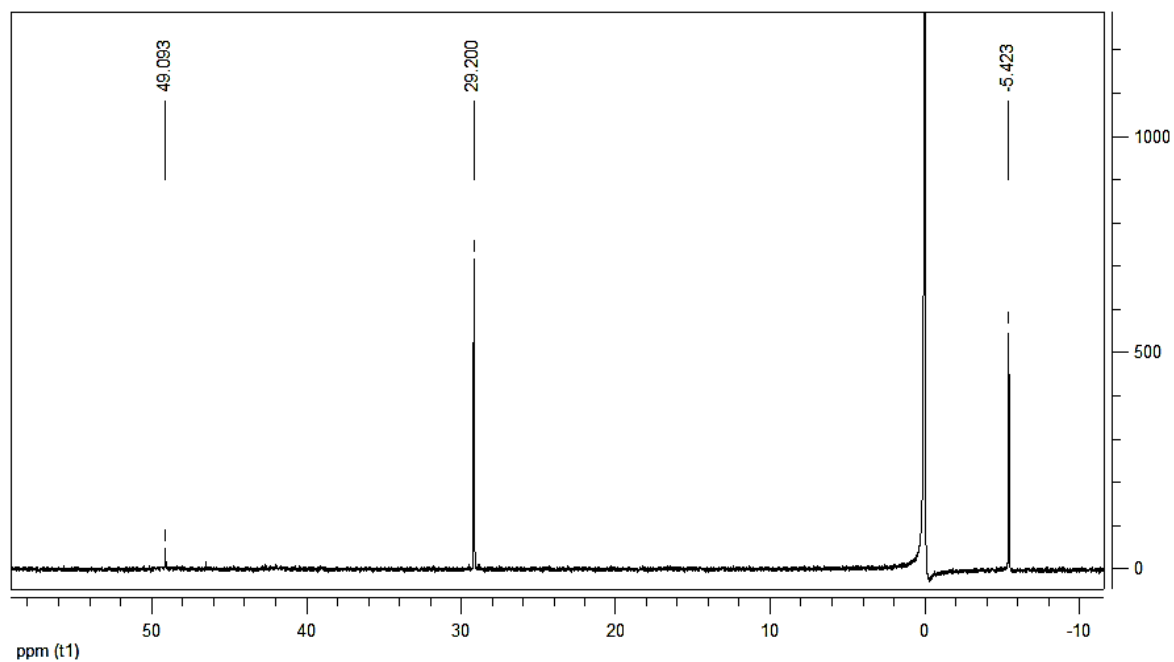


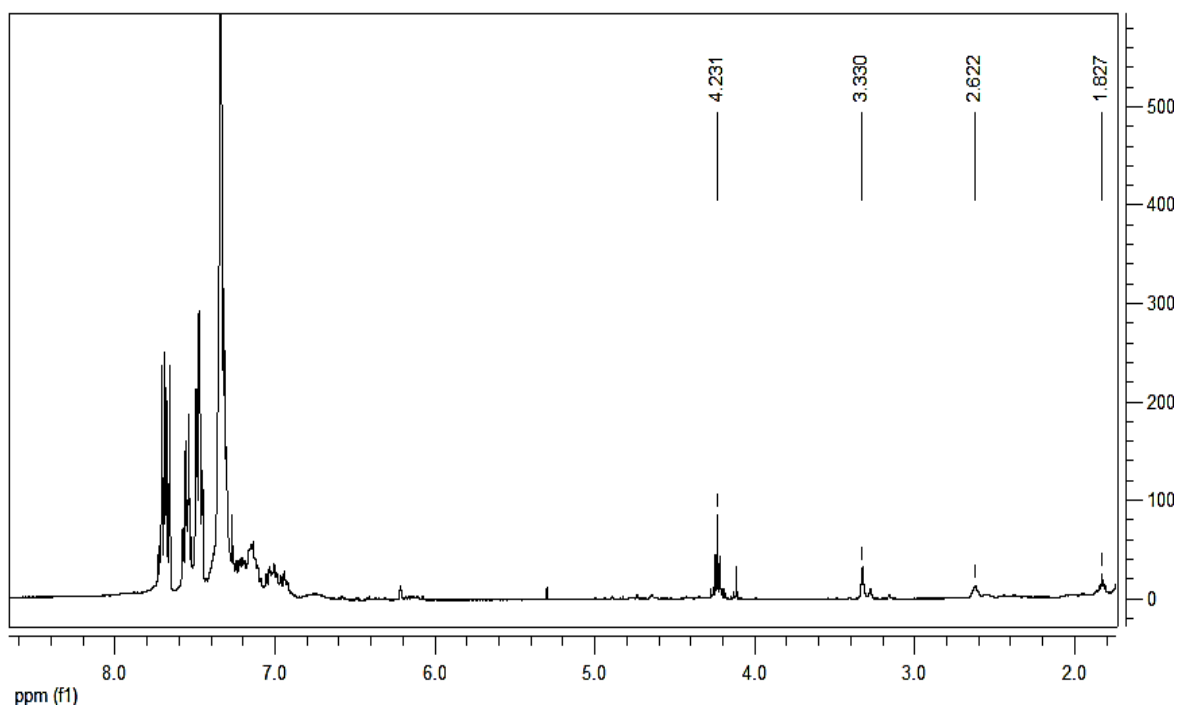
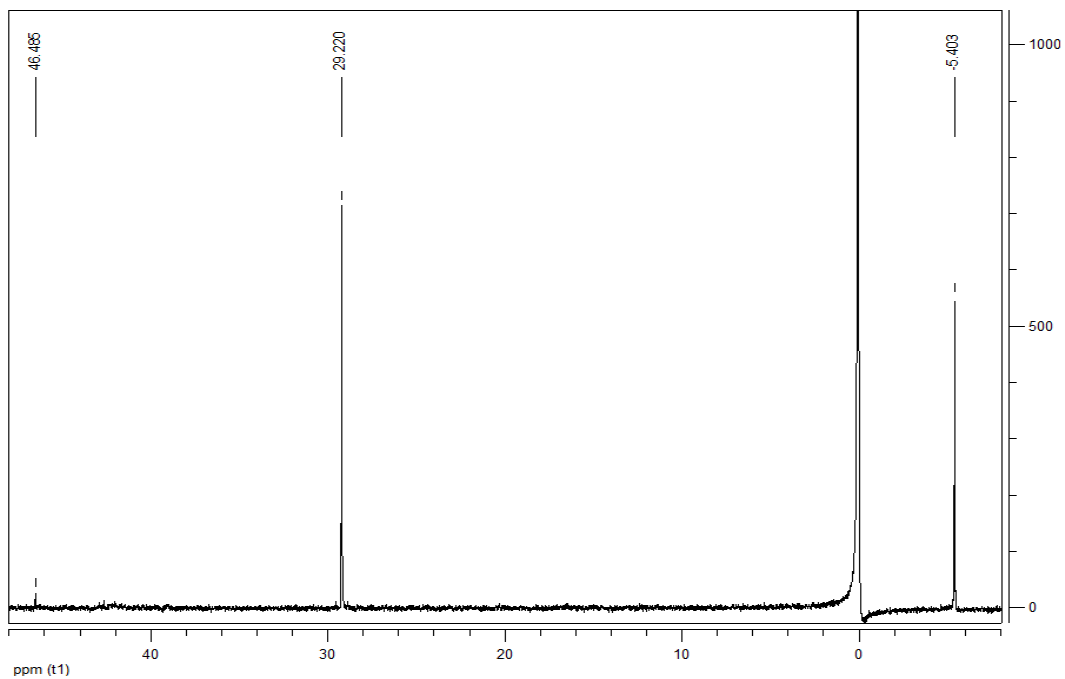
L. Espectro masas de 1,4-bis-(3-indenil)butano



M. Espectro ^1H RMN del producto organometálico 9**N. Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 9**

O. Espectro ^1H RMN del producto organometálico 10**P. Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 10**

Q. Espectro ^1H RMN del producto organometálico 11**R. Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 11**

S. Espectro ^1H RMN del producto organometálico 12**T. Espectro Espectro ^{31}P RMN del producto organometálico 12**

Bibliografía

1. Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907.
2. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Dnusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 77, 1708.
3. (a) Thaler, A. *C&EN*; Sept 11th **1995**, 15. b) Morse, P.M. *C&EN*; July 6th, **1998**, 11.
4. Tews, D.; Gaede, P. *Organometallics* **2001**, 20, 3869-3875.
5. Tutusaus, O.; Delfosse, S.; Demonceau, A.; Noels, A.; Nunez, R.; Vinas, C.; Teixidor, F.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 983.
6. Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Hattori, R.; Itoh, K.; *Organometallics.* **1998**, 17, 1910.
7. (a) Alvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Garcia, S.; Francisco, J.; Bassetti; *Organometallics*, **2001**, 20, 3762; (b) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Hattori, R.; Itoh, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4310; (c) Kundig, E.; Saudan, C.; Alezra, V.; Viton, F.; Bernardinelli, G.; *Angew. Chem, Int. Ed.* 40, **2001**, 4481.
8. (a) Fung, W.; Huang, X.; Man, M.; Ng, S.; Hung, M.; Lin, Z.; Lau, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11539; (b) Alvarez, P.; Bassett, M.; Gimeno, J.; Mancini, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8467.
9. Bassetti, M.; Marini, S.; Tortorella, F.; Cadierno, V.; Díez, J.; Gamasa, M.; Gimeno, J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 292, 593.
10. (a). Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules.* **1999**, 32, 3820; (b) Ando, T.; Kamigito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules.* **2000**, 33, 5825; (c). Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9994.
11. Malmstrom, E. E.; Hawker, C. J. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 923.
12. Zhou, J.; Yan, F. *Polymer Testing* **2004**, 23, 827.
13. Saillo, V. *Wear*, **1993** *Wear* 166, 169.
14. Gavrilova, A. L.; Bosnich, B. *Chem. Rev* **2004**, 104, 349.
15. Salata, M. R.; Marks, T. J. *Macromolecules* **2009**, 42, 1920.

16. Li, Y. F.; Ward, D. G.; Reddy, S. S.; Collins, S. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875.
17. Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683.
18. (a) Delville, M.-H. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 1. (b) de-Azevedo, C. G.; Vollhardt, K. P. C. *Synlett* **2002**, 1019. (c) Santi, S.; Benetollo, F.; Ceccon, A.; Crociani, L.; Gambaro, A.; Ganis, P.; Tiso, M.; Venzo, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 565. (d) Degrand, C.; Radecki-Sudre, A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 63. (e) Yeung, L. K.; Kim, J. E.; Chung, D. Y. K.; Rieger, P. H.; Sweigart, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3891. (f) Bonifaci, C.; Carta, G.; Ceccon, A.; Gambaro, A.; Santi, S.; Venzo, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 1630 (g) Burgos, F.; Chavez, I.; Manriquez, J. M.; Valderrama, M.; Lago, E.; Molins, E.; Delpech, F.; Castel, A.; Riviere, P. *Organometallics* **2001**, *20*, 1287.
19. (a) Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637. (b) Ward, M. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842. (c) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 431. (d) Belser, P.; Bernhard, S.; Blum, C.; Beyeler, A.; De Cola, L.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 155. (e) Heck, J.; Dabek, S.; Meyer-Fredrichsen, T.; Wong, H. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1217. (f) Benniston, C. A.; Harriman, A.; Li, P.; Sams, C. A.; Ward, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *125*, 13630. (g) Roue', S.; Lapinte, C.; Bataille, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2558.
20. (a) Manriquez, J. M.; Ward, M. D.; Reiff, W. M.; Calabrese, J. C.; Jones, N. L.; Carroll, P. J.; Bunel, E. E.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182. (b) Liu, T.-Y, Chen, J. Y.; Tai, C.-C.; Kwan, K. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 674. (c) Santi, S.; Ceccon, A.; Carli, F.; Crociani, L.; Bisello, A.; Tiso, M.; Venzo, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 2679. (d) Scott, W. E.; Craig, D. C.; Colbran, S. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2423.
21. Tews, D.; Escarpa, P. *Organometallics* **2004**, *23*, 968.
22. Amouri, H.; Besace, Y.; *J. Organometallics*, **1997**, *16*, 2160.
23. Schellenberg, S. *J. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 1925.
24. Ready, T.D.; Chien, J.; Rausch, M. *Macromolecules*. **1993**, *26*, 5822.
25. Chen, Y.; Raush, M.; Chien, J. *Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 1.
26. Shengli, G.; Ildiko, B.; Hauptmann, R.; Mathias, N.; Schneider, J. *Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1027.
27. Ceccon, A.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683.
28. Stradiotto, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *311*, 219.
29. Doering, W. *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 2458.

30. Doering, W. *Chem. Abstr.* **1962**, 57,3228.
31. (a) Brown, D. S.; Delville, M. H.; Vollhardt, K. P. C.; Astruc, D. *Organometallics* **1996**, 15, 2360. (b) El Amouri, H.; Besace, Y.; Vaissermann, J.; Jaouen, G.; McGlinchey, M. J. *Organometallics* **1994**, 13, 4426. (c) Delville, M. H.; Lacoste, M.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8310. (d) McGovern, P. A.; Vollhardt, K. P. C. *Synlett* **1990**,493. (e) El Amouri, H.; Besace, Y.; Vaissermann, J.; Ricard, L. *Organometallics* **1997**, 16, 2160. (f) Hilbig, H.; Köhler, F. H.; Mörtl, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 79.
32. Lichtenberger, D. L.; Gruhn, N. E.; Lempe, M. E.; Geiger, W.E.; Chin, T. T. *Inorg.Chim. Acta* 1995, 240, 623.
33. a) Gomez, P. De Jesus, E. Perez, A.I. Royo, P. *Organometallics*. **1993**, 12, 4633. b) Brunner, H. Grassi, R. Wachter, J. Buber, B. Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem* **1992**, 431, 143.
34. González, M.; Cuenca, T. *Coord. Chemistry Rev.* **2009**, 253, 1854-1881.
35. Bonifaci, C.; Gambaro, A.; Ganis, P.; Santi, S.; Valle, A.; Venzo, A. *Organometallics*, **1993**, 12, 4211.
36. Ceccon, A.; Santi, S, Venzo, A. *J. Mol. Catal.* **1991**, 69, L1.
37. Cary,D.; Webster, C.; Drewitt, M.; Barlow, S.; Green, J.; O'Hare, D. *Chem. Commun.* **1997**, 953.
38. Manríquez, J.; Ward, M.; Reiff, W.; Calabrese, J.; Jones, N.; Carroll, P.;Bunel, E.; Miller, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6182
39. Desbois, D.; Guillin, J.; Maiot, P.; Varret, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5280.
40. Weng, W.; Atta, M.: Arif, M.; Ernst. R. *Organometallics*. **1998**, 17, 4240, 3273.
42. Delville, M.H. *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, 1, 291.
43. Moreno, C.; Armanz, A.; Delgado C.; Moreno, A. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 139,
44. Barlow, D.; Ohare, S. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637.
45. Astruc, D. *Chem. Res.* **1997**, 30, 383.
46. Thièle, B.; Dtsch, D. *Chem. Ges.* **1990**, 33, 666.
47. Salzmman, P.M. *Helv. Chim. Acta.* **1967**, 50, 1831.

48. Guggenberger, F.; Tebbe L.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4137.
49. O'Connor, J.; Casey, C. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307.
50. Kerber, C.; Waldbaum, B. *Organometallics*. **1995**, 14, 4742.
51. Rerek, M. E.; Ji, L. N.; Basolo, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1208.
52. (a) Baker, R. T.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1986**, 5, 839. (b) Forschner, T. C.; Cutler, A. R.; Kullnig, R. K. *Organometallics* **1991**, 10, 889. (c) Ascenso, J. R.; Goncalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romao, C. C. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 169. (d) Veros, L. F. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 221. (e) Gamelas, C. A.; Herdtweck, E.; Lopes, J. P.; Romao, C. C. *Organometallics* **1999**, 18, 506. (f) Drew, M. G. B.; Felix, V.; Goncalves, I. S.; Romao, C. C.; Royo, B. *Organometallics* **1998**, 17, 5782.
53. Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coordination Chemistry Reviews*. **2004**, 248, 83-724.
54. Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 1, 30.
55. Ward, M.D. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 121.
56. Casey.; Audett C. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 339.
57. Moss, L.; Scott, J. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 60, 171.
58. Newton, M.D. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 767.
59. Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Reviews*. **2004**, 248, 683.
60. Tilset, M.; Vollhardt, P.; Boese, R. *Organometallics*. **1994**, 13, 3146.
61. Cecchetto, A.C.; Gambaro, A.; Saverio, S. *Organometallics*. **1998**, 17, 752.
62. Merola, J.; Kackmarcik, R. *Organometallics*. **1989**, 8, 778.
63. Kakkar, A.; Taylor, N.; Marder, T.; Shen, J.; Hallinan, N.; Basolo, F. *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, 219, 198.
64. Bonifaci, C.; Gambaro, A.; Ganis, P.; Mantovani, L.; Santi, S.; Venzo, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 267, 475.
65. Coat, F.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics*. **1997**, 16, 5988.
66. Cadierno, V.; Gamasa, P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 147, 193.
67. Stradiotto, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 31, 219-221.

68. Weng, W.; Atta, M.; Arif, M.; Richard, D. *Organometallics*. **1998**, 17, 4240-4248.
69. Green, M.; O'Hare, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1547.
70. Bonifaci, C.; Gambaro, A.; Ganis, P.; Santi, S.; Valle, A.; Gobetto, G. *Organometallics*, **1998**, 17, 752.
71. Mutseneck, E.; Lyssenko, A.; Petrovskii, V.; Zanello, M.; Corsini, A.; Kudinov, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4519.
72. Kudinov, A.; Petrovskii, P.; Struchkov, Y.; Yanovskii, A.; Rybinskaya, M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 91, 421.
73. (a) Cotton, F. A. *Discuss. Faraday Soc.* **1969**, 47, 79. (b) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley: New York, 1988; p 104. (c) O'Connor, J. M.; Casey, P. C. *Chem. Rev.* **1991**, 87, 307. (d) Poe, A. J. In *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Teng, M. V., Ed.; Plenum: New York, 1991; Chapter 10, p 239.
74. Schaverien, C; Ernst, R; Schut, P; Dall'Ócco, T. *Organometallics* **2001**, 20, 3436-3452.
75. Palandoken, H.; Wyatt, J.; Hitchcock, S.; Olmstead, M.; Nantz, M. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579, 338.
76. Ellis, W.; Hollis, T.; Odenkirk, W.; Whelan, J.; Ostrander, R.; Rheingold, A.; Bosnich, B.; *Organometallics* **1993**, 12, 4391-4401
77. Collins, S.; Hong, Y.; Taylor, N.; *Organometallics* **1990**, 9, 2695-2703.
78. Hitchcock, S.; Situ, J.; Covell, J.; Olmstead, M.; Nantz, M. *Organometallics* **1995**, 14, 3732-3740.
79. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. *Chem Rev* **1998**, 98, 2599.
80. Trost, B.M.; Toste, F.D.; Pinkerton A.B. *Chem Rev* **2001**, 101, 2067.
81. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
82. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 1070.
83. Ouchi, M.; Tokioka, S.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2008**, 41, 518.
84. Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 4370
85. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 5825.

-
86. Hussain, Z.; Oeser, T.; Grunenber, J. *Letters in Organic Chemistry* **2005**, 2, 539.
87. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc* **1995**, 117, 5614.
88. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem Rev* **2001**, 101, 2921.
89. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem Rev* **2001**, 101, 3689.
90. Zhao, X.; Luo, X.; Bin, Li.; Song, H. Xu, Wang **Eur. Polym. J.* **2008**. 44, 3264.
91. Shriver, D.F; Drezdson, M.A., The manipulation of air-sensitive compounds, Wiley Interscience, 2nd Ed, U.S.A., pags 30-41, **1986**.
92. Vogel, A.Y. Furniss, B.S.; Hannaford, A. J.; Smith, P.W.G; Tatchell, A.R. Vogel. Textbook of practical organic chemistry, 5th Ed, rev. Logman Scientific and Technical, New York. **1989**.
93. Hendrill, J.; Luttikhedde, G.; Leino, R.; Wilt, C.E.; Laine, E.; Sillanl, R.; Nasman, J. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 129.
94. Grossman, B; Doyle, R; Buchwald, S. *Organometallics*, **1991**, 10, 150.
95. Röll, W.; Zsolnai, I.; Huttner, G.; Hans H. Brintzinger. *Journal of Organometallic* **1987**, 322, 65-70.
96. Hallman,; P.S.; Stephenson, T.A.; Wilkinson, G. *Inorg Synth* **1970**, 12, 237.
97. Brintzinger, H.; Fischer, D.; Miilhaupr, R.; Riege, B.; Waymouth. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**. 34. 1143.
98. Hoveyda, A.H.; Morken, J.P.;. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1262.
99. Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J.L.; Bon, S.G.; Robinson, K. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 253.
100. Karplus, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (18), 2870.
101. Wochner, F.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 309, 65.
102. Oro L. A.; Ciriano M. A. and Campo M., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 117.
103. Park J. H. and Koh J.H., *Organometallics*, **2001**, 20, 1892.