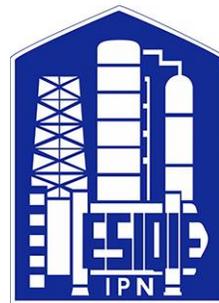




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

“Estudio de la cooperatividad $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{M}$
($\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ o Ag^{I}) en reacciones catalíticas
con complejos mono y dinucleares de
 $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{NHC}$: Síntesis y caracterización”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

GENESIS RAMOS GUZMÁN

ASESORES:

DR. JUAN OLGUÍN TALAVERA

DRA. PAMELA GUERRA BLANCO

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2021



Cinvestav



Folio

T-DEySA-114-19

Asunto

Autorización de tema

CDMX, 22 de noviembre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Pasante

GENESIS RAMOS GUZMÁN
PRESENTE

Boleta

2015320856

Programa Académico

I.Q.I.

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza a la **Dra. Pamela Guerra Blanco** y al **Quím. Juan Leopoldo Olguín Talavera** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Estudio de la cooperatividad Ru^{II}-M (M=Ru^{II} O Ag^I) en reacciones catalíticas con complejos mono y dinucleares de Ru^{II}-NHC: Síntesis y caracterización"

- Resumen.
- Introducción.
- I. Antecedentes.
- II. Desarrollo experimental.
- III. Resultados y discusión.
- Conclusiones.
- Referencias.
- Anexos.

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

Dr. José Luis Soto Peña
Presidente de la Academia de
Operaciones Unitarias

Dra. Pamela Guerra Blanco
Directora Interna

Quím. Juan Leopoldo Olguín Talavera
Director Externo

Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.

M. en C. Isaura García Maldonado
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 55103 Y 55104 www.esiqie.ipn.mx; www.ipn.mx





T-DEySA-114-19

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Asunto

Autorización de Impresión

CDMX, a 23 de enero de 2020

Pasante
GENESIS RAMOS GUZMÁN
PRESENTE

Boleta
2015320856

Programa Académico
I.Q.I.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Estudio de la cooperatividad $Ru^{II}-M$ ($M=Ru^{II}$ O Ag^I) en reacciones catalíticas con complejos mono y dinucleares de $Ru^{II}-NHC$: Síntesis y caracterización"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

Ing. José Clemente Reza García
Presidente

Dr. Gregorio Zapahua Tlacuatl
Secretario

Dr. Ricardo Santillán Pérez
Vocal 1

Dra. Pamela Guerra Blanco
Vocal 2

Dr. Juan Leopoldo Olguín Talavera
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/mlcp





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico
Dirección

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Folio
T-DEySA-114-19

Asunto
Cesión de derechos

CDMX, 23 de enero de 2020

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Genesis Ramos Guzmán** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2015320856**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Dra. Pamela Guerra Blanco** ceden los derechos del trabajo: **"Estudio de la cooperatividad Ru^{II}-M (M=Ru^{II} O Ag^I) en reacciones catalíticas con complejos mono y dinucleares de Ru^{II}-NHC: Síntesis y caracterización"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **genesis2496@gmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e


Genesis Ramos Guzmán
Nombre y Firma del/la
estudiante


Pamela Guerra Blanco
Nombre y Firma
Del/la director(a)



«Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos, es el océano»

Isaac Newton

Dedico este trabajo a mi madre, Claudia, a mi padre, José y a mi hermano, Jair.

Gracias por todo el apoyo incondicional en cada decisión tomada para llegar hasta este momento, sin ustedes, esto no sería posible.

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional, **IPN**, por brindarme una formación académica de alta calidad y excelencia desde nivel medio superior hasta superior, teniendo como objetivo siempre poner “la técnica al servicio de la patria”.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, **ESIQIE**, por el apoyo para alcanzar mi meta de ser Ingeniera Química Industrial, mediante la formación dentro de sus aulas y laboratorios; a los profesores que día a día se esforzaron por transmitirme su experiencia y conocimientos; a todas las amistades que me encontré en este camino.

Al Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, **CINVESTAV**, por permitirme realizar prácticas profesionales, servicio social y tesis, que, gracias a esto, conocí el área de investigación. Así como también, por brindarme los recursos necesarios para llevar a cabo este proyecto; a su personal técnico y académico, resaltando la paciencia, apoyo y confianza que mi asesor el Dr. Juan Olguín, siempre ha depositado en mí.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	13
ÍNDICE DE COMPUESTOS	14
RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	17
HIPÓTESIS	19
OBJETIVO GENERAL	19
OBJETIVOS PARTICULARES	19
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	20
1.1 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA	21
1.1.1 EFECTO QUELATO	23
1.1.1.1 HAPTICIDAD	24
1.1.2 LIGANTES ACTORES Y ESPECTADORES	24
1.1.3 LIGANTES MULTIFUNCIONALES	25
1.2 CARBENOS	26
1.2.1 ESTADO DE ESPÍN	26
1.2.2 GEOMETRÍA DE LOS CARBENOS	26
1.2.3 COMPLEJOS METAL-CARBENO	28
1.2.3.1 CARBENOS FISCHER	28
1.2.3.2 CARBENOS SCHROCK	28
1.2.3.3 CARBENOS NHC	29
I.3 COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS EN CATÁLISIS	33
1.3.1 COMPLEJOS MONONUCLEARES	33
1.3.2 COMPLEJOS DINUCLEARES	34
1.3.3 COMPLEJOS POLINUCLEARES	35
I.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA	35
1.4.1 CICLOS CATALÍTICOS	37
1.4.2 CATÁLISIS MEDIANTE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS	37
1.4.3 COMPUESTOS NHC-Ru	38
1.4.4 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO	38
1.4.5 REACCIONES DE OXIDACIÓN DE AMINAS	39
CAPÍTULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
2.1 EQUIPOS Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES	43
2.1.1 RESONANCIA MAGNETICA NÚCLEAR (RMN)	43
2.1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)	43
2.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL (DRX)	44
2.2 REACTIVOS Y DISOLVENTES	45

2.3 METODOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN	46
2.3.1 SÍNTESIS DE PRECURSORES DE LIGANTES	46
Diclorhidrato de <i>N,N</i> -dimetilformamida azina (a)	46
4-fenil-1,2,4-triazol (b).....	47
<i>N</i> ⁴ -fenil-3,5-bishidroximetil-1,2,4-triazol (c)	47
Cloruro de <i>N</i> ⁴ -fenil-3,5-bis(clorometil)-1,2,4-triazolio (d).....	48
3-(bromometil)-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (e).....	48
2.3.2 SÍNTESIS DE LIGANTES.....	49
Bisheptafluorofosfato de <i>N</i> ⁴ -fenil-3,5-Bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol (L ¹)	49
Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L ²).....	50
Hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L ³).....	50
2.3.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS.....	51
[Ru ₂ (L ¹)(MeCN) ₆ Cl](PF ₆) ₃ (C ¹)	51
[(<i>p</i> -cimeno)(THP)Ru(L ²)(Cl)]PF ₆ (C ²).....	52
[(<i>p</i> -cimeno)RuAg(L ³)(MeCN) ₂ Cl](PF ₆) (C ³).....	53
2.3.4 EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	54
TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO	54
OXIDACIÓN DE AMINAS	55
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
3.1 SÍNTESIS ORGÁNICA	57
Bisheptafluorofosfato de <i>N</i> ⁴ -fenil-3,5-bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol (L ¹).....	57
Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L ²)	61
Hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L ³)	64
3.2 SÍNTESIS INORGÁNICA	67
[Ru ₂ (L ¹)(MeCN) ₆ Cl](PF ₆) ₃ (C ¹)	67
[(<i>p</i> -cimeno)(THP)Ru(L ²)(Cl)]PF ₆ (C ²).....	76
[(<i>p</i> -cimeno)RuAg(L ³)(MeCN) ₂ Cl](PF ₆) ₂ (C ³).....	82
3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA	87
TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO	87
OXIDACIÓN DE AMINAS	93
CONCLUSIONES	97
RECOMENDACIONES	98
REFERENCIAS	99
ANEXOS	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de complejos organometálicos: a) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ y b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	21
Figura 2. Tetracarbonilhidrurocobalto(I), $\text{CoH}(\text{CO})_4$	21
Figura 3. Estructura de los ligantes: a) ciclopentadienilo y b) p-cimeno	24
Figura 4. Ejemplo de compuestos multifuncionales.....	25
Figura 5. Carbeno aislado en 1988 por Bertrand.....	26
Figura 6. Carbeno lineal	27
Figura 7. Carbeno angular	27
Figura 8. Primer complejo de carbeno tipo Fischer aislado en 1964	28
Figura 9. Primer complejo de carbeno tipo Schrock aislado en 1975	29
Figura 10. Estructura mínima para formar un carbeno N-heterocíclico.....	29
Figura 11. Tipos de NHC clásicos.....	30
Figura 12. Representación de un complejo NHC	31
Figura 13. Síntesis de los primeros complejos de NHC de metales de transición por Öfele y Wanzlick.....	31
Figura 14. Primer carbeno aislado y caracterizado por Arduengo en 1991	32
Figura 15. Número de publicaciones por año encontradas en SciFinder utilizando el término de búsqueda "N-heterocyclic carbenes"	32
Figura 16. Reacción para la síntesis de catalizadores de Grubbs de segunda generación....	34
Figura 17. Complejo homodinuclear	34
Figura 18. Complejo tetranuclear	35
Figura 19. Representación del perfil de una reacción con y sin catalizador	36
Figura 20. Ciclo catalítico	37
Figura 21. Capacidad de expansión de esfera de coordinación de complejos organometálicos.....	38
Figura 22. Ejemplos de complejos NHC-Ru.....	38
Figura 23. Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por rutenio.....	39
Figura 24. Ejemplos de complejos NHC-Ru usados en transferencia de hidrógeno.....	39
Figura 25. Préstamo de hidrógeno en la síntesis de aminas a través de una reacción aza-Wittig.....	40
Figura 26. Ventana de "analysis" donde muestra la m/z y el patrón isotópico del ión	44
Figura 27. Posibles productos de la reacción con bencilamina.	55
Figura 28. Esquema de síntesis de L^1	57
Figura 29. Espectro de RMN ^1H de N^4 -fenil-3,5-bis[(3-metilimidazol)metil]-1,2,4-triazol-bis hexafluorofosfato (L^1) en DMSO-d_6 , (400 MHz).....	59
Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C de N^4 -fenil-3,5-bis[(3-metilimidazol)metil]-1,2,4-triazol-bis hexafluorofosfato (L^1) en DMSO-d_6 , (400 MHz).....	60
Figura 31. Esquema de síntesis de L^2	61
Figura 32. Espectro de RMN ^1H de Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L^2) en CDCl_3 , (500 MHz).....	62

Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C de bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L^2) en CDCl_3 , (400 MHz).....	63
Figura 34. Esquema de síntesis de L^3	64
Figura 35. Espectro de RMN ^1H de hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L^3) en DMSO-d_6 , (500 MHz)	65
Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C de hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L^3) en DMSO-d_6 , (500 MHz)	66
Figura 37. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ C^1	68
Figura 38. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1) en DMSO-d_6 , (500 MHz).....	69
Figura 39. Ampliación del espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 0 - 50$ ppm) de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1) en DMSO-d_6 , (500 MHz)	70
Figura 40. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 116 - 178$ ppm) de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1) en DMSO-d_6 , (500 MHz)	71
Figura 41. Estructura cristalina de C^1 y numeración de los átomos. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de contraíón y disolvente no se muestran para claridad.	72
Figura 42. Síntesis de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2).....	76
Figura 43. Ampliación de espectro de RMN ^1H ($\delta = 0\text{-}4.3$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz).....	78
Figura 44. Ampliación de espectro de RMN ^1H ($\delta = 4.9 - 7.9$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz).....	79
Figura 45. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 0\text{-}95$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz).....	80
Figura 46. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 100\text{-}185$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz).....	81
Figura 47. Síntesis de $[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3).....	82
Figura 48. Espectro de RMN ^1H de $[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3) en DMSO-d_6 , (500 MHz)	84
Figura 49. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 0 - 50$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3) en DMSO-d_6 (500 MHz)	85
Figura 50. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 80 - 185$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3) en DMSO-d_6 (500 MHz)	86
Figura 51. Catálisis de transferencia de hidrógeno sin AgBF_4	89
Figura 52. Catálisis de transferencia de hidrógeno con AgBF_4	90
Figura 53. Ciclo catalítico propuesto para transferencia de hidrógeno con el complejo mononuclear	91
Figura 54. Ciclo catalítico propuesto para transferencia de hidrógeno con el complejo dinuclear	92
Figura 55. Catálisis oxidación de aminas sin AgBF_4	95
Figura 56. Catálisis oxidación de aminas con AgBF_4	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de ligantes con diferente denticidad	22
Tabla 2 Comparación con los tipos de carbenos según su estado de espín y su hibridación	27
Tabla 3. Reactivos químicos.....	45
Tabla 4. Disolventes	46
Tabla 5. Comparación de tiempo de reacción para el compuesto L ¹	58
Tabla 6. Longitudes de enlaces y ángulos del centro metálico a los átomos donadores de C ¹	73
Tabla 7. Comparación de distancias y ángulos de enlaces seleccionados.....	75
Tabla 8. Transferencia de hidrógeno	88
Tabla 9. Oxidación aminas	94

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 Espectro de RMN ¹ H de 4-fenil-1,2,4-triazol (b) en DMSO-d ₆ , (400 MHz)	104
Anexo 2. Espectro de RMN ¹ H de N ⁴ -fenil-3,5-bis-hidroximetil-1,2,4-triazol (c) en DMSO-d ₆ , (300 MHz).....	105
Anexo 3. Espectro de RMN ¹ H de N ⁴ -fenil-3,5-bis-clorometil-1,2,4-triazol-hidroclorado (d) en DMSO-d ₆ , (300 MHz)	106
Anexo 4. Espectro de RMN ¹ H de 3-bromometil-1-tetrahidropirano2-il-1,2-pirazol (e) en CDCl ₃ , (500 MHz).....	107
Anexo 5. Espectro de masas de N ⁴ -fenil-3,5-bis[(3-metilimidazol)metil-1,2,4-triazol-bis-hexafluorofosfato (L ¹)	108
Anexo 6. Espectro de masas de (3-metilimidazol)metil-1-tetrahidropirano-1,2-pirazol (L ²)	109
Anexo 7. Espectro de masas de (3-metilimidazol)metil-1,2-pirazol (L ³)	110
Anexo 8. Espectro de masas de [Ru ₂ (L ¹)(MeCN) ₆ Cl](PF ₆) C ¹	111
Anexo 9. Datos cristalográficos de [Ru ₂ (L ¹)(MeCN) ₆ Cl](PF ₆) ₃ (C ¹).....	112
Anexo 10. Espectro de masas de [(p-cimeno)(THP)Ru(L ²)(Cl)]PF ₆	113
Anexo 11. Espectro de masas de [(p-cimeno)RuAg(L ³)(MeCN) ₂ Cl](PF ₆) ₂ (C ³).....	114

ABREVIATURAS

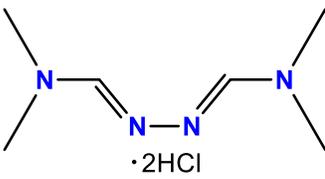
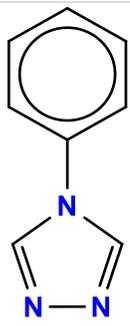
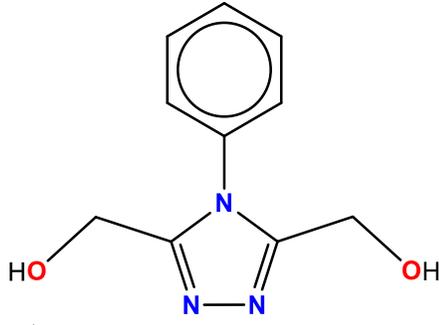
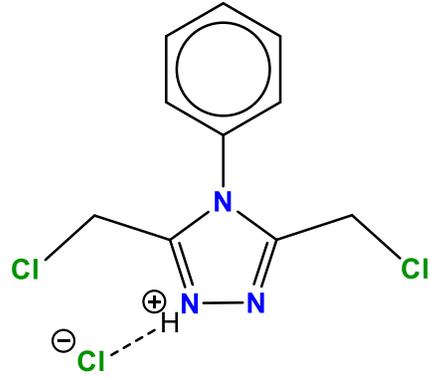
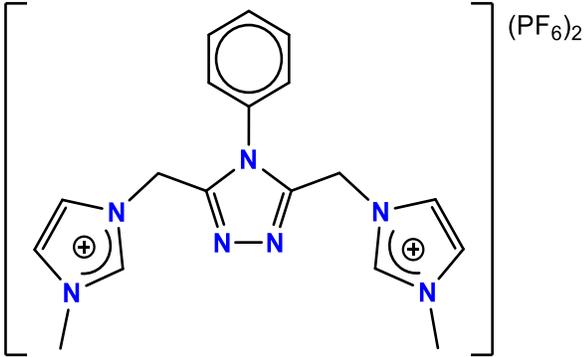
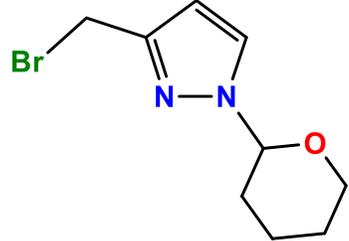
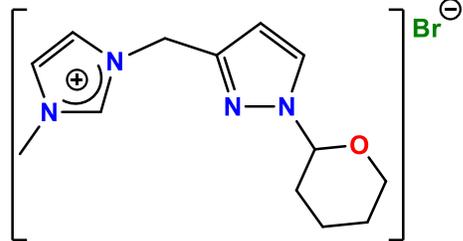
Å	Ångström
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Espectroscopia de correlaciones (Correlations spectroscopy)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DCM	Diclorometano
EM	Espectrometría de Masas
ESI	Ionización por electrospray (Electrospray ionization)
EtOH	Etanol
Et ₂ O	Éter etílico
HCl	Ácido clorhídrico
HMBC	Espectroscopía de correlación de múltiples enlaces (Heteronuclear multiple bond correlation)
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de un único cuanto (Heteronuclear single quantum correlation spectroscopy)
KO ^{<i>t</i>} Bu	Tert-butóxido de potasio
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
PENDANT	Mejora de polarización nutrida durante la prueba de núcleo adjunto (Polarization enhancement nurtured during attached nucleus testing)
py	Piridina
OA	Oxidación de aminas
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TH	Transferencia de hidrógeno
THP	Tetrahidropirano
SOCl ₂	Cloruro de tionilo
SQ	Cuadrupolo simple (Single quadrupole)

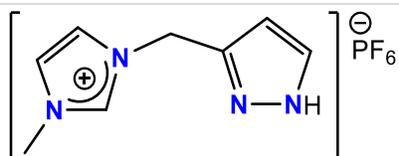
ÍNDICE DE COMPUESTOS

a-d: Precursores de ligantes

L¹-L³: Ligantes

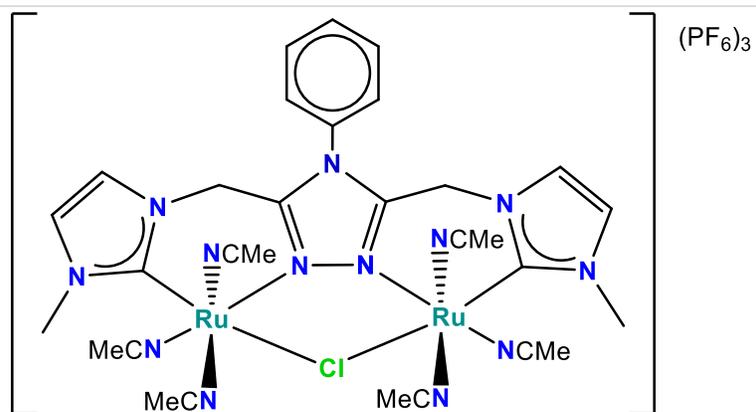
C¹-C³: Complejos

 <p style="text-align: center;">Diclorhidrato de <i>N,N</i>- dimetilformamida azina</p>	 <p style="text-align: center;">4-fenil-1,2,4- triazol</p>	 <p style="text-align: center;"><i>N</i>⁴-fenil-3,5-bis-hidroximetil-1,2,4- triazol</p>
a	b	c
 <p style="text-align: center;">Cloruro de <i>N</i>⁴-fenil-3,5-bis- clorometil-1,2,4-triazolio</p>	 <p style="text-align: center;">Bishexafluorofosfato de <i>N</i>⁴-fenil-3,5-bis[(3- metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol</p>	
d	L¹	
 <p style="text-align: center;">3-(bromometil)-1-(tetrahidropiran-2- il)pirazol</p>	 <p style="text-align: center;">Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1- (tetrahidropiran-2-il)pirazol</p>	
e	L²	



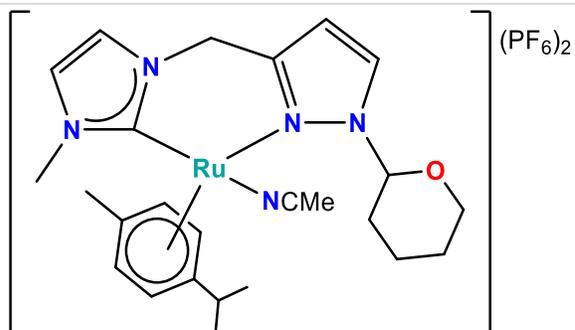
Hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol

L^3



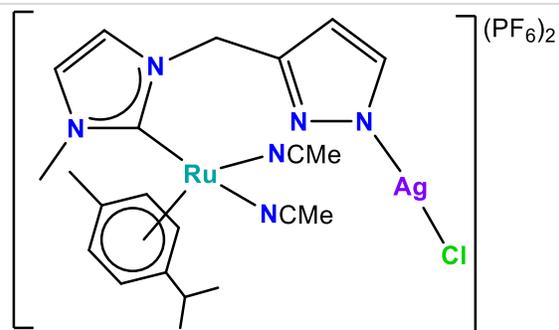
$[Ru_2(L^1)(MeCN)_6Cl](PF_6)_3$

C^1



$[(p\text{-cimeno})(THP)Ru(L^2)(Cl)]PF_6$

C^2



$[(p\text{-cimeno})RuAg(L^3)(MeCN)_2Cl](PF_6)_2$

C^3

RESUMEN

Los complejos con ligantes carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) coordinados a rutenio (II) se han utilizado como catalizadores en reacciones orgánicas tales como transferencia de hidrógeno (TH) y oxidación de aminas (OA). En recientes publicaciones se han obtenido complejos polinucleares homometálicos donde los centros metálicos se encuentran lejanos, separados a ocho o más enlaces de distancia.

En este trabajo se evaluó una posible cooperatividad metal-metal en complejos con ligantes NHC y centros metálicos de rutenio (II) cercanos, a través del diseño de 3 ligantes que contienen triazol o pirazol como unidad central y brazos quelantes NHC. Se obtuvo el ligante dinucleante: bishexafluorofosfato de *N*⁴-fenil-3,5-bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol (**L**¹), así como también, los ligantes mononucleantes: bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol y hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (**L**² y **L**³ respectivamente). Los 3 ligantes fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C (1D y 2D) y espectrometría de masas (EM).

Posteriormente, se sintetizaron 3 complejos: [Ru₂(**L**¹)(MeCN)₆Cl](PF₆)₃, denominado **C**¹, el cual contiene dos centros metálicos de rutenio (II) conectados por un cloruro tipo puente; [(*p*-cimeno)(THP)Ru(**L**²)(Cl)]PF₆, denominado **C**², que contiene un centro metálico de rutenio (II); finalmente: [(*p*-cimeno)RuAg(**L**³)(MeCN)₂Cl](PF₆)₂, denominado **C**³, el cual se cree que contiene dos centros metálicos, uno de rutenio (II) y otro de plata (I). Todos los complejos fueron caracterizados por RMN de ¹H y ¹³C (1D y 2D) y EM. Adicionalmente, para el complejo **C**¹, se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.

Se evaluó la actividad catalítica de estos 3 nuevos complejos en reacciones de TH y OA, en un tiempo de reacción de 5 horas, en donde se observó que el complejo dinuclear homometálico **C**¹ tuvo la mayor actividad catalítica en reacciones de TH, alcanzando 75.5 % de conversión al agregar AgBF₄ para abstraer el cloruro tipo puente y formar la especie catalíticamente activa. Por otra parte, en la reacción de OA, el complejo dinuclear heterometálico **C**³ tuvo la mayor actividad catalítica al agregar AgBF₄, alcanzando un 99.9 % de conversión. Por último, se observó que el complejo mononuclear **C**² tuvo una menor actividad catalítica, de 43.3 % para TH y de 26.6 % de conversión para OA, demostrando que en TH existe una cooperatividad Ru-Ru y en OA una cooperatividad Ru-Ag.

INTRODUCCIÓN

La química organometálica estudia la interacción entre moléculas orgánicas (ligantes) y metales (alcalinos, alcalinotérreos, elementos del bloque d y f y metaloides) para formar complejos que contiene al menos un enlace metal-carbono. Este subcampo de la química de coordinación ha proporcionado complejos utilizados como catalizadores útiles tanto para procesos industriales como para síntesis orgánicas.¹

Dentro de la química organometálica de los metales de transición, existe una clasificación de los ligantes como: σ -donadores, σ -donadores/ π aceptores y σ , π -donadores/ π aceptores.² Dentro de los ligantes σ -donadores, se encuentran los carbenos, que son moléculas neutras, divalentes que contienen solamente 6 electrones en su capa de valencia.³ Durante mucho tiempo se consideraron como especies transitorias muy reactivas, hasta que en 1991 Arduengo y colaboradores pudieron aislar y caracterizar carbenos de tipo *N*-heterocíclicos (NHC).⁴ Los NHC son carbenos incorporados en anillos heterocíclicos que deben contener al menos un átomo de nitrógeno,⁵ estos ligantes pueden formar complejos con metales de transición que se han utilizado ampliamente en reacciones catalíticas homogéneas, debido al gran potencial σ donador del NHC hacia el centro metálico.^{6,7}

Los complejos metálicos derivados de ligantes NHC han sido utilizados en distintas áreas de la química tales como: ciencia de materiales, química medicinal, catálisis, entre otras.⁸ En particular, los complejos derivados de rutenio han sido ampliamente utilizados en reacciones catalíticas, por ejemplo, en reacciones de metátesis de olefinas (catalizadores de Grubbs),⁹ deshidrogenación¹⁰ y transferencia de hidrógeno.¹¹

En el caso de la hidrogenación clásica, es necesario utilizar hidrógeno diatómico, el cual es un agente explosivo en condiciones no aptas, aunado a que la reacción se lleva a cabo a presiones mayores a la atmosférica y durante tiempos prolongados. En cambio, en la hidrogenación a través de transferencia de hidrógeno, comúnmente se usa 2-propanol como agente donador de hidrógeno, además de llevarse a cabo a presión atmosférica y disminuyendo el tiempo de reacción considerablemente, es por ello que se considera una reacción amigable con el medio ambiente, ya que reduce el consumo energético.¹²

La gran mayoría de los catalizadores homogéneos metálicos utilizados son compuestos mononucleares^{11,13} y en algunas ocasiones compuestos polinucleares, en los cuales los centros metálicos se encuentran en posiciones lejanas sin posibilidad de interacción

intramolecular entre ellos. Por ello, en este trabajo se pretende estudiar una posible cooperatividad entre centros metálicos cercanos en una misma molécula.¹⁴

Esta tesis está dividida en 3 capítulos, en el capítulo I se explican conceptos claves para la familiarización y el entendimiento de este trabajo, como lo es la química organometálica, el efecto quelato que posee el complejo dinuclear sintetizado, así como la definición de los carbenos y su clasificación, enfatizando en la química de los NHC. También se describe el uso de complejos de rutenio (II) como catalizadores, los cuales en su mayoría son mononucleares y recientemente se han reportados complejos polinucleares con centros metálicos lejanos.

En el capítulo II, se describe la síntesis de los precursores de ligantes y de los ligantes que contienen triazol o pirazol como unidad central, con brazos quelantes NHC: bishexafluorofosfato de *N*⁴-fenil-3,5-bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol (**L**¹), bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (**L**²) y hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (**L**³). En seguida, se describe la síntesis de los complejos de rutenio (II) coordinados a través de NHC, donde se obtienen los complejos: dinuclear homometálico (**C**¹), heterometálico (**C**³), y mononuclear(**C**²).

Posteriormente, en el capítulo III, se analiza la caracterización de los compuestos sintetizados por técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM) y para el complejo dinuclear homometálico, por difracción de rayos X, así como el estudio de la actividad catalítica de los complejos sintetizados en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) y oxidación de aminas (OA).

En este trabajo se demostró que:

- ❖ En reacciones de TH, existe una cooperatividad Ru-Ru, ya que el complejo dinuclear homometálico tuvo la mayor actividad catalítica al agregar AgBF₄ para abstraer el cloruro tipo puente y formar la especie catalíticamente activa.
- ❖ En el caso de reacciones de OA, hay una cooperatividad Ru-Ag, ya que el complejo dinuclear heterometálico tuvo la mayor actividad catalítica al agregar AgBF₄.

HIPÓTESIS

La actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno y oxidación de aminas, de un complejo dinuclear de Ru^{II} , en el cual los iones metálicos se encuentran próximos, puede ser mejor que la del complejo mononuclear análogo, ya que existe la posibilidad de una cooperatividad metal-metal o metal-ligante gracias al diseño y arquitectura del ligante.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un compuesto dinuclear y uno mononuclear de Ru^{II} , coordinados a un ligante bis-bidentado y bidentado respectivamente, derivado del 1,2,4-triazol y brazo(s) quelante(s) tipo carbeno *N*-heterocíclico, así como comparar su actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno y oxidación de aminas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Sintetizar y caracterizar precursores de los ligantes para los complejos mononuclear y dinucleares de Ru^{II} .
- ❖ Sintetizar y caracterizar los ligantes para los complejos mononuclear y dinucleares de Ru^{II} .
- ❖ Sintetizar y caracterizar los complejos mononuclear y dinucleares de Ru^{II} .
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los complejos mononuclear y dinuclear de Ru^{II} en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) y oxidación de aminas (OA).

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

La química organometálica estudia la síntesis, estructura y reactividad de compuestos formados por moléculas orgánicas (ligantes) y metales (alcalinos, alcalinotérreos, elementos del bloque d y f y metaloides) que contiene al menos un enlace metal-carbono. Estos compuestos son denominados *complejos metálicos*, los cuales se representan como “ML_n” o “M←:L”, donde M es el metal y L_n el o los ligantes unidos al metal.¹

Un requisito fundamental para que un compuesto se denomine *organometálico*, es que el metal debe estar directamente coordinado al ligante mediante un carbono (M-C)^{1,15,16}. Algunos ejemplos de este tipo de compuestos son las moléculas hexacarbonilo de cromo Cr(CO)₆ y el ferricianuro [Fe(CN)₆]³⁻ (Figura 1).

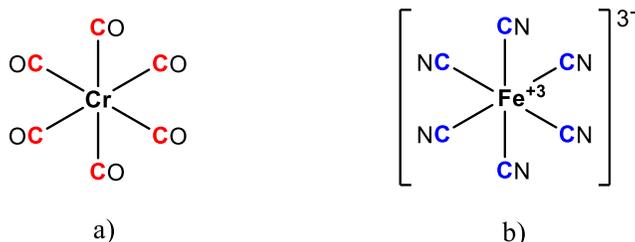


Figura 1. Ejemplo de complejos organometálicos: a) Cr(CO)₆ y b) [Fe(CN)₆]³⁻

El enlace metal-carbono provee a los compuestos organometálicos una estabilidad considerablemente mayor comparada con la de otros compuestos de coordinación, por ello son ampliamente usados como catalizadores, tanto en procesos industriales como para síntesis orgánica y actualmente se ha observado también su aplicación en biología molecular con el descubrimiento de enzimas que llevan a cabo catálisis organometálica.¹

El complejo tetracarbonilhidrocobalto(I) (Figura 2) es usado como catalizador en la producción industrial de aldehídos a partir de alquenos (reacción de hidroformilación),¹⁷ la molécula contiene 4 ligantes monodentados CO, el cual es un ligante muy usado en complejos organometálicos.

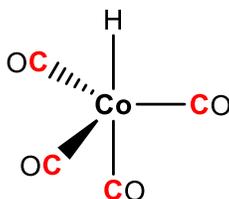
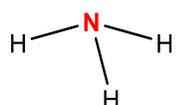
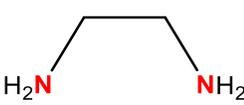
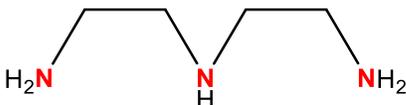
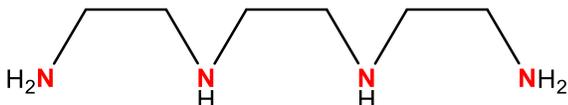
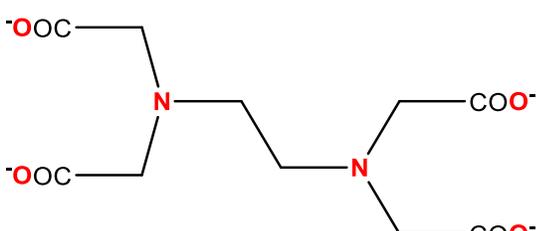


Figura 2. Tetracarbonilhidrocobalto(I), CoH(CO)₄

Cuando el ligante tiene solamente un átomo donador de electrones para formar un enlace de coordinación se denomina: ligante monodentado, en cambio, cuando contienen dos o más átomos donadores de electrones, se denominan bidentados, tridentados y en general polidentados.¹⁸ Por ejemplo, el amoníaco (:NH_3) contiene solamente un par de electrones para donar, el átomo que los provee es el nitrógeno por lo cual es un ligante monodentado. Por su parte, la etilendiamina, conocida como *en*, ($\text{:NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{:NH}_2$) contiene dos pares de electrones para donar, por tal motivo es llamado bidentado. La Tabla 1 muestra diversos ejemplos de ligantes monodentados y polidentados.

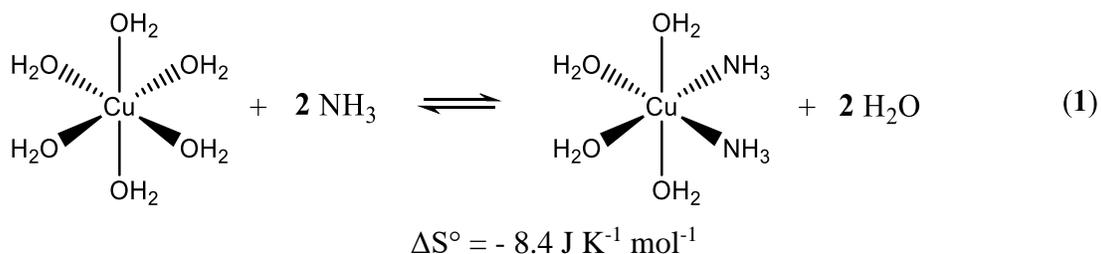
Tabla 1. Ejemplos de ligantes con diferente denticidad

DENTICIDAD	PARES DE ELECTRONES DONADOS	EJEMPLO
Monodentado	1	Carbonilo CO $\text{C}\equiv\text{O}$
		Amoniaco NH_3 
Bidentado	2	Etilendiamina (<i>en</i>) 
Tridentado	3	Dietilentriammina 
Tetradentado	4	Trietilentetramina (<i>trien</i>) 
Hexadentado	6	Ácido etilendiaminotetraacético (<i>EDTA</i>) 

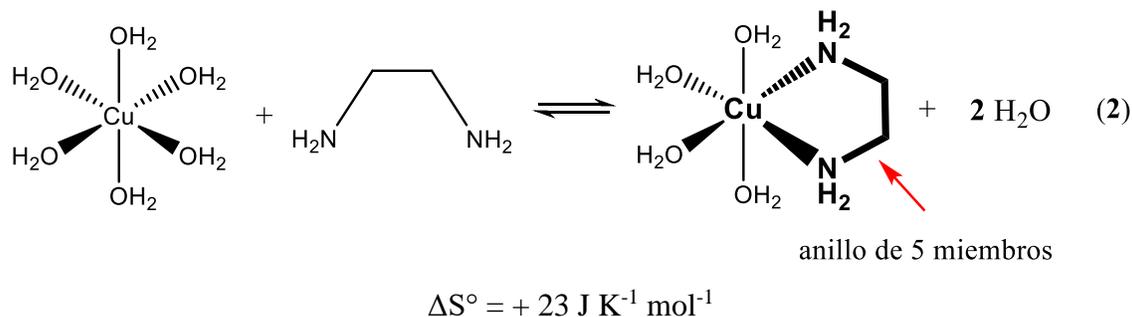
1.1.1 EFECTO QUELATO

El efecto quelato se define como el aumento en la estabilidad de un compuesto de coordinación cuando se reemplazan ligantes monodentados por bidentados o polidentados, formando un anillo quelato. El principal factor de estabilidad es el entrópico,¹⁹ como se muestra en el siguiente ejemplo:

La ecuación (1) muestra la reacción entre hexaacuacobre (II) y dos ligantes monodentados NH₃, donde hay un intercambio entre dos ligantes NH₃ que reemplazan a dos ligantes H₂O del complejo inicial, produciendo una molécula del complejo de cobre con cuatro ligantes H₂O y dos NH₃, aunado a la liberación de las dos moléculas de H₂O, de esta manera, el número de moléculas que reaccionan permanece constante con el número de moléculas que se producen, del proceso anterior se obtiene un ΔS° de $-8.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



En cambio, en la ecuación (2), reacciona una molécula del mismo complejo de cobre con una molécula del ligante bidentado etilendiamina (*en*), donde ahora se sustituyen dos ligantes H₂O por un ligante bidentado, produciendo una molécula del complejo que forma un anillo quelato de 5 miembros, el cual está resaltado en *negritas*, y dos moléculas de H₂O libres, aumentando el número de moléculas de los productos a los reactivos y obteniendo en el proceso un ΔS° de $+23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.²⁰ Al aumentar el número de moléculas en los productos, el desorden en la solución aumenta teniendo un mayor ΔS° y un proceso más favorable.²¹



1.1.1.1 HAPTICIDAD

La hapticidad es la capacidad que tiene un ligante de coordinarse a un centro metálico mediante dos o más átomos contiguos, este tipo de coordinación le confiere mayor estabilidad al complejo. La hapticidad de un ligante se denota por la letra griega η y un superíndice derecho que indica el número de átomos contiguos del ligante que se coordinan al centro metálico.²² La Figura 3 muestra dos ligantes muy usados en la química organometálica: el ciclopentadienilo (*Cp*) que se coordina a un centro metálico a través de cinco átomos contiguos de carbono, por ello se denomina como un ligante pentahapto η^5 y el *p*-cimeno que se coordina a través de seis átomos contiguos de carbono, hexahapto η^6 .²¹

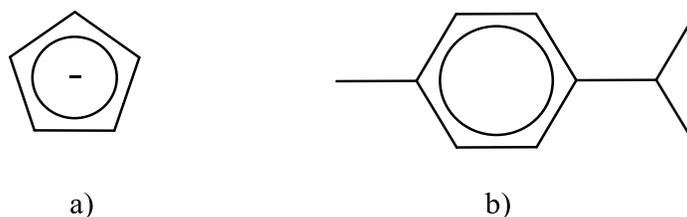


Figura 3. Estructura de los ligantes: a) ciclopentadienilo y b) *p*-cimeno

1.1.2 LIGANTES ACTORES Y ESPECTADORES

Una elección cuidadosa de los ligantes que se coordinan al metal en compuestos organometálicos es fundamental para generar complejos con las propiedades fisicoquímicas deseadas para su aplicación en ciencia de materiales, magnetoquímica, catálisis, etc. En este sentido, los ligantes pueden comportarse como actores o espectadores.¹

Los ligantes *actores* son aquellos que se disocian o experimentan algún cambio químico, es decir, que reaccionan durante el proceso; en cambio, los ligantes *espectadores* permanecen sin cambios durante las reacciones químicas. Estos últimos pueden tener como función bloquear sitios disponibles, por ello generalmente son polidentados, con átomos donadores coordinados en sitios específicos; aunado a lo anterior, las propiedades electrónicas y estéricas de los compuestos organometálicos pueden ser moduladas por su presencia.¹

1.1.3 LIGANTES MULTIFUNCIONALES

Recientemente, se han diseñado ligantes que tienen una o más funciones relevantes en los compuestos organometálicos, además de cumplir el rol de ligantes espectadores al unirse a un centro metálico y proporcionar una estructura electrónica y estérica definida. Este tipo de ligantes puede tener grupos funcionales adicionales que cambian las propiedades del complejo como resultado de un estímulo externo.

La Figura 4 muestra algunos ejemplos de ligantes que contienen un enlace de hidrógeno que implica una transferencia parcial de protones (a), ligantes electro-sensibles capaces de experimentar un cambio de propiedades al ganar o perder uno o más electrones (b), ligantes foto-sensibles capaces de experimentar un cambio útil de propiedades tras la irradiación de luz ultravioleta (c).²³

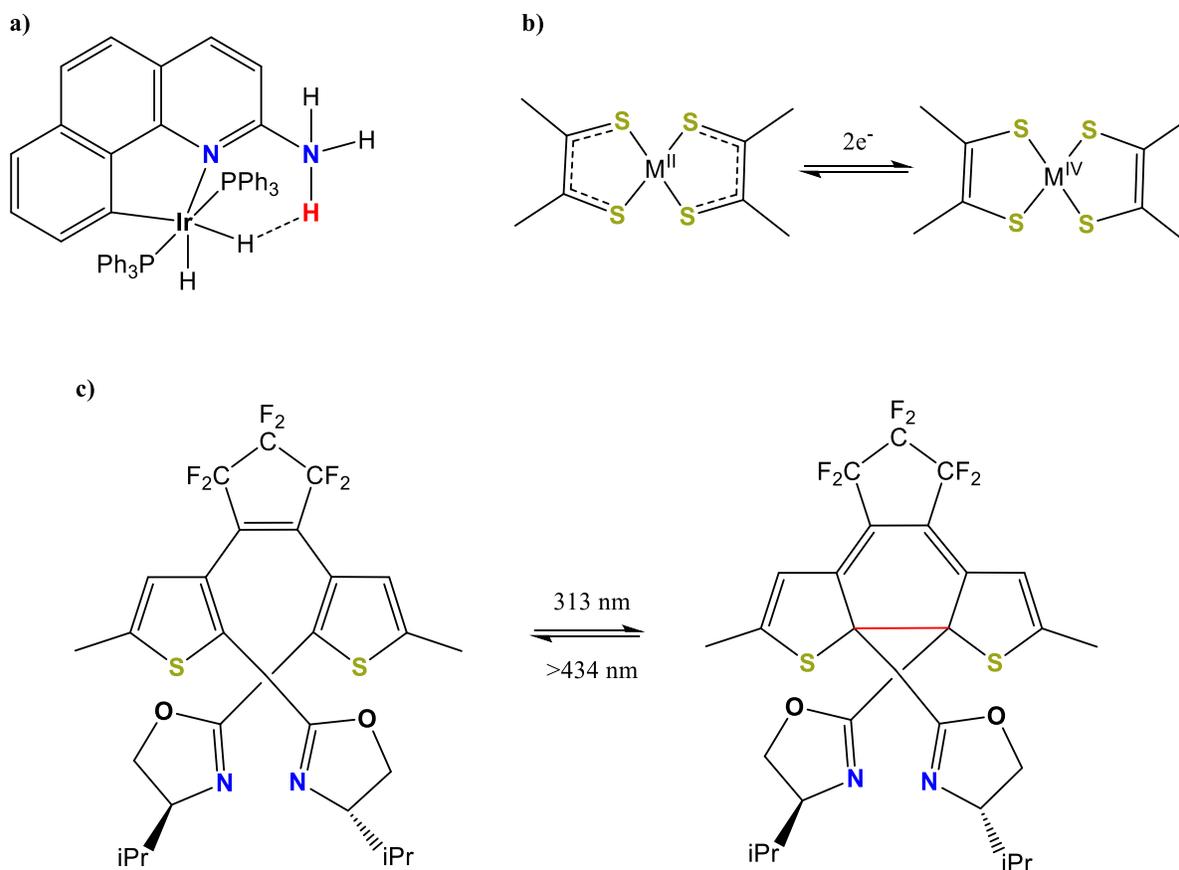


Figura 4. Ejemplo de compuestos multifuncionales

1.2 CARBENOS

Los carbenos son compuestos estables neutros divalentes que contienen solamente 6 electrones en su capa de valencia.³ Durante mucho tiempo fueron considerados como especies transitorias inestables muy reactivas,²⁴ hasta que finalmente consiguieron aislarse y caracterizarse por RMN, como compuestos estables, por el grupo de trabajo de Guy Bertrand en 1988.²⁵

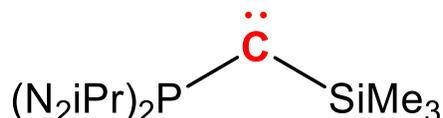


Figura 5. Carbeno aislado en 1988 por Bertrand

Estos compuestos pueden tener diferente configuración electrónica, estado de espín y geometría que depende del tipo de hibridación del carbono; así se constituyen los tipos de carbenos, que al unirse a un centro metálico forman complejos, como los tipo *Fischer* y *Schrock*, éstos son tipos de complejos extremos ya que tienen características muy diferentes o contrarias, en una línea de todos los tipos de complejos con carbenos que existen, cada uno podría estar al extremo de ésta.^{26,27} Entre los dos extremos de esa línea pueden posicionarse a los complejos con carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), es decir, estos últimos comparten características de ambos extremos.

1.2.1 ESTADO DE ESPÍN

Como se mencionó anteriormente, los carbenos son especies que contienen un carbono divalente, esto quiere decir que tienen dos electrones no unidos, los cuales pueden tener espín paralelo, que es el llamado *triplete* ($\uparrow\uparrow$), en donde hay un electrón en cada uno de los orbitales sp^2 y p , o dos electrones apareados en un mismo orbital sp^2 , el estado de espín es llamado *singulete* ($\uparrow\downarrow$)^{1,3,28}. En la Tabla 2 se muestra la comparación de los estados de espín con su diferente geometría, la cual se explica a continuación.

1.2.2 GEOMETRÍA DE LOS CARBENOS

Los carbenos pueden tener dos diferentes tipos de geometría, según el tipo de hibridación:

- Lineal: El carbono posee una hibridación sp con dos orbitales p_x y p_y degenerados en energía (Figura 6):

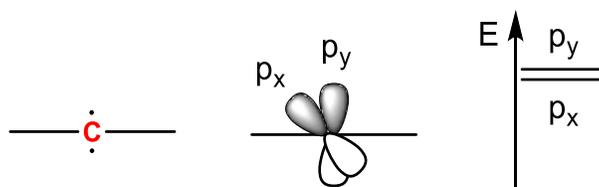


Figura 6. Carbeno lineal

- Angular: El carbono tiene hibridación sp^2 provoca que los dos orbitales, ahora denominados p_π y σ ya no sean degenerados. El orbital σ adquiere un mayor carácter s y se estabiliza, mientras que el p_π se mantiene inalterado (Figura 7).³

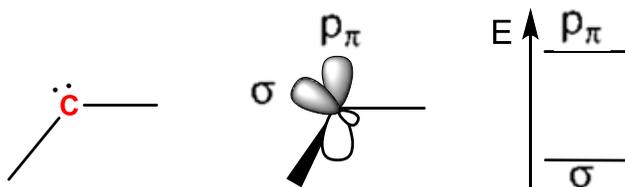


Figura 7. Carbeno angular

La Tabla 2 muestra las configuraciones electrónicas de carbenos que pueden existir combinando los diferentes estados de espín y tipo de hibridación:

Tabla 2 Comparación con los tipos de carbenos según su estado de espín y su hibridación.

Estado de espín Hibridación	Singlete ($\uparrow\downarrow$)	Triplete ($\uparrow\uparrow$)
sp^2		
sp		

La mayor parte de los carbenos tienen una estructura angular y la multiplicidad de espín dependerá de la diferencia energética entre el estado singlete y el triplete, que a su vez estará determinada por los factores electrónicos y estéricos de los sustituyentes del carbeno.⁶

1.2.3 COMPLEJOS METAL-CARBENO

Como se ha mencionado, los carbenos son especies muy reactivas, cuya estabilización dependerá de los sustituyentes del carbeno y del enlace con el metal. Los metales poseen orbitales ocupados y vacantes que pueden interaccionar con los orbitales moleculares frontera del carbeno para formar un complejo denominado metal-carbeno, que tiene como fórmula general: $[L_nM=CR_2]$ donde n es el número de ligantes adicionales coordinados al centro metálico.²⁶

A través de consideraciones geométricas y electrónicas, los complejos metal-carbeno se pueden dividir en varios grupos donde se resalta la capacidad del metal de aceptar los electrones σ que provienen del carbeno y de la retrodonación π de los electrones del metal de su orbital d al orbital p vacío del carbeno.

1.2.3.1 CARBENOS FISCHER

Los carbenos tipo Fischer están formados por un metal en bajo estado de oxidación que posee un orbital d de menor energía al del carbeno y un ligante carbeno estabilizado por al menos un heteroátomo como O, N, o S (Figura 8).^{26,29} Tienen carácter electrófilo en el átomo del carbono carbénico, ya que el orbital ocupado de máxima energía (HOMO) se encuentra más centrado en el metal, y con ello el orbital desocupado de más baja energía (LUMO) se localiza en el carbono carbénico.

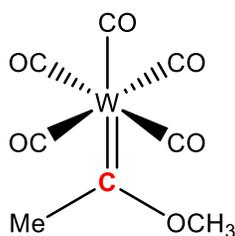


Figura 8. Primer complejo de carbeno tipo Fischer aislado en 1964

1.2.3.2 CARBENOS SCHROCK

Este tipo de complejos se forman generalmente con un metal en alto estado de oxidación, el orbital del carbeno tienen menor energía que el orbital d del metal, existe una donación de electrones σ del carbeno al metal y una retrodonación del exceso de electrones π del orbital d del metal al p del carbeno.²⁶ Tienen carácter nucleófilo en el átomo del carbono carbénico, ya que al contrario de los carbenos *Fischer*, el orbital ocupado de máxima energía (HOMO) se encuentra más centrado en el carbeno, y con ello el orbital desocupado de más baja energía

(LUMO) se localiza en el metal. Tienen un estado de espín triplete, y los sustituyentes más utilizados para estabilizar este tipo de complejos son grupos alquilo, halógenos, ciclopentadienilos y fosfinas (Figura 9).^{30,31}

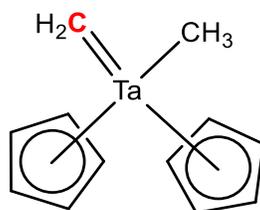


Figura 9. Primer complejo de carbeno tipo Schrock aislado en 1975

1.2.3.3 CARBENOS NHC

Los carbenos *N*-heterocíclicos suelen ser llamados una subclase de los tipo Fischer, ya que tiene características similares,¹ pero en realidad este tipo de carbenos son únicos, es por ello que se han convertido en ligantes muy usados en química organometálica con aplicaciones en catálisis.³²

Generalmente, los ligantes usados en los complejos tipo Fischer y Schrock son ligantes actores, ya que el enlace M-C es fácil de romper, pero los complejos en los cuales se usan ligantes NHC, el enlace M-C es muy estable, por ello este tipo de ligantes suelen denominarse ligantes espectadores.²⁶ A diferencia de los complejos tipos Fischer y Schrock descritos anteriormente, los NHC se pueden coordinar a cualquier metal de transición, ya sea en bajos o altos estados de oxidación, aunado a elementos del grupo principal como Be, S y I.³²

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), como su nombre lo indica, son compuestos orgánicos, cíclicos y neutros con al menos un átomo de nitrógeno dentro del anillo y un átomo de carbono divalente que contiene un par de electrones. Tiene un estado de espín singulete y una hibridación angular sp^2 (Figura 10).⁵

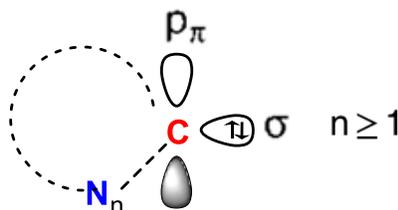


Figura 10. Estructura mínima para formar un carbeno *N*-heterocíclico

A menudo se ha comparado los ligantes NHC con las fosfinas, la diferencia radica en la capacidad de donación electrónica de los NHC es mayor que las fosfinas; muchos complejos de fosfina coordinados a un centro metálico sufren degradación del enlace metal-fosfina, sin embargo, el enlace metal-NHC es más fuerte, siendo estables al aire y la humedad, lo que facilita su estudio y aplicación.

1.2.3.3.1 TIPOS DE CARBENOS NHC

Debido a que muchas moléculas pueden cumplir con la estructura mínima de un NHC, existen diferentes tipos, los más comunes son los diamino carbenos cíclicos de cinco miembros, en los que el carbono del carbeno tiene dos átomos de nitrógeno adyacentes enlazados directamente, estabilizándolo. Así mismo, estos diamino carbenos se pueden clasificar en cuatro tipos clásicos (Figura 11) los cuales pueden ser saturados (**I**), insaturados (**II**), benzanulados (**III**) o los que contienen un tercer átomo de nitrógeno (**IV**).⁵

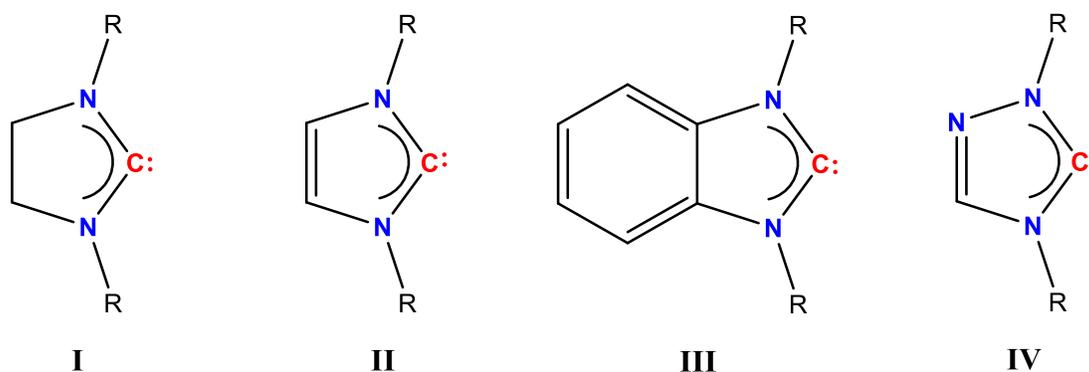


Figura 11. Tipos de NHC clásicos

Un factor importante en la representación de los complejos NHC es la deslocalización de electrones en los enlaces N-C-N (Figura 12). Los datos estructurales de difracción de rayos X de monocristal de estos compuestos indican que la longitud de enlace N-C es más corta que un enlace simple y más larga que un enlace doble, asimismo, la longitud del enlace M-C es semejante a la de un enlace simple, por ello se dibuja como un enlace sencillo. Estudios han demostrado que la retrodonación π del metal al ligante contribuye con un 10% a la fortaleza del enlace,⁷ esto quiere decir, que el enlace M-C se forma mayoritariamente por la donación σ del carbeno al centro metálico.

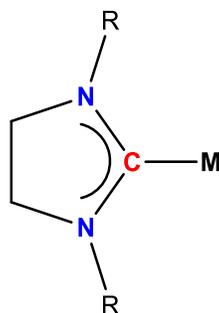


Figura 12. Representación de un complejo NHC

En 1968, Öfele³³ y Wanzlick³⁴ publicaron de forma independiente los primeros complejos de NHC coordinados a metales de transición, Öfele usó una sal de imidazolio con un hidruro de metal (Figura 13, a) mientras que Wanzlick hizo reaccionar la sal de imidazolio con un acetato de metal (Figura 14 b).³⁵

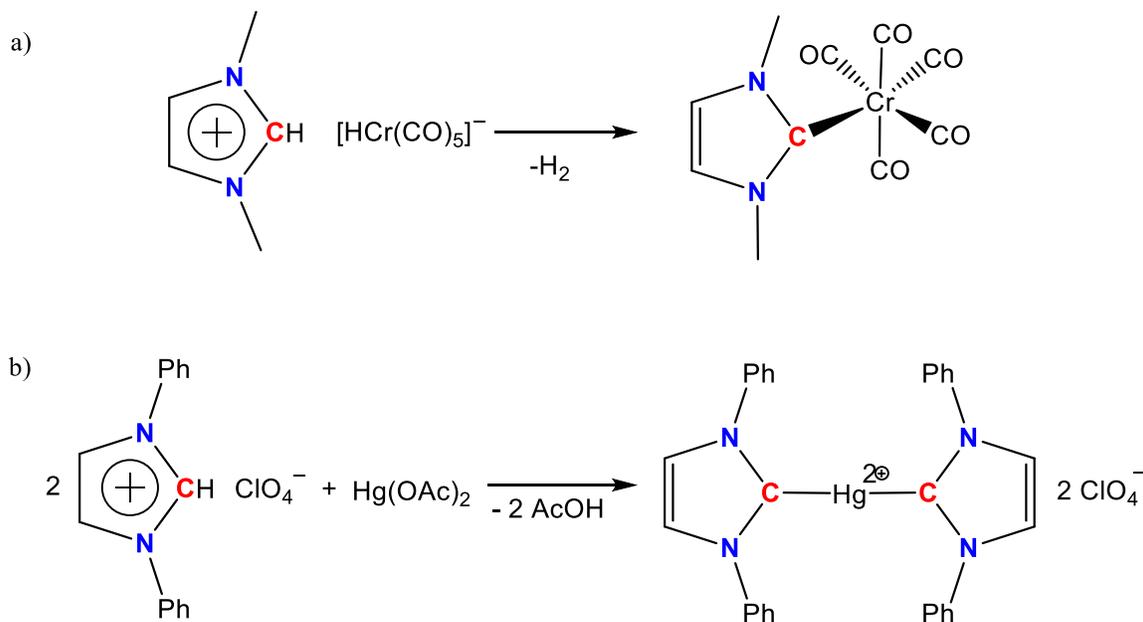


Figura 13. Síntesis de los primeros complejos de NHC de metales de transición por Öfele y Wanzlick

En 1991, Arduengo y colaboradores, lograron aislar en forma de cristales incoloros el primer NHC libre para su caracterización, este fue preparado mediante la desprotonación del cloruro de 1,3-bis(adamantil)imidazolio para producir el 1,3-di(-1-adamantil)imidazol-2-ilideno (Figura 14) el cual resultó ser lo suficientemente estable tanto cinética como termodinámicamente para ser aislado y caracterizado.⁴ Este descubrimiento permitió la síntesis directa de complejos NHC-M a partir de carbenos libres.³⁵

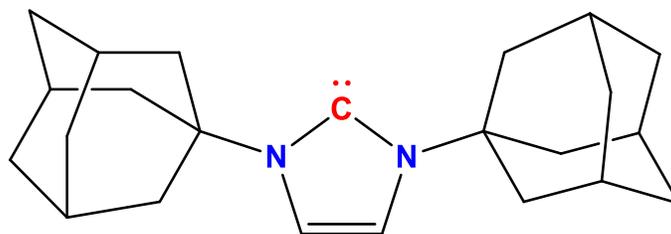


Figura 14. Primer carbeno aislado y caracterizado por Arduengo en 1991

A partir de ese momento, científicos de todo el mundo enfocaron sus investigaciones a este tipo de compuestos. En una búsqueda en SciFinder (Julio, 2020) con el término: “N-heterocyclic carbenes”, se encontraron 8587 artículos publicados a partir del año 1995, existe un aumento en la cantidad de publicaciones que involucran este término hasta el año 2014, donde desde entonces hay un ligero descenso en la cantidad de publicaciones (Figura 15).

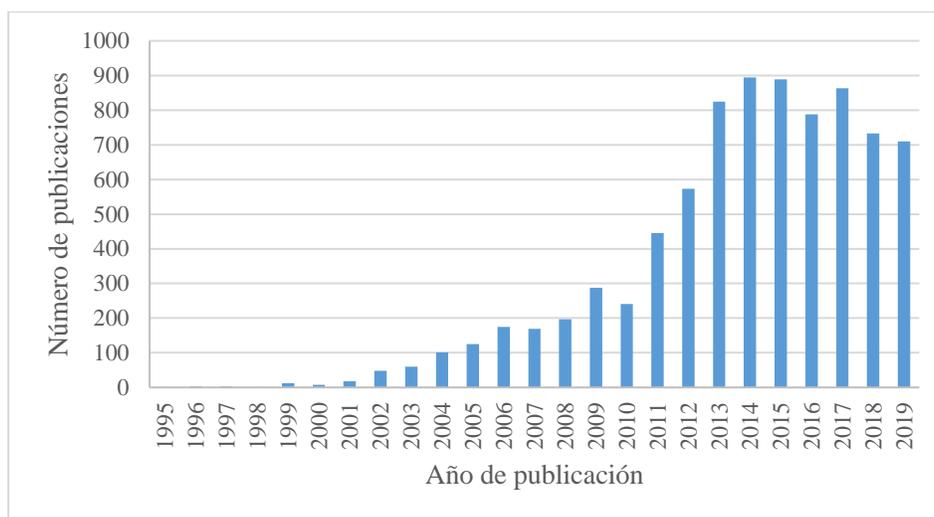


Figura 15. Número de publicaciones por año encontradas en SciFinder utilizando el término de búsqueda "N-heterocyclic carbenes"

Debido a las propiedades electrónicas y estéricas específicas mencionadas anteriormente que poseen los ligantes NHC, los compuestos derivados han sido utilizados para realizar procesos catalíticos clave en distintas síntesis orgánicas, por ejemplo: la activación del enlace C-H y en la formación de enlaces C-C, C-H, C-O y C-N.³²

1.3 COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS EN CATÁLISIS

Las reacciones catalizadas por complejos de metales de transición con ligantes NHC han hecho una gran contribución en el crecimiento del área de catálisis. Los compuestos organometálicos activos deben poseer sitios de coordinación vacantes o ser capaces de generarlos en una etapa de disociación primaria. Los metales de transición tardíos como Ru, Co, Rh, Ni, Pd y Pt, son los metales más activos en catálisis homogénea, debido a que pueden existir en diferentes estados de oxidación y en un estado de coordinación insaturado.²

El rutenio tiene el mayor alcance de estados de oxidación: ya que tiene una configuración electrónica $4d^75s^1$, además, puede adoptar varias geometrías dependiendo de su número de coordinación y es menos costoso que otros metales preciosos de transición del grupo 8.³⁶ También, los complejos de rutenio demuestran una variedad de características útiles, que incluyen bajo potencial redox, alta capacidad de transferencia de electrones y alta capacidad de coordinación para heteroátomos.³⁷

Tal vez el complejo de rutenio más famoso es el catalizador de Grubbs de primera y segunda generación, que se ha usado ampliamente para reacciones de metátesis de olefinas, por ello, en 2005 fue otorgado el Premio Nobel de química a Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock.^{38,39}

1.3.1 COMPLEJOS MONONUCLEARES

Los complejos mononucleares son aquellos que contienen solamente un centro metálico en su estructura. Una de las reacciones más importantes catalizada por complejos de rutenio y ligantes NHC es la metátesis de olefinas, en la actualidad, es un método práctico y versátil de formación de enlaces C-C, se puede aplicar en síntesis de materiales, química médica y síntesis de productos naturales.³⁸

En 1999, Grubbs publicó la modificación de los catalizadores de primera generación, en la cual intercambia una de las dos fosfinas coordinadas a rutenio, por un ligante NHC, produciendo el catalizador de Grubbs de segunda generación (Figura 16) los cuales tienen una mejor actividad catalítica en reacciones de metátesis de cierre de anillo, (RCM por sus siglas en inglés: ring-close methatesis).^{9,40}

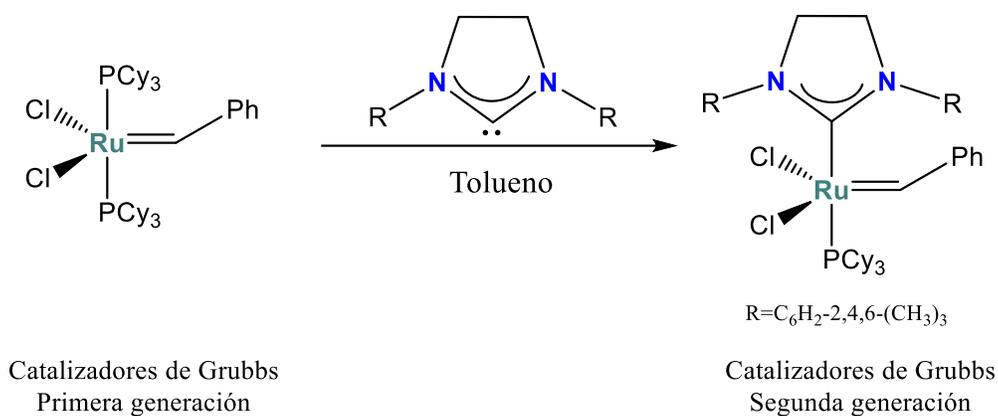


Figura 16. Reacción para la síntesis de catalizadores de Grubbs de segunda generación

1.3.2 COMPLEJOS DINUCLEARES

Los complejos dinucleares tienen dos centros metálicos en su estructura, pueden ser iguales (homodinucleares) o diferentes (heterodinucleares). Grubbs y Dias compararon la actividad catalítica de complejos mononucleares contra dinucleares con metales como Ru, Os y Rh (Figura 17) encontrando que los complejos dinucleares tienen una mayor actividad catalítica en reacciones de metátesis de olefinas.⁴¹

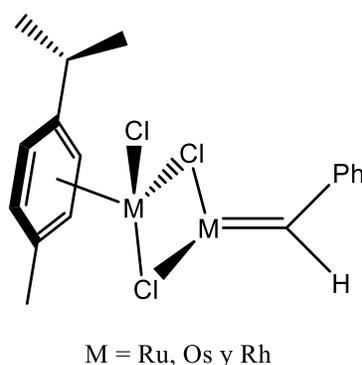


Figura 17. Complejo homodinuclear

El estudio de reacciones catalíticas con complejos dinucleares en donde los dos centros metálicos pueden proporcionar efectos cooperativos mejorando la actividad catalítica, es un tema emergente, que tiene por objetivo mejorar los procesos catalíticos y encontrar nuevas aplicaciones.⁴²

1.3.3 COMPLEJOS POLINUCLEARES

Los complejos polinucleares contienen más de dos centros metálicos en su estructura, en el ejemplo de abajo (Figura 18) se presenta un complejo tetranuclear sintetizado por Poyatos y colaboradores¹⁴ en el cual los centros metálicos pueden ser Rh o Ir. El estudio de la actividad catalítica de este complejo fue comparada con la de su homólogo mononuclear en reacciones de ciclación de ácidos carboxílicos acetilénicos, donde se observó una actividad catalítica similar, a bajas concentraciones; mientras que a concentraciones más altas, la actividad catalítica del complejo mononuclear supera a la del tetranuclear; este comportamiento se explica como consecuencia de la baja solubilidad del complejo tetranuclear.¹⁴

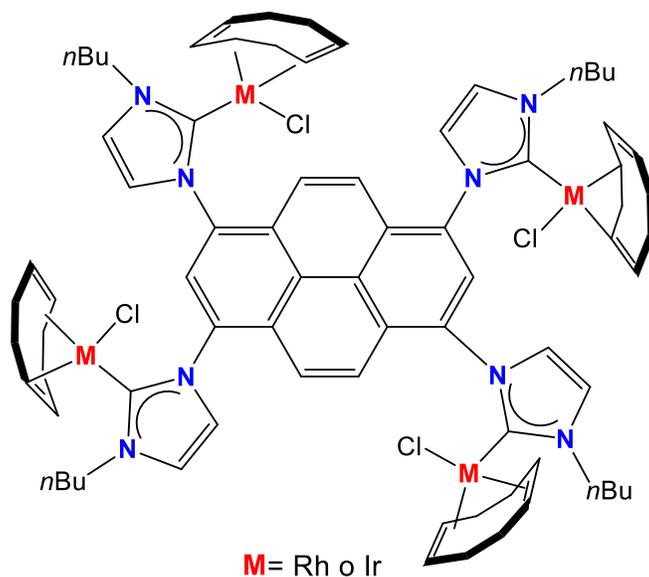


Figura 18. Complejo tetranuclear

1.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de una reacción, haciendo que ésta siga un camino diferente y disminuya su energía de activación, no forman parte de los reactivos, su concentración debe ser baja y se regeneran al final de la reacción.⁴³ El perfil de una reacción sin catalizar requiere de una mayor energía de Gibbs, comparada con el perfil de una reacción con catalizador que sigue un mecanismo diferente y la energía de Gibbs requerida es menor (Figura 19).¹⁶

- Concentración
- Selectividad para el producto deseado
- Frecuencia de renovación del catalizador

1.4.1 CICLOS CATALÍTICOS

Para seguir el mecanismo de una reacción, se han diseñado los ciclos catalíticos (Figura 20), el ciclo comienza con la especie catalíticamente activa A y la adición de sustratos, que a través de un mecanismo y del paso por especies intermedias B, C y D se obtiene el producto deseado y se regenera A para actuar nuevamente como catalizador, formando un ciclo. También existen ciclos en donde es necesaria una reacción previa para obtener la especie catalíticamente activa, los cuales requieren de un *precatalizador*.¹⁵

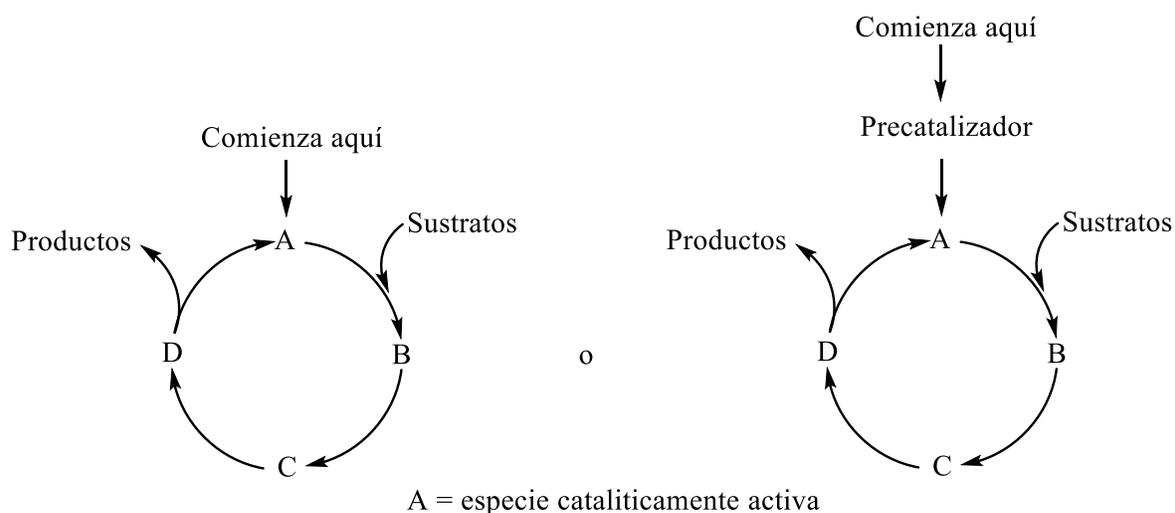


Figura 20. Ciclo catalítico

Dadas las propiedades y características de los compuestos organometálicos, en los últimos años ha aumentado el interés en aplicaciones en catálisis homogénea, donde estos complejos actúan enlazando especies orgánicas de los sustratos de forma transitoria permitiendo llevar a cabo la transformación en condiciones de menor energía.

1.4.2 CATÁLISIS MEDIANTE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

Un complejo organometálico empleado como catalizador tiene la propiedad de presentar uno o más sitios vacantes; es decir, cuenta con la capacidad de coordinarse a más ligandos de los que inicialmente contenía, expandiendo la esfera de coordinación del centro metálico (Figura 21). Los complejos con ligandos como carbonilos, fosfinas y NHC contribuyen a que esta propiedad se observe en sus respectivos complejos.¹⁶

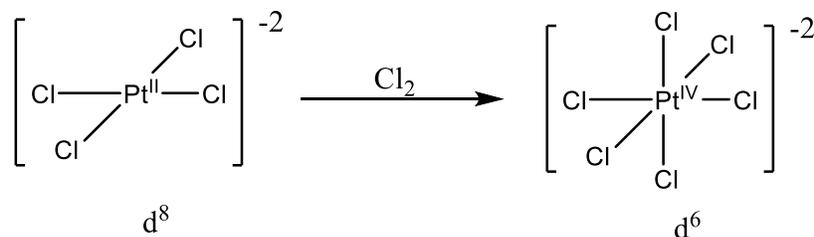


Figura 21. Capacidad de expansión de esfera de coordinación de complejos organometálicos

Existen además otras transformaciones catalíticas como sustitución de ligandos para formar la especie catalíticamente activa, el ligante puede sufrir una reacción que active la especie catalítica, (como se presentará en este trabajo con la abstracción de un ligante cloruro mediante una sal de plata).

1.4.3 COMPUESTOS NHC-Ru

En particular, los complejos de rutenio (II) coordinado a ligandos NHC han demostrado ser eficientes catalizadores organometálicos en reacciones como: hidrogenación, deshidrogenación u oxidación, hidrosilación, isomerización, cicloisomeración¹¹, metátesis de olefinas, entre otras.⁵ El siguiente ejemplo (Figura 22) muestra dos complejos NHC-Ru que se han usado como catalizadores en reacciones de transferencia de hidrógeno.^{11,13}

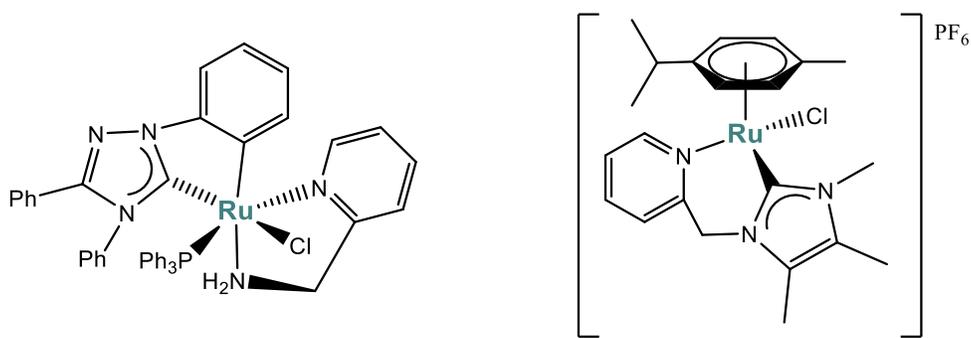


Figura 22. Ejemplos de complejos NHC-Ru

1.4.4 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

En esta reacción el grupo carbonilo es reducido usando un donador de hidrógeno que generalmente proviene de un alcohol como isopropanol, produciendo su respectivo alcohol (Figura 23).³⁷

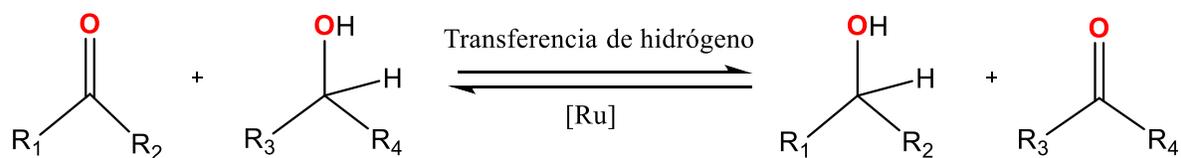


Figura 23. Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por rutenio

Este tipo de reacción surgió como una alternativa para evitar el uso de hidrógeno diatómico, que bajo condiciones no adecuadas suele ser explosivo, o el uso de hidruro metálico. Los complejos NHC-Ru han demostrado ser buenos catalizadores en reacciones de transferencia de hidrógeno teniendo altas conversiones en menor tiempo, algunos ejemplos de estos complejos se observan a continuación (Figura 24).³⁷

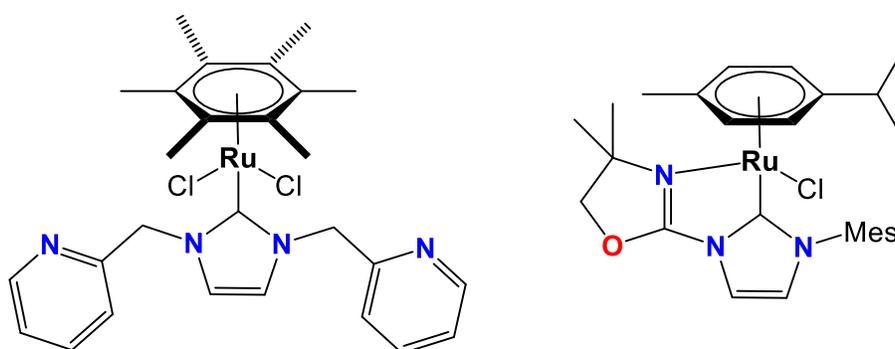


Figura 24. Ejemplos de complejos NHC-Ru usados en transferencia de hidrógeno

1.4.5 REACCIONES DE OXIDACIÓN DE AMINAS

Estas reacciones son importantes en síntesis orgánica, ya que es una fuente de iminas que se puede llevar a cabo a través del uso de complejos organometálicos como catalizadores, esta reacción ha sido estudiada por su simplicidad y disponibilidad de reactivos.¹³

Los catalizadores de rutenio pueden llevar a cabo deshidrogenaciones y formar enlaces C=O y C=N.⁴⁵ Existen ejemplos en la literatura de deshidrogenación de alcoholes hasta llegar a una imina a través de la reacción aza-Wittig,⁴⁶ pasando por un intermediario de carbonilo (Figura 25).

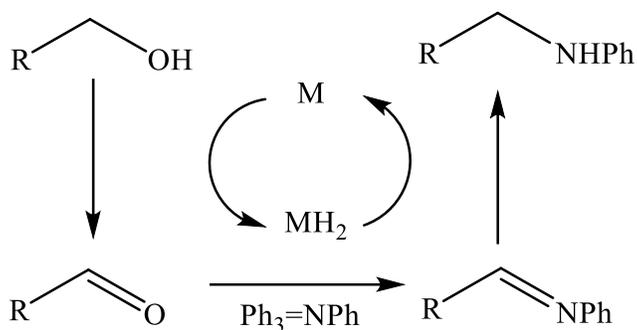


Figura 25. Préstamo de hidrógeno en la síntesis de aminas a través de una reacción aza-Wittig

Con base en lo descrito en este capítulo, se decidió evaluar la posible cooperatividad metal-metal en complejos con ligantes NHC y centros metálicos de rutenio (II) mediante el diseño, síntesis y caracterización de un complejo dinuclear y uno mononuclear de rutenio (II), coordinados a un ligante bis-bidentado y bidentado respectivamente, derivado del 1,2,4-triazol y brazo(s) quelante(s) tipo carbeno *N*-heterocíclico, para comparar su actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno y oxidación de aminas.

Los ligantes y complejos obtenidos fueron caracterizados por técnicas de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y para el complejo dinuclear, por difracción de rayos X de monocristal.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

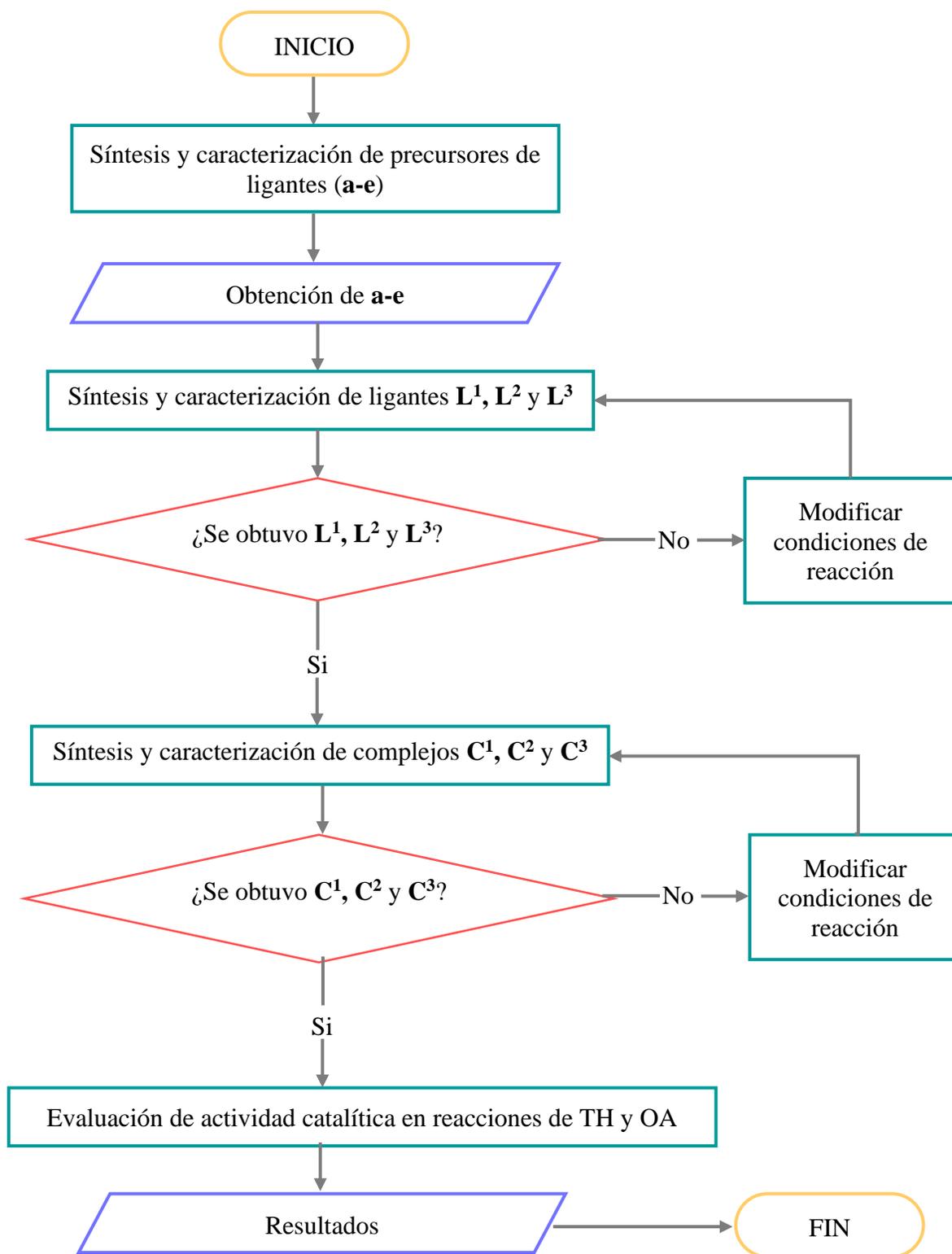


Diagrama 1. Diagrama de flujo que muestra la metodología seguida en el trabajo experimental

En este capítulo, se lleva a cabo, primeramente, la descripción detallada de la síntesis y caracterización de precursores de ligantes (**a-e**), como se muestra en el Diagrama 1, posteriormente, la síntesis y caracterización de los ligantes (**L¹, L² y L³**) y finalmente de los complejos (**C¹, C² y C³**); esto para realizar la evaluación catalítica de los complejos en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) y oxidación de aminas (OA). La caracterización de todos los compuestos sintetizados se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C, por espectrometría de masas (EM) y particularmente para el complejo **C¹** por difracción de rayos X de monocristal.

2.1 EQUIPOS Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Los equipos usados para la caracterización de los compuestos se encuentran en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Zacatenco.

2.1.1 RESONANCIA MAGNETICA NÚCLEAR (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica analítica no destructiva que proporciona información sobre la estructura molecular, procesos dinámicos y el avance de reacciones químicas. También es un método cuantitativo que permite la determinación de la concentración de compuestos en mezclas, a través de la observación y el análisis de los espectros monodimensionales de ¹H y ¹³C y bidimensionales de correlación homonuclear (COSY) y heteronuclear (HSQC y HMBC).

Se usaron 3 equipos de RMN: Bruker avance III HD 300 MHz, 400 MHz y Jeol +ECA 500 MHz. Las muestras se colocaron en tubos especiales para RMN de 5 mm de diámetro y se usó DMSO-d₆ y CDCl₃ (99.8%) de Cambridge Isotope laboratories, Inc. como disolventes, el análisis del *fid* se llevó a cabo en el software MestReNova, versión 12.0 de MestreLab Research, usando como estándar interno el disolvente prótico residual.

2.1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)

La espectrometría de masas es una técnica de identificación, de análisis cualitativo y cuantitativo de un compuesto, se lleva a cabo en un sistema de alto vacío (10⁻³–10⁻⁹ Torr) a través de una ionización del compuesto, que puede ser electrónica o química, donde posteriormente se separan los iones de acuerdo con su relación masa-carga (*m/z*) sometiénolos a un campo eléctrico o magnético mediante un analizador cuadrupolo (SQ) o tiempo de vuelo (TOF), finalmente los iones pasan por un detector obteniéndose el espectro

donde en el eje de las abscisas se muestra la relación m/z de la muestra y en el eje de las ordenadas la abundancia relativa de los iones fragmentados.

Se usó un espectrofotómetro de masas de la marca Agilent Technologies, con una cámara de ionización de electrospray (ESI por sus siglas en inglés ElectroSpray Ionisation) a 70 eV, con un detector cuadrupolo simple. El análisis de la relación masa carga (m/z) y del patrón isotópico se realizó comparando el obtenido por el equipo con el mostrado al dibujar la molécula ionizada en el software *Chemdraw Professional*, en la ventana de “Analysis” (Figura 26).

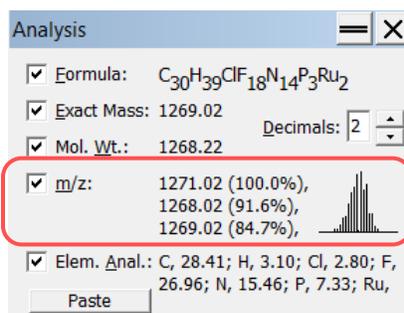


Figura 26. Ventana de “analysis” donde muestra la m/z y el patrón isotópico del ión

2.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL (DRX)

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica en la que se obtienen las posiciones de los átomos de un compuesto, para ello se requiere una fuente de rayos X que son una radiación electromagnética de gran energía y corta longitud de onda, del orden de Angstroms, que es el mismo de las distancias interatómicas de los átomos en una red cristalina.

Para llevar a cabo esta técnica, se necesita una muestra cristalina que adopta una distribución regular y ordenada de los átomos en el espacio, al conjunto más simple de la estructura que al repetirse por traslación produce todo el cristal, se llama celda unitaria, los diferentes parámetros de celda originan 7 sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, trigonal, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclinico.

Al ser irradiada una muestra cristalina con un haz rayos X (provenientes de una fuente ya sea de molibdeno, cobre o sincrotrón) parte de este haz difracta en diferentes direcciones en el espacio debido a los electrones que hay entre los átomos o iones que se encuentra en su trayecto; el resto da lugar a la difracción de rayos X que se describe con la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (3)$$

Donde:

n = Orden de la reflexión

λ = Longitud de onda de los rayos X [=] nm

d = Distancia interplanar del cristal [=] nm

θ = Ángulo de difracción

Sí el haz difractado no cumple la ley de Bragg, la interferencia es de tipo destructiva, y si la cumple es de tipo constructiva y genera el fenómeno de difracción, obteniendo un difractograma o diagrama de difracción, el cual da información de la intensidad y posición de los picos.

Posteriormente se realiza la determinación de la estructura cristalina mediante el ajuste de perfil que asigna intensidades, forma y anchura de las reflexiones, empleando métodos como el de Patterson o métodos directos, de esta manera se obtiene una aproximación inicial de la estructura. Finalizando con el refinamiento utilizando el método de Rietveld que minimiza la diferencia entre los factores de estructura (distancias interatómicas, ángulos de enlace, posiciones atómicas, etc.) observados y los calculados.

Las estructuras cristalinas se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 VENTURE, la resolución de la estructura se llevó a cabo en el programa computacional *ShelX* y el análisis se llevó a cabo en el software *Mercury* 4.0.

2.2 REACTIVOS Y DISOLVENTES

Tabla 3. Reactivos químicos

Reactivo	Marca	Pureza/Concentración
<i>N, N</i> -dimetilformamida	Sigma Aldrich	99.8 %
Cloruro de tionilo	Sigma Aldrich	99 %
Hidracina hidratada	Sigma Aldrich	98 %
Anilina	Sigma Aldrich	99.5 %
Polioximetileno (Paraformaldehído)	Sigma Aldrich	95 %
Oxido de Plata (I)	Sigma Aldrich	99 %
Sulfato de magnesio	Sigma Aldrich	98 %
Ácido Clorhídrico	Sigma Aldrich	37 % p/p*
Hexafluorofosfato de potasio	Sigma Aldrich	99 %
Tetrafluoroborato de plata (I)	Sigma Aldrich	99.9 %
Trifenilfosfina	Sigma Aldrich	99 %

* % p/p = peso del soluto/peso de la disolución

Tabla 4. Disolventes

Disolvente	Marca	Pureza/Concentración
Pirina	Sigma Aldrich	98 %
Mezcla de xilenos	Sigma Aldrich	98.5 %
Diclorometano	Conquimex	99.5%
Acetonitrilo	J. T. Baker	99.9 %
Etanol	Sigma Aldrich	99%
Tolueno	J. T. Baker	99.7 %

2.3 METODOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN

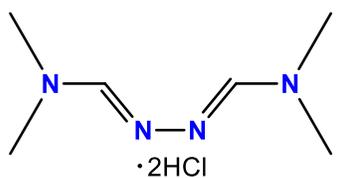
Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de fondo redondo y matraces tipo Schlenk provistos con agitadores magnéticos y parrillas de calentamiento con agitación. Se contó con una línea de alto vacío con acceso a una corriente de argón necesaria para la síntesis y manipulación de compuestos inestables al oxígeno e higroscópicos.

El rendimiento obtenido en la síntesis de los compuestos orgánicos e inorgánicos se obtuvo con la fórmula:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{moles producidas}}{\text{moles alimentadas}} \times 100 \quad (4)$$

2.3.1 SÍNTESIS DE PRECURSORES DE LIGANTES

Diclorhidrato de *N,N*-dimetilformamida azina (**a**)

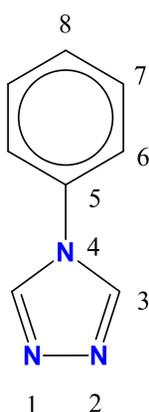


Se siguió la metodología descrita por Humphrey,⁴⁷ la adición de todos los reactivos se realizó bajo atmósfera de argón.

En un matraz previamente seco y sumergido en un baño de hielo externo, se añadieron 150 mL (1.94 mol) de DMF y con un embudo de adición se agregaron gota a gota 28.6 mL (0.394 mol) de SOCl_2 , al terminar la adición, se retiró el baño de hielo externo y se mantuvo reaccionando durante 24 h en agitación y a temperatura ambiente. Posteriormente, el matraz con la reacción anterior se sumergió nuevamente en un baño de hielo externo y se agregaron gota a gota con un embudo de adición, una mezcla de 5 mL (0.1028 mol) de hidrazina disuelta en 20 mL (0.258 mol) de DMF, se mantuvo reaccionando a temperatura ambiente durante 24 h, resultando en una suspensión amarilla. Se filtró la suspensión obtenida con un embudo Büchner y papel filtro. El sólido obtenido se suspendió en 100 mL de Et_2O y se llevó a agitación vigorosa durante

40 minutos con el propósito de eliminar residuos de ácido y DMF. Se volvió a filtrar y el sólido se secó a vacío. Se obtuvieron 21.67 g (0.1007 mol) del compuesto **a**, como un sólido blanco-beige con un rendimiento de 98 %.

4-fenil-1,2,4-triazol (**b**)



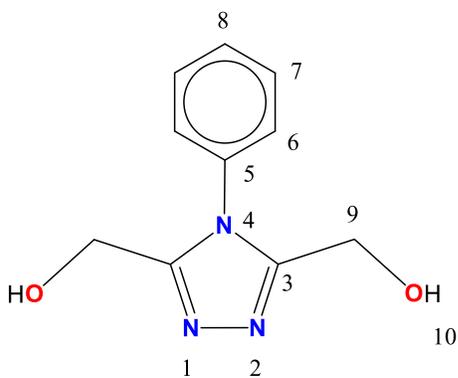
La síntesis de los compuestos **b**, **c** y **d** se llevó a cabo con una metodología modificada de la reportada por Sally Brooker.⁴⁸

En un matraz se agregaron 10 g (46.5 mmol) del compuesto **a**, 2.9 mL (2.886 g, 30.99 mmol) de anilina y 10 mL de piridina como disolvente, que es una cantidad menor a la descrita en la metodología reportada, se dejó reaccionando a reflujo a una temperatura de 115 °C durante 24 h. Posteriormente, se enfrió y se eliminó a vacío la mayor cantidad posible de piridina, para eliminar la piridina residual, se agregaron 30 mL de tolueno para formar una mezcla azeotrópica y se evaporó a vacío.

El compuesto obtenido se disolvió en DCM y se llevó a cabo una extracción con 10 mL de agua destilada. Se recolectó la fase orgánica, se lavó con agua destilada y una solución saturada de NaCl, en seguida se deshidrató agregando MgSO₄ y se filtró con papel filtro. Finalmente, se evaporó el disolvente de la solución resultante a vacío, obteniéndose 4.05 g (27.89 mmol) de un sólido blanco correspondiente a un rendimiento de 90 %.

La pureza y caracterización de los compuestos **b**, **c** y **d** se comprobó por espectros de RMN ¹H y se comparó con el reportado en la literatura (Anexos 1-3).

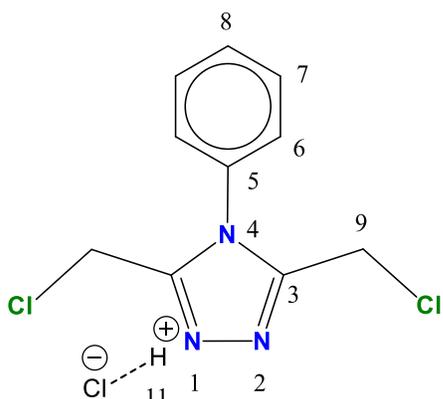
N⁴-fenil-3,5-bishidroximetil-1,2,4-triazol (**c**)



En un matraz se agregaron 4.05 g (27.9 mmol) del compuesto **b**, 8.37 g (0.279 mol) de paraformaldehído y 70 mL de xilenos como disolvente, se dejó reaccionando a reflujo a una temperatura de 139 °C durante 4 h. Posteriormente se dejó enfriar la reacción y se agregaron otros 8.37 g (0.279 mol) de paraformaldehído y se colocó de nuevo a reflujo a una temperatura de 139 °C durante 4 h. Se dejó enfriar, se

filtró con papel filtro, obteniéndose 4.46 g (21.76 mmol) de un sólido blanquizco con un rendimiento de 78 %.

Cloruro de *N*⁴-fenil-3,5-bis(clorometil)-1,2,4-triazolio (**d**)

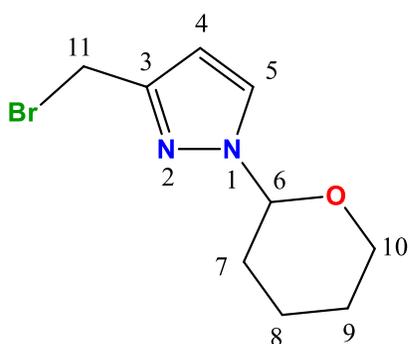


En un matraz sumergido en un baño de hielo externo se suspendieron 4.46 g (21.76 mmol) de **c** en 20 mL de DCM, con una jeringa se agregó gota a gota 2.4 mL (32.64 mmol) de SOCl₂. Además de lo descrito en la metodología seguida de Sally Brooker,⁴⁸ se agregaron 5 gotas de DMF anhidra que funcionó como catalizador, aumentando el rendimiento. Se colocó un tapón con agujero para que los gases que desprende la reacción tuvieran salida. Se colocó en una campana de extracción

y después de 10 minutos iniciada la reacción se retira el matraz del baño de hielo externo y se mantuvo reaccionando a temperatura ambiente durante 24 h.

El crudo de reacción se colocó en un matraz Schlenk y se agregaron 200 mL de Et₂O para precipitar un sólido blanco, se colocó en refrigeración a 4 °C durante aproximadamente 12 h. Posteriormente se decantó el disolvente y el sólido se secó a vacío, resultando en 4.55 g (16.32 mmol) de un producto sólido blanco-beige con un rendimiento de 75 %.

3-(bromometil)-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (**e**)



En un matraz se agregaron 1.064 g (6.61 mmol) de 3-(bromometil)-1H-pirazol y 40 mL de DCM como disolvente, se observó que se formó una solución amarilla con sólidos blancos, posteriormente se agregó con una jeringa, gota a gota 0.4413 mL (4.84 mmol) de 3,4-dihidropirano, se observó que los sólidos se disolvieron. Se mantuvo reaccionando a temperatura ambiente durante 20 h. Transcurrido ese tiempo, se llevó a cabo una

extracción con 30 mL de agua destilada, se recolectó la fase orgánica, se lavó con agua destilada y una solución saturada de NaCl, en seguida se deshidrató agregando MgSO₄ y se filtró con papel filtro, se evaporó a vacío el disolvente hasta obtener una solución concentrada del producto.

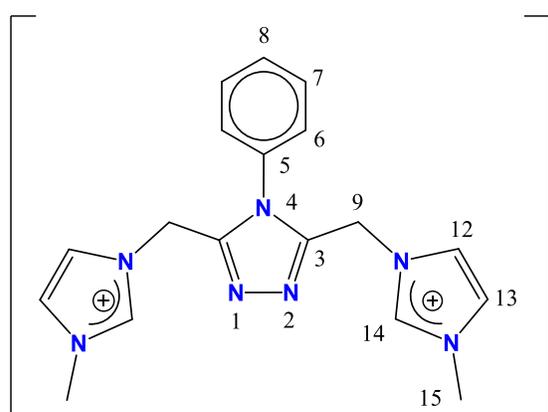
El compuesto obtenido se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y se usó hexano como eluyente, al adicionar el compuesto se aumentó la polaridad del eluyente, a través de un gradiente hexano–diclorometano, (iniciando 100/0 hasta llegar a

0/100). Las fracciones recolectadas se inspeccionaron por cromatografía de capa fina. Se obtuvo el producto purificado en las fracciones 3-10, se eliminó el disolvente a vacío y se obtuvieron 1.264 g (5.15 mmol) de un aceite con un tono muy tenue de blanco y un rendimiento de 78 %.

La pureza e identidad de este compuesto se comprobó por el espectro de ^1H de RMN (anexo 4).

2.3.2 SÍNTESIS DE LIGANTES

Bis(hexafluorofosfato) de N^4 -fenil-3,5-Bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol (L^1)



(PF₆)₂ Se siguió la metodología descrita por Meyer⁴⁹ para obtener un compuesto análogo.

En un matraz Schlenk se agregaron 1 g (3.59 mmol) del compuesto **d** y 1.72 mL (1.76 g, 0.02 mol) de 1-metilimidazol, en condiciones netas (sin disolvente), se colocó en un baño de aceite a una

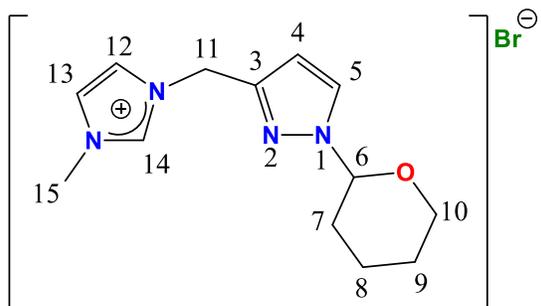
temperatura de 100 °C, se mantuvo reaccionando durante 1.5 h. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar y se disolvió en 50 mL de EtOH, se agregaron 200 mL de Et₂O y se dejó precipitar durante 20 h aproximadamente. Posteriormente, se decantó y se eliminó el disolvente a vacío, resultando en un sólido blanco.

Finalmente, se disolvió en lo mínimo de agua destilada y se agregaron 0.85 g (4.66 mmol) de KPF₆ disueltos en agua, se observó un precipitado, se decantó y se eliminó el disolvente a vacío. Se obtuvieron 1.46 g (2.33 mmol) de un sólido blanco con un rendimiento de 65 %.

RMN ^1H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 8.95 (s, 1H, H14), 7.57-7.70 (m, 3H, H6, H8 y H13), 7.53 (t, 1H, H12), 7.47 (dd, $J = 6.6, 1.7$ Hz, 1H, H7), 5.58 (s, 2H, H9), 3.83 (s, 3H, H15). RMN ^{13}C (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 150.21 (C3), 137.33 (C14), 131.17 (C5), 130.81 (C8), 130.39 (C6), 126.85 (C7), 123.68 (C13), 123.10 (C12), 43.11 (C9), 35.91 (C15).

MS (SQ⁺): Calculado para C₁₈H₂₁F₆N₇P: 480.15. Encontrado: 480.2.

Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L^2)



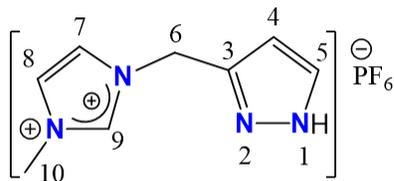
En un matraz se agregaron 1.264 g (5.15 mmol) del compuesto **e** y 2.47 mL (2.54 g, 0.031 mol) de 1-metilimidazol a condiciones netas, se colocó en un baño de aceite a una temperatura de 100 °C, se mantuvo reaccionando durante 1.5 h, transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar y se disolvió con 50 mL de EtOH, se agregaron 200

mL de Et₂O y se dejó precipitar durante 20 h aproximadamente. Finalmente, se decantó y se eliminó el disolvente a vacío, obteniéndose 1.28 g (3.93 mmol) de un sólido blanco con un rendimiento de 76.3 %.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.51 (s, 1H, H14), 7.59 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H5), 7.36 (d, 1H, H12), 7.35 (d, 1H, H13), 6.56 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H4), 5.53 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H, H11), 5.33 (dd, *J* = 9.3, 2.8 Hz, 1H, H6), 4.07 (s, 3H, H15), 4.03 (dd, *J* = 4.4, 2.4 Hz, 1H, H10'), 3.71 (dd, *J* = 4.4, 2.4 Hz, 1H, H10), 2.03-1.60 (m, 6H, H7, H8, H9). RMN ¹³C (101 MHz, Chloroform-*d*) δ (ppm) = 144.69 (C3), 137.50 (C14), 129.89 (C5), 123.47 (C13), 122.14 (C12), 106.64 (C4), 87.82 (C6), 68.06 (C10), 47.07 (C11), 36.93 (C15), 30.56 (C7), 24.89 (C8), 22.39 (C9).

MS (SQ⁺): Calculado para C₁₃H₁₉N₄O: 247.16. Encontrado: 247.2.

Hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L^3)



En un matraz se agregaron 0.3972 g (1.21 mmol) del compuesto L^2 , 1 mL de HCl (37 % p/p), y 30 mL de MeOH como disolvente, se dejó reaccionando con agitación durante 20 h. Posteriormente, se evaporó el disolvente a vacío, el producto se disolvió en agua y se agregaron

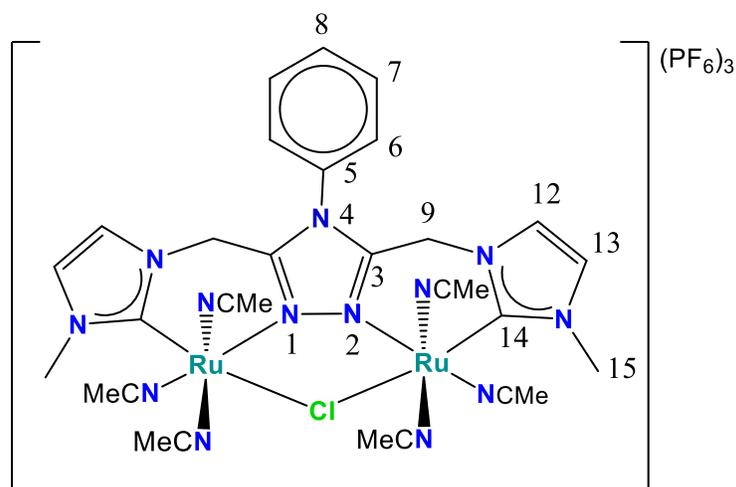
0.4416 g de KPF₆ disueltos en agua, se observó un precipitado y se refrigeró a 4 °C durante 12 h aproximadamente, se observó la formación de algunos cristales, mientras que lo demás seguía en solución. Se evaporó el disolvente a vacío obteniendo un sólido blanco que se disolvió en acetona, se agregaron 100 mL de Et₂O, y se refrigeró a 4 °C durante 12 h. Finalmente se decantó y se eliminó el disolvente a vacío, obteniendo 0.3002 g (0.9745 mmol) de unos cristales blancos con un rendimiento de 80 %.

RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 9.17 (s, 1H, H9), 7.75 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H5), 7.73 (t, J = 1.8 Hz, 1H, H7), 7.68 (t, J = 1.7 Hz, 1H, H8), 6.37 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H4), 5.41 (s, 2H, H6), 4.31 (s, 1H, H1), 3.84 (s, 3H, H10). RMN ^{13}C (101 MHz, Chloroform- d) δ (ppm) = 144.61 (C3), 136.65 (C9), 130.80 (C5), 123.81 (C8), 122.60 (C7), 104.38 (C4), 46.01 (C6), 35.91 (C10).

MS (SQ+): Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4$: 163.10. Encontrado: 163.1.

2.3.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS

$[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1)



Se siguió la metodología descrita por Kühn⁴² para obtener un compuesto análogo.

En un matraz Schlenk se añadieron 1.46 g (2.33 mmol) del compuesto L^1 , 0.81 g de Ag_2O y se suspendieron en 30 mL de MeCN anhidro, se colocó en un baño de aceite externo, se llevó a reflujo de MeCN (82 °C),

protegido de la luz, se mantuvo reaccionando durante 16 h. Trascurrido ese tiempo, se dejó enfriar y se filtró por Celita®, a la solución filtrada, se agregaron 1.71 g (2.79 mmol) del dimero de dicloro(*p*-cimeno)rutenio(II) y se colocó nuevamente a reflujo durante 2 h. Posteriormente, se evaporó el disolvente a vacío hasta obtener una solución concentrada del producto (aproximadamente 3 mL), en seguida se agregaron 200 mL de Et_2O y se dejó precipitar 20 h en refrigeración a 4 °C, se decantó y se eliminó todo el disolvente a vacío.

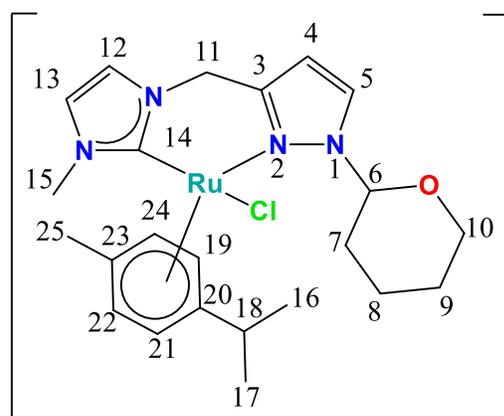
El producto se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y se usó DCM como eluyente, al adicionar el compuesto se aumentó la polaridad, a través de un gradiente DCM–MeCN (iniciando en una proporción 100/0 hasta llegar a 50/50). Las fracciones recolectadas se inspeccionaron por cromatografía de capa fina. Se obtuvo el producto purificado en las fracciones 6-14, se eliminó el disolvente a vacío y se obtuvieron 1.27 g (1.003 mmol) de un sólido amarillo, correspondiente a un rendimiento de 43 %.

Con la finalidad de obtener cristales aptos para ser examinados por difracción de rayos X, se disolvió el producto en 5 mL de MeCN, se colocó en viales y se insertaron en una cámara de difusión de vapor de Et₂O, se cerró y después de aproximadamente 4 semanas se obtuvieron cristales color café-rojizo aptos para ser estudiados por esta técnica.

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 7.83-7.77 (m, 3H, H6, H8 y H7), 7.75 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H12), 7.55 (d, *J* = 1.9, 0.5 Hz, 1H, H13), 5.58 (s, 2H, H9), 3.91 (s, 3H, H15), 2.71 (s, 3H, H MeCN_{ecuatorial}), 2.47 (s, 6H, H MeCN_{axial}). RMN ¹³C (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 175.80 (C14), 152.62 (C3), 131.98 (C5), 130.67 (C6), 129.80 (C7), 127.71 (C8), 127.34 (C MeCN_{ecuatorial}), 125.24 (C MeCN_{axial}), 124.67 (C13), 123.53 (C12), 44.45 (C9), 37.24 (C15), 3.52 (C MeCN_{axial}), 3.29 (C MeCN_{ecuatorial}).

MS (SQ+): *m/z* = Calculado para C₃₀H₃₇ClF₁₂N₁₃P₂Ru₂: 1108.04. Encontrado: 1108.04.

[*p*-cimeno)(THP)Ru(L²)(Cl)]PF₆ (C²)



En un matraz Schlenk se añadieron 1.28 g (4.0 mmol) del compuesto L², 1.36 g (5.89 mmol) de Ag₂O y se suspendieron en 30 mL de MeCN anhidro, se colocó en un baño de aceite externo, se llevó a reflujo de MeCN (82 °C), protegido de la luz y se mantuvo reaccionando durante 16 h. Trascurrido ese tiempo, se dejó enfriar y se filtró por Celita®, a la solución filtrada, se agregaron 2.88 g (4.71 mmol) de

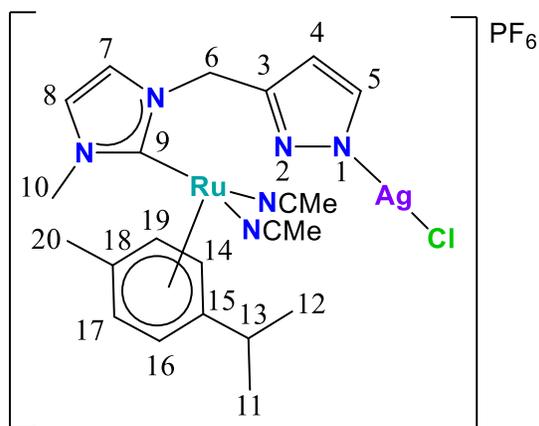
dimero de dicloro(*p*-cimeno)rutenio(II) y se colocó nuevamente a reflujo durante 5 días. Posteriormente, se evaporó el disolvente a vacío hasta obtener una solución concentrada del producto (aproximadamente 3 mL). Posteriormente, se agregaron 200 mL de Et₂O y se dejó precipitar 20 h en refrigeración a 4 °C, se decantó y se eliminó todo el disolvente a vacío.

El producto se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y se usó MeCN como eluyente, al adicionar el compuesto se aumentó la polaridad del eluyente, agregando unas gotas de agua. Las fracciones recolectadas se inspeccionaron por cromatografía de capa fina. Se obtuvo el producto purificado en las fracciones 4-10, se eliminó el disolvente a vacío y se obtuvieron 0.239 g (0.361 mmol) de un sólido café con un rendimiento de 9.02 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.85 (d, 1H, H5), 7.25 (d, 1H, H12), 7.06 (d, 1H, H13), 6.64 (dd, 1H, H6), 6.54 (d, 1H, H4), 5.84 (d, 1H, H19), 5.75 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H22), 5.73 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H, H24), 5.56 (d, 1H, H21), 5.24 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H, H11), 4.94 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H, H11'), 4.26 (d, 1H, H10), 3.90 (s, 3H, H15), 3.82 (m, 1H, H10'), 2.45 (septuplete, 1H, H18), 2.16 (s, 3H, H25) 1.87-1.72 (m, 6H, H7, H8, H9), 1.15 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H16), 0.96 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H17). RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 170.39 (C14), 147.80 (C3), 133.59 (C5), 124.15 (C13), 123.24 (C12), 107.69 (C4), 106.13 (C20) 101.59 (C23), 91.03 (C25), 87.37 (C6), 85.66 (C22), 85.31 (C21), 84.64 (C15), 68.91 (C10), 46.89 (C11), 38.08 (C15), 32.08 (C18), 31.64 (C7), 24.90 (C8), 23.28 (C16), 23.08 (C9), 22.22 (C17), 18.51 (C23).

MS (SQ+): m/z = Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{ORu}$: 517.13. Encontrado: 517.2.

[(*p*-cimeno)RuAg(L³)(MeCN)₂Cl](PF₆) (C³)



En un matraz Schlenk se añadieron 0.3002 g (0.9745 mmol) del compuesto **L³**, 0.3387 g (1.46 mmol) de Ag_2O y se suspendieron en 30 mL de MeCN anhidro, se colocó en un baño de aceite externo, se llevó a reflujo de MeCN (82 °C), protegido de la luz y se mantuvo reaccionando durante 17 h. Transcurrido ese tiempo, se observó una solución incolora con algunos sólidos precipitados, se dejó enfriar y se

filtró por Celita®. A la solución filtrada, se agregaron 0.7161 g (1.17 mmol) de dimero de dicloro(*p*-cimeno)rutenio(II) y se colocó nuevamente a reflujo durante 3 h. Debido a que se observó por RMN ^1H que no se formó el complejo de rutenio, se decidió agregar otros 0.3387 g (1.46 mmol) de Ag_2O , se protegió de la luz y se colocó nuevamente a reflujo durante 20 h. Transcurrido ese tiempo se filtró por Celita®, se evaporó el disolvente a vacío hasta obtener una solución concentrada del producto (aproximadamente 3 mL). Finalmente, se agregaron 200 mL de Et_2O y se dejó precipitar durante 20 h en refrigeración a 4 °C, se decantó y se eliminó todo el disolvente a vacío obteniendo 0.4295 g (0.4638 mmol) de un sólido café claro con un rendimiento de 47.6 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 8.50 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H5), 7.49 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, H7), 7.26 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, H8), 6.32 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H4), 6.12 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, H19), 6.07 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, H17), 5.82 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, H14), 5.71 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H,

H16), 5.9 (dd, $J = 15.3$ Hz, 2H, H6, H6'), 3.74 (s, 3H, H10), 2.63 (s, 1H, H13) 2.63 (s, 3H, H MeCN_{coordinado}), 2.39 (s, 3H, H MeCN_{coordinado}), 2.07 (s, 3H, H20), 1.19 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H12), 1.13 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H11). RMN ¹³C (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 179.08 (C9), 144.58 (C3), 143.60 (C5), 127.16 (C MeCN_{coordinado}), 125.10 (C MeCN_{coordinado}), 123.16 (C8), 122.40 (C7), 103.60 (C4), 99.18 (C15), 96.44 (C18), 82.48 (C19), 81.37 (C17), 80.18 (C16), 79.51 (C14), 46.72 (C6), 36.85 (C10), 30.43 (C13), 22.01 (C11), 21.95 (C12) 18.26 (C20), 3.90 (C MeCN_{coordinado}), 3.50 (C MeCN_{coordinado}).

MS (SQ+): $m/z =$ Calculado para C₂₂H₂₉AgClN₆O₂Ru: 653.01. Encontrado: 653.0.

2.3.4 EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se evaluó la actividad catalítica de los complejos dinucleares y mononucleares **C¹**, **C²** y **C³** en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) y oxidación de aminas (OA) para comprobar una posible cooperatividad metal-metal o metal-ligante. Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo, en matraces redondos de dos bocas para obtener una alícuota de 2 μ L cada h, que se precipitó con 10 mL de éter etílico, se filtró con Celita® y un embudo, se secó a vacío y se analizaron por espectrometría de RMN de ¹H, usando CDCl₃ como disolvente.

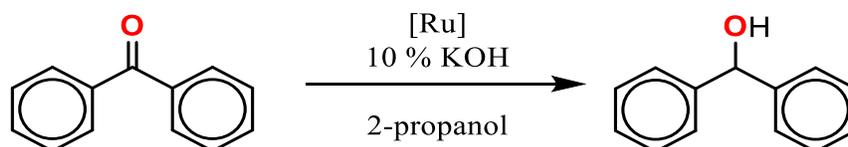
La conversión del producto en las pruebas catalíticas se calculó con la siguiente fórmula:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{moles consumidas del sustrato inicial}}{\text{moles del sustrato inicial}} \times 100 \quad (5)$$

TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

La reacción se llevó a cabo adicionando 182.217 mg (1 mmol) de benzofenona, 5.610 mg (0.1 mmol) de KOH y el catalizador de rutenio, ya sea **C¹**, **C²** o **C³**. Para el caso de la adición de **C¹**, fue de 31.65 mg (0.025 mmol), para **C²** 33.10 mg (0.05 mmol) y para **C³** 46.30 mg (0.05 mmol), hexametilbenzeno como estándar interno y 5 mL de 2-propanol como disolvente y donador de hidrógenos, se colocó a reflujo a 83 °C.

Se llevó a cabo pruebas en las que se añadió AgBF₄ para abstraer el Cl⁻ coordinado, solamente en los complejos **C¹** y **C³** ya que en el **C²** no existe ningún Cl⁻ que abstraer.



OXIDACIÓN DE AMINAS

En esta reacción se usó como sustrato bencilamina, cuya oxidación puede producir tres diferentes compuestos: imina, amina secundaria y/o amina terciaria. Se observó que la reacción fue selectiva, obteniéndose únicamente la imina como producto (Figura 27).

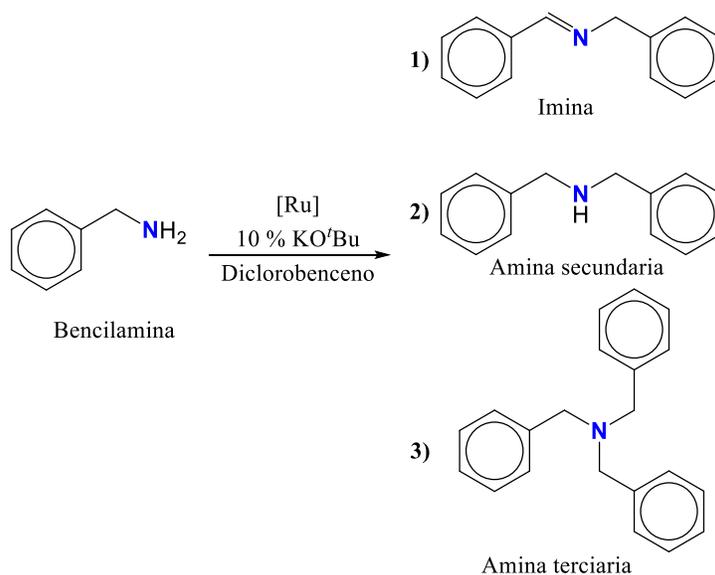
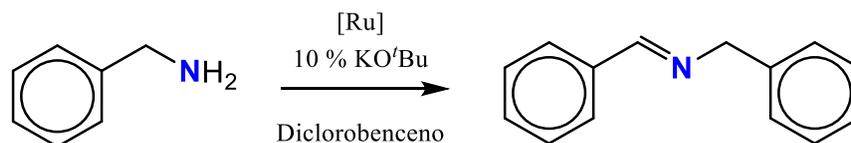


Figura 27. Posibles productos de la reacción con bencilamina.

La reacción se llevó a cabo adicionando 107.15 mg (1 mmol) de bencilamina, 11.22 mg (0.1 mmol) de KO^tBu y el catalizador de rutenio, ya sea **C¹**, **C²** o **C³**. Para el caso de la adición de **C¹**, fue de 31.65 mg (0.025 mmol), para **C²** 33.10 mg (0.05 mmol) y para **C³** 46.30 mg (0.05 mmol), hexametilbenceno como estándar interno, 5 mL de diclorobenceno como disolvente y se colocó a reflujo a 180 °C.

Se llevó a cabo pruebas en las que se añadió AgBF₄ para abstraer el Cl⁻ coordinado, solamente en los complejos **C¹** y **C³** ya que en el **C²** no existe ningún Cl⁻ que abstraer.



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analiza la síntesis y caracterización de los compuestos orgánicos, los cuales incluyen los ligantes: dinucleante **L**¹, mononucleante protegido **L**² y desprotegido **L**³, se omite el análisis de los precursores de ligantes ya que éstos están reportados en la literatura (Ver sección 2.3.1). Así como el análisis de la síntesis y caracterización de los compuestos inorgánicos, los cuales incluyen los complejos: dinuclear homometálico **C**¹, mononuclear **C**² y dinuclear heterometálico **C**³. Finalmente, se mencionan los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas efectuadas en reacciones de transferencia de hidrógeno y de oxidación de aminas usando los complejos sintetizados como catalizadores.

3.1 SÍNTESIS ORGÁNICA

En esta subsección, se analiza la síntesis del ligante dinucleante: bishexafluorofosfato de *N*⁴-fenil-3,5-bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol **L**¹, así como también, los ligantes mononucleantes: bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol **L**² y hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol **L**³.

Bishexafluorofosfato de *N*⁴-fenil-3,5-bis[(3-metilimidazolio)metil]-1,2,4-triazol (**L**¹)

La síntesis del ligante dinucleante **L**¹ se llevó a cabo a través de una serie de pasos (Figura 28), los cuales hasta la obtención de clorhidrato del cloruro del triazol **d** están reportados en la literatura.⁴⁸

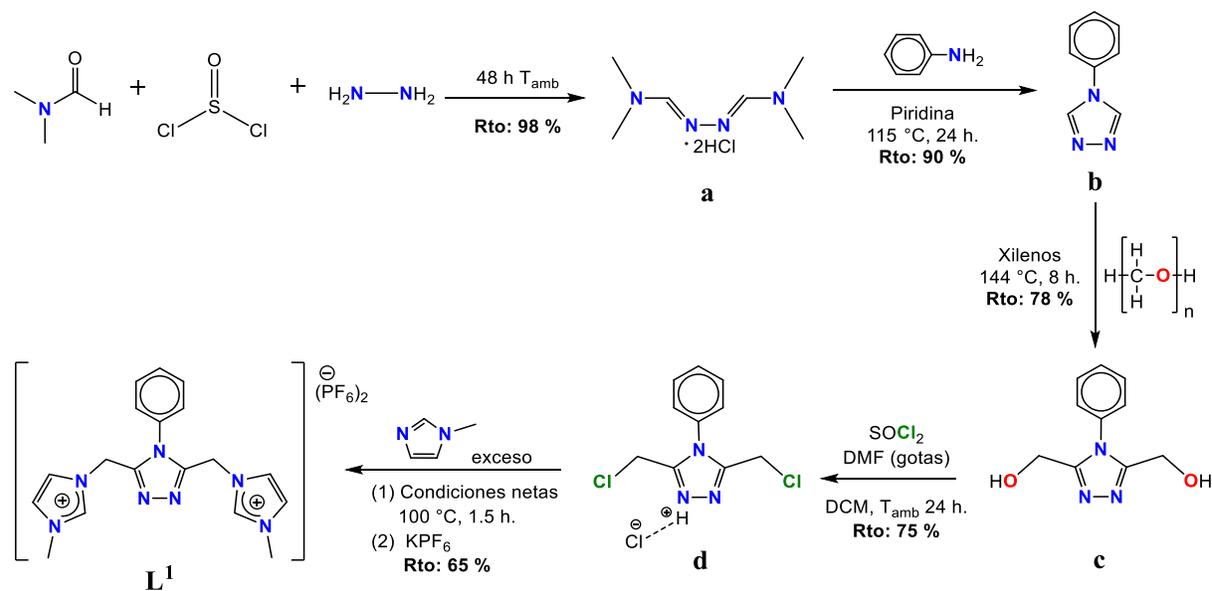


Figura 28. Esquema de síntesis de **L**¹

Al obtener el compuesto **d** y siguiendo la metodología de un ligante similar al deseado⁴⁹ se hizo reaccionar con un exceso de metilimidazol (6 eq, es decir, el número de moles del compuesto **d** multiplicado por 6) en condiciones netas (sin disolvente) ya que el metilimidazol es líquido, se disolvió el precursor de ligante **d**, a 100 °C y con el tiempo descrito en la literatura (30 min) se obtuvo una alícuota y su espectro de RMN de ¹H, donde se observaron señales de materia prima, por lo cual se decidió hacerlo reaccionar durante tiempos diferentes de 1 h, 1.5 h y 3 h (Tabla 5). Se observó que, durante 1 h de reacción, el porcentaje de rendimiento fue menor al 50 % (48.3 %) y aún existen señales de materia prima en el espectro de RMN de ¹H. Al incrementar el tiempo a 1.5 h, el porcentaje de rendimiento aumentó a 65 % y teniendo un espectro de RMN de ¹H sin subproductos, finalmente al reaccionar durante 3 h, se obtuvo 47 % de rendimiento y el espectro de RMN de ¹H mostraba señales de subproductos de descomposición, lo que sugiere que el ligante deseado no es térmicamente estable y se descompone a altas temperaturas. El producto obtenido contiene dos cloruros como contraiones y se purificó a través de un intercambio iónico, adicionando dos equivalentes-mol de KPF₆⁻.

Tabla 5. Comparación de tiempo de reacción para el compuesto **L**¹

Tiempo (h)	% Rendimiento
1	48.3
1.5	65
3	47

En el espectro de RMN de ¹H en DMSO-*d*₆ (Figura 29) se observa la señal más intensa correspondiente a los protones H15 del metilo del imidazol que integra para 3H ($\delta = 3.83$ ppm), el metileno asignado como H9 y su correspondiente integral de 2H ($\delta = 5.58$ ppm), las señales correspondientes al fenilo H6, H7 y H8, y los protones del imidazol H12 y H13 ($\delta = 7.70-7.47$ ppm) y la señal del protón ácido del imidazol H14 la cual es la correspondiente en donde se formará el carbeno y se observa a altas frecuencias ($\delta = 8.95$ ppm).

En el espectro de RMN de ¹³C en el mismo disolvente (Figura 30) se observa a bajas frecuencias la señal de carbono correspondiente al metilo C15 ($\delta = 35.91$ ppm), al metileno C9 ($\delta = 43.11$ ppm) y 7 señales más correspondientes al imidazol y triazol y la señal del carbono C14 a altas frecuencias ($\delta = 137.33$ ppm).

En el espectro de masas (Anexo 5) se obtuvo una m/z del ion molecular de 480.2, que concuerda con el ión molecular C₁₈H₂₁F₆N₇P calculado de 480.15 unidades.

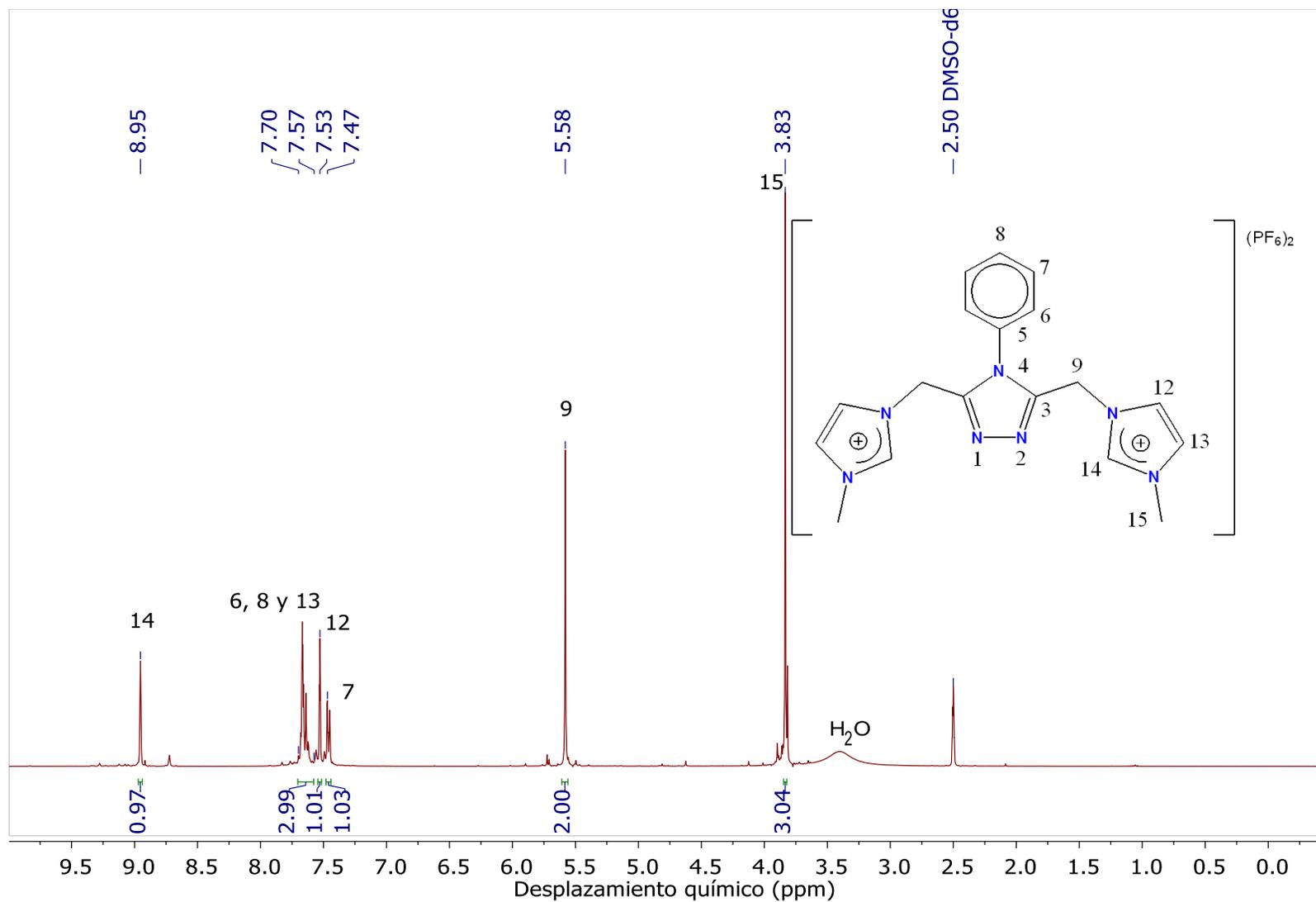


Figura 29. Espectro de RMN ^1H de N^4 -fenil-3,5-bis[(3-metilimidazol)metil]-1,2,4-triazol-bis(hexafluorofosfato) (L^1) en DMSO-d_6 , (400 MHz)

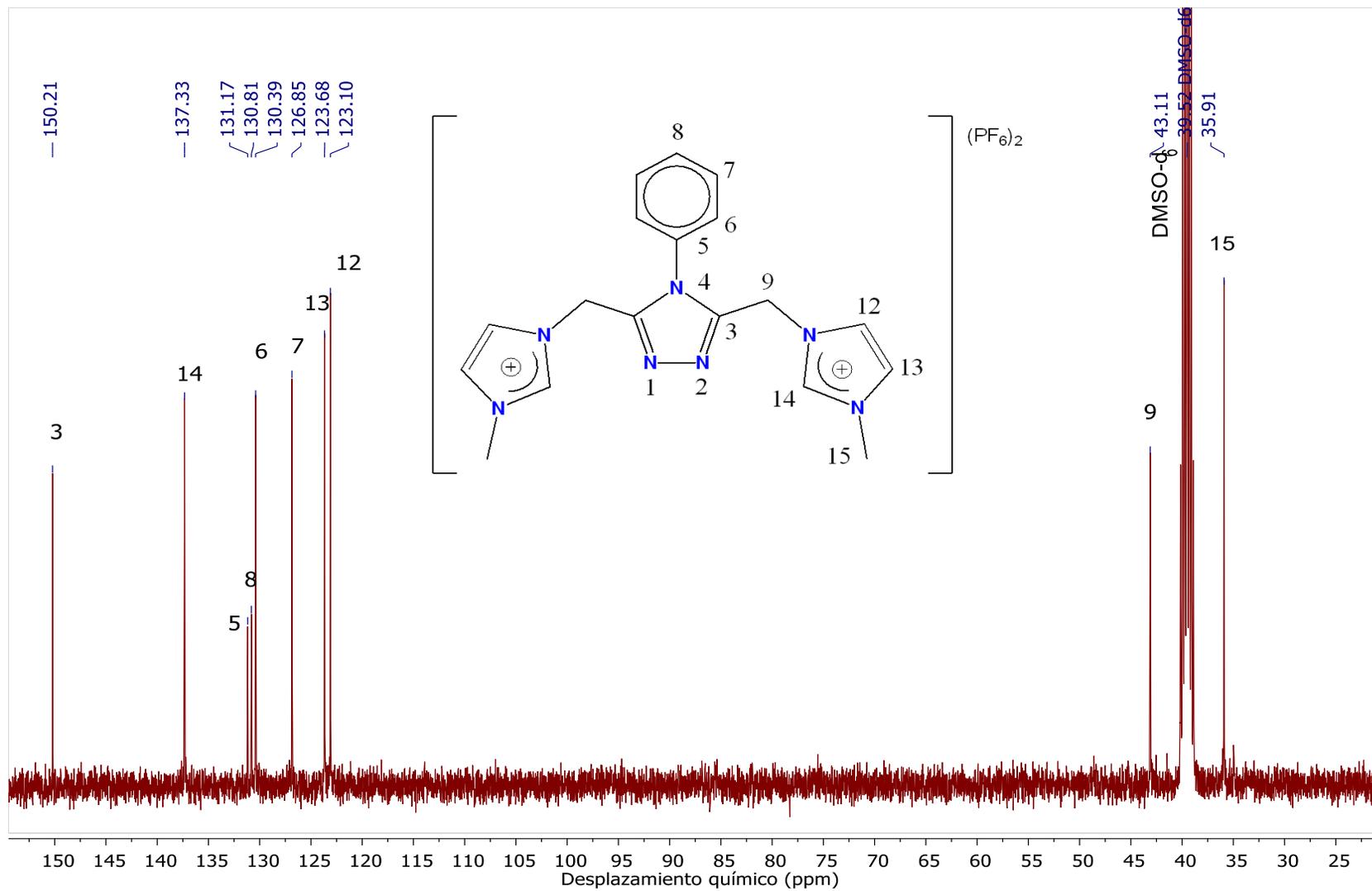


Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C de N^4 -fenil-3,5-bis[(3-metilimidazol)metil]-1,2,4-triazol-bis(hexafluorofosfato) (L^1) en DMSO-d_6 , (400 MHz)

Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L^2)

La síntesis del ligante mononuclear protegido L^2 se llevó a cabo partiendo de bromhidrato de bromuro de pirazol, protegiendo la posición NH con THP obteniendo **e**. Posteriormente se hizo reaccionar de una manera análoga al ligante dinucleante, con un exceso de metilimidazol, a condiciones netas, 100 °C durante 1.5 h (Figura 31).

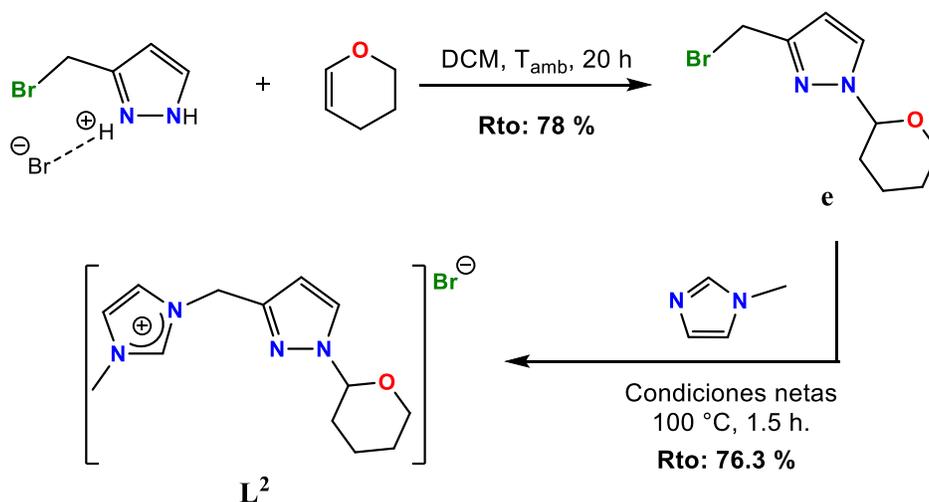


Figura 31. Esquema de síntesis de L^2

En el espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ (Figura 32) se observa a altas frecuencias la señal correspondiente al protón H14 donde se formará el carbeno ($\delta = 10.51$ ppm), los protones del pirazol H5 y H4 ($\delta = 7.59$ y 6.56 ppm) y los del imidazol H12 y H13 ($\delta = 7.36$ y 7.35 ppm), el metileno asignado como H11 ($\delta = 5.53$ ppm), el metilo del imidazol H15. Las señales asignadas para los protones del fragmento de THP (H6-H10) se observan en un desplazamiento similar al del compuesto **e** (Anexo 4).

En el espectro de RMN de ^{13}C en el mismo disolvente (Figura 33) se observan a altas frecuencias los carbonos correspondientes al pirazol: C3, C4 y C5 ($\delta = 144.69$, 106.64 y 129.89 ppm), al imidazol: C12, C13 y C14 ($\delta = 122.14$, 123.47 y 137.50 ppm), a bajas frecuencias se observan los carbonos del metileno C11 ($\delta = 47.07$ ppm) y del metilo C15 ($\delta = 36.93$ ppm) y finalmente los carbonos correspondientes al THP ($\delta = 87.82 - 22.39$ ppm).

En el espectro de masas (Anexo 6) se obtuvo una m/z del ion molecular de 247.2 unidades que concuerda con la del ión molecular $C_{13}H_{19}N_4O^+$ calculado de 247.16 unidades

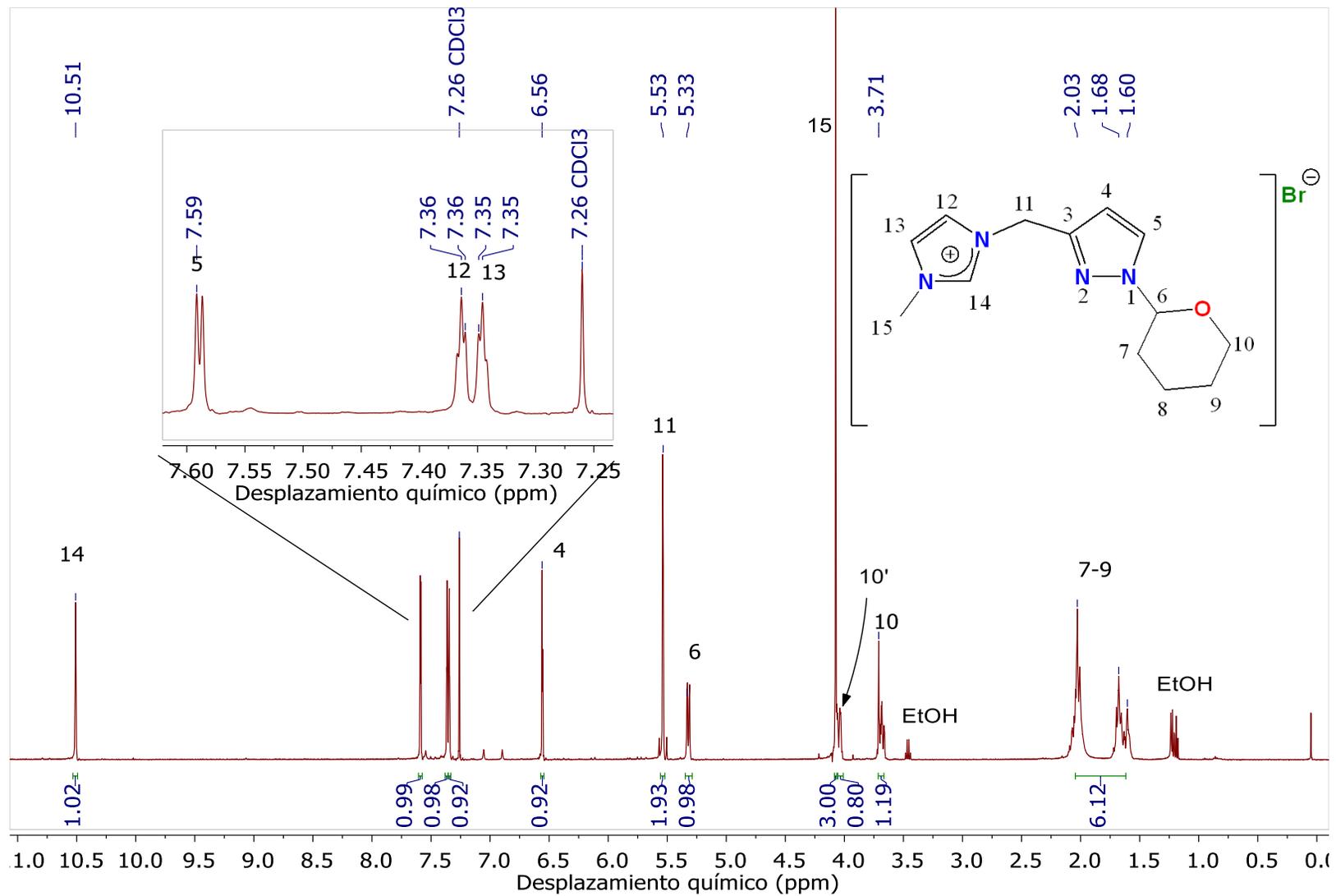


Figura 32. Espectro de RMN ¹H de Bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (L²) en CDCl₃, (500 MHz)

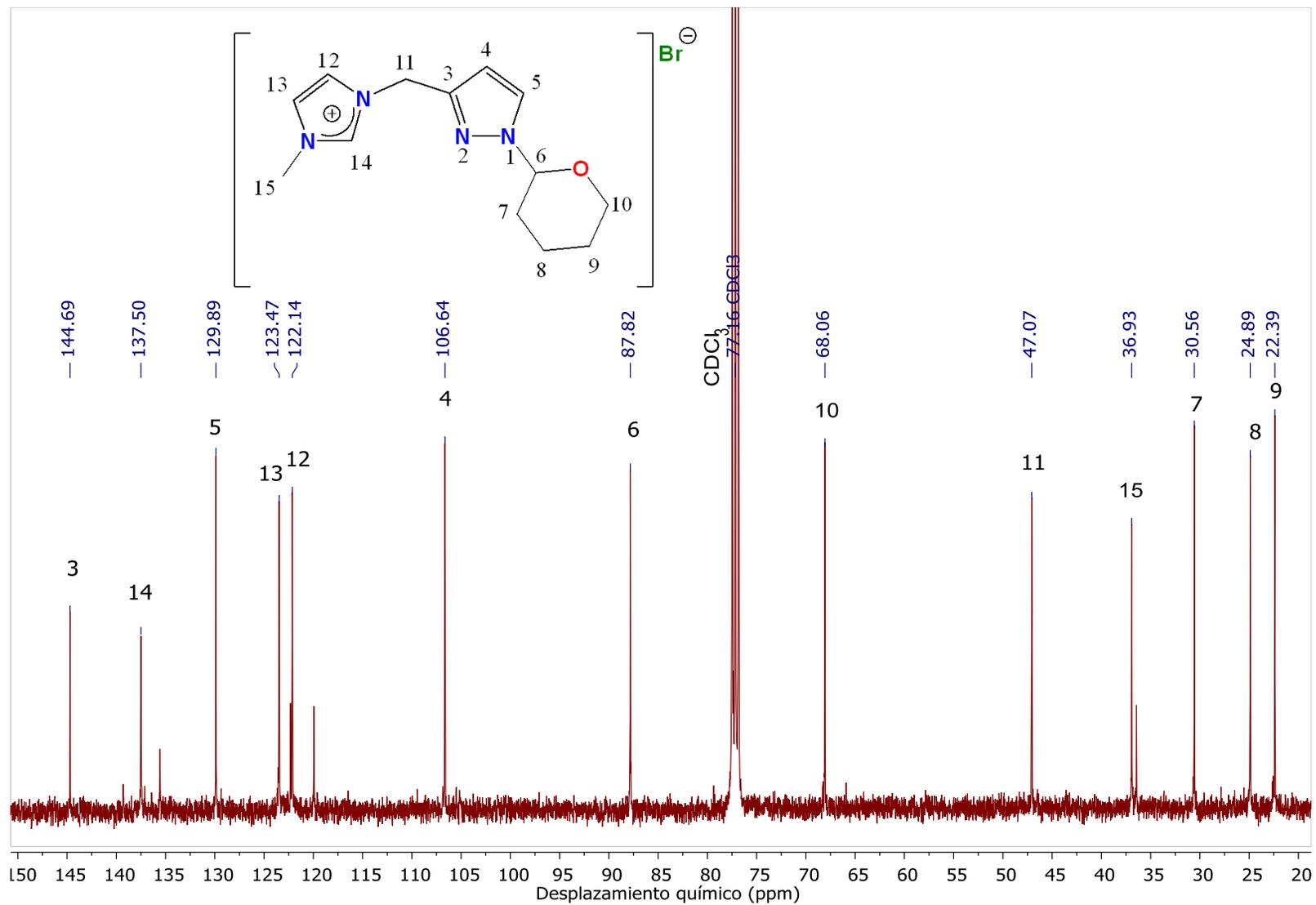


Figura 33. Espectro de RMN ¹³C de bromuro de 3-[(3-metilimidazolio)metil]-1-(tetrahidropiran-2-il)pirazol (**L**²) en CDCl₃, (400 MHz)

Hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L^3)

El esquema general de la síntesis de L^3 se observa en la Figura 34, a partir de L^2 , se agrega MeOH en medio ácido y se purifica a través de un intercambio iónico para obtener el ligante mononucleante desprotegido L^3 , que es más parecido al ligante dinucleante L^1 .

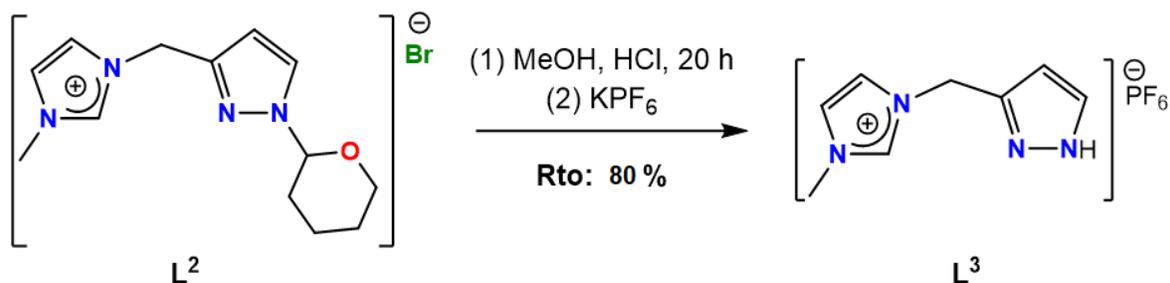


Figura 34. Esquema de síntesis de L^3

En el espectro de RMN de ^1H en DMSO- d_6 (Figura 35) se observa la señal correspondiente al protón del imidazol H9, donde se formará el carbeno ($\delta = 9.17$ ppm), las señales restantes del imidazol H7 y H8 ($\delta = 7.73$ y 7.68 ppm), las señales del pirazol H4 y H5 ($\delta = 6.37$ y 7.75 ppm), la señal más intensa correspondiente a los protones del metilo H10 ($\delta = 3.84$, el metileno asignado como H6 ($\delta = 5.41$) y finalmente una señal ancha correspondiente a H1, el protón ácido del pirazol.

En el espectro de RMN de ^{13}C en el mismo disolvente (Figura 36) se observan en desplazamientos bajos de los carbonos primarios y secundarios, los cuales son del metilo C10 ($\delta = 35.91$ ppm), al metileno C6 ($\delta = 46.01$ ppm), las señales de los carbonos terciarios correspondientes al pirazol y al imidazol ($\delta = 104.38$ - 136.65 ppm) y el carbono cuaternario del pirazol C3 (3, $\delta = 144.61$ ppm)

En el espectro de masas (Anexo 7) se obtuvo una m/z del ion molecular de 163.1 unidades que concuerda con la m/z del ión molecular $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4^+$ calculado de 163.10 unidades.

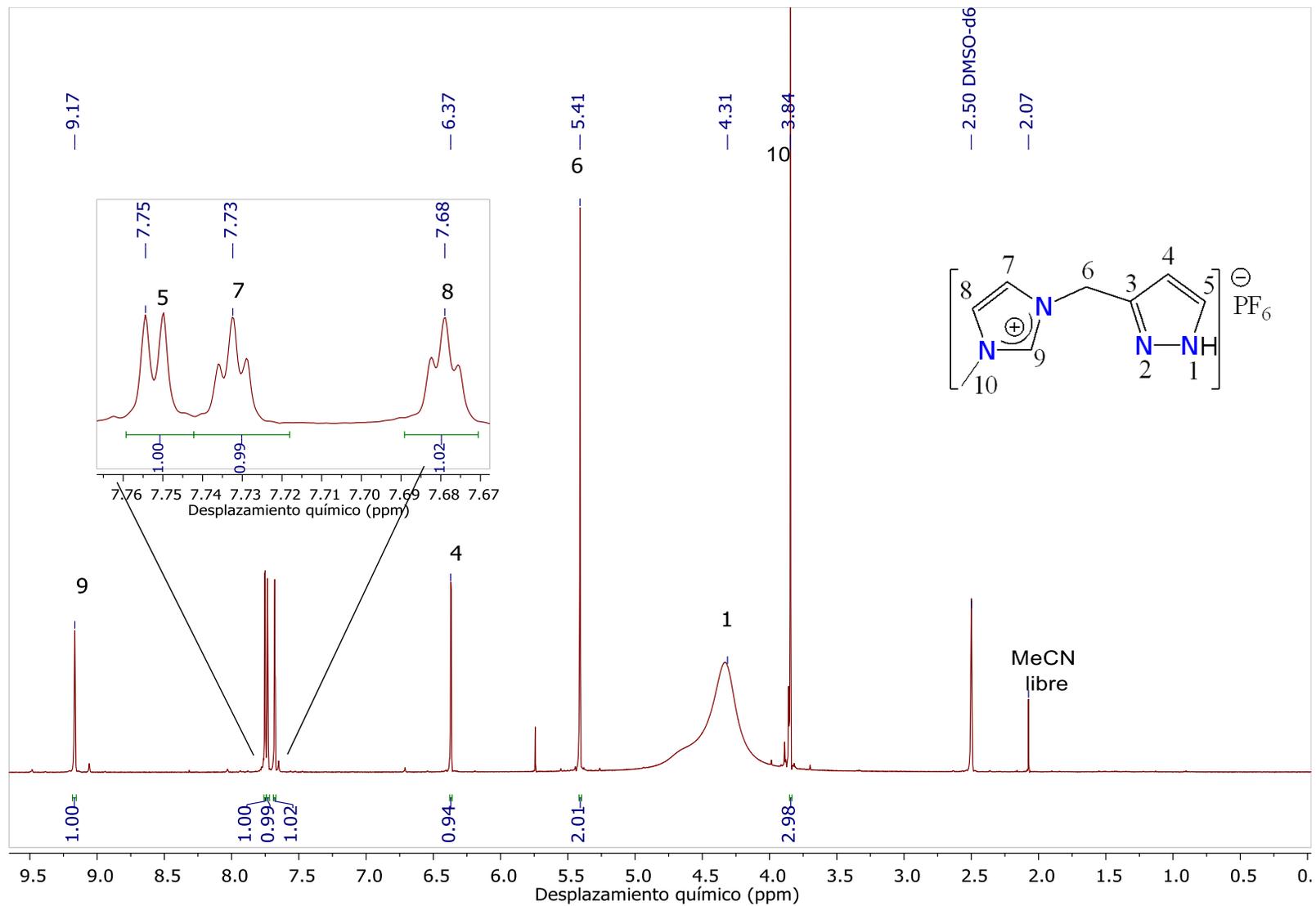


Figura 35. Espectro de RMN ¹H de hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (**L**³) en DMSO-d₆, (500 MHz)

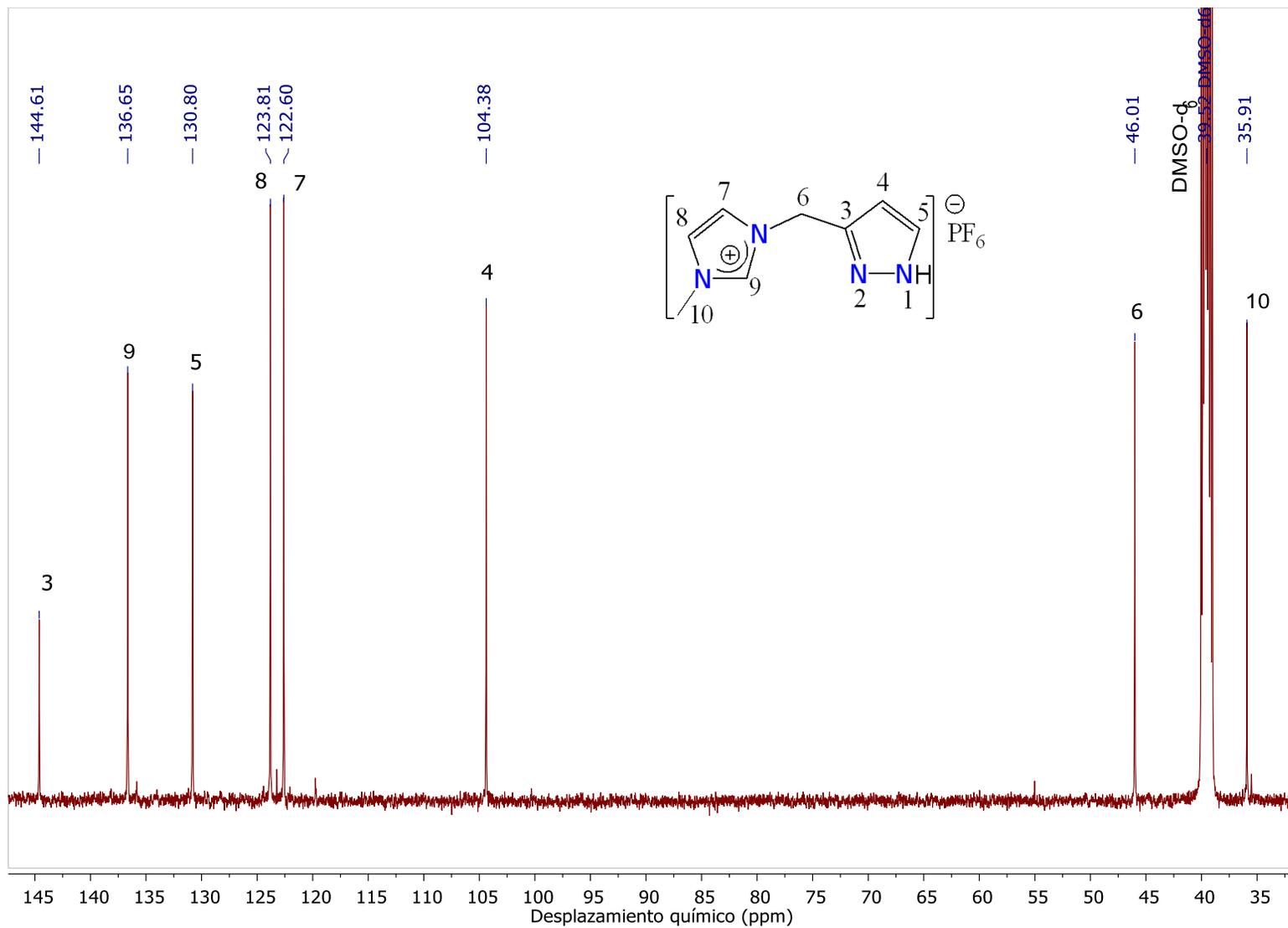


Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C de hexafluorofosfato de 3-[(3-metilimidazolio)metil]pirazol (L^3) en DMSO-d_6 , (500 MHz)

3.2 SÍNTESIS INORGÁNICA

En esta sección se describe la síntesis y caracterización de los complejos:

- dinuclear homometálico: $[\text{Ru}_2(\mathbf{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (\mathbf{C}^1)
- mononuclear: $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\mathbf{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (\mathbf{C}^2)
- dinuclear heterometálico: $[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\mathbf{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (\mathbf{C}^3)

a partir de los ligantes sintetizados \mathbf{L}^1 , \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}^3 .

La metodología utilizada fue, en primer lugar, la formación del respectivo complejo de plata a través de la desprotonación del ligante mediante una base de plata Ag_2O , el cual es el método más empleado para generar estos complejos debido a que puede llevarse a cabo en condiciones suaves de reacción, generalmente temperatura ambiente y en tiempos de reacción cortos en comparación con el uso de otras sales de plata como AgCO_3 ⁵⁰ y finalmente fueron transmetalados añadiendo una fuente de Ru (II): $([\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(p\text{-cimeno})]_2)$.

Si bien, existen la posibilidad de obtener un complejo metálico con ligante NHC mediante la desprotonación de una sal de imidazolio con una base fuerte y posteriormente hacerla reaccionar con el precursor del metal, este método no siempre tiene los mejores resultados, ya que las condiciones de reacción son más drásticas, se requiere atmósfera inerte y condiciones anhidras para garantizar la efectividad de la base. En cambio, el uso de complejos de NHC-Ag han demostrado ser buenos agentes de transferencia de NHC,⁵¹ evitando las dificultades encontradas en la síntesis de complejos NHC con metales de los grupos 8, 9, 10 y 11, al realizarse en condiciones suaves de reacción, en presencia de oxígeno e incluso de agua.

$[\text{Ru}_2(\mathbf{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (\mathbf{C}^1)

La síntesis de complejos similares se ha reportado previamente por Kühn, Herrmann y colaboradores,⁴² siguiendo la metodología descrita, se llegó a la síntesis de \mathbf{C}^1 (Figura 37), partiendo de \mathbf{L}^1 adicionando un ligero exceso de Ag_2O (1.5 eq) para garantizar la coordinación de plata al carbeno, es importante mencionar que la reacción se llevó a cabo en ausencia de luz, esto quiere decir que el matraz se cubrió con una tela oscura ya que la plata es sensible a la luz. Se obtuvo el complejo de plata y se comprobó al adquirir una muestra y analizarla en RMN de ^1H , donde no se observó la señal correspondiente al protón H14 y debido a que el complejo de plata sólo es un intermediario y no el producto deseado, no se aisló. Posteriormente se agregó $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (1.2 eq) para la transmetalación y formación del complejo dinuclear de Ru (II).

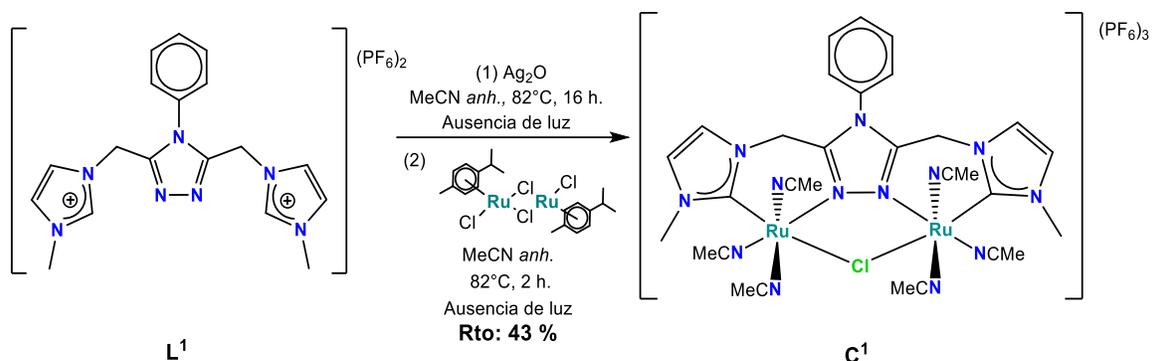


Figura 37. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ C^1

En el espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 38) se observan las mismas señales de los protones del ligante L^1 , con un ligero desplazamiento a bajas frecuencias, correspondientes al metilo del imidazol H15 ($\delta = 3.91$ ppm) y al metileno H9 ($\delta = 5.58$ ppm), las señales H6, H7 y H8 correspondientes al fenilo, junto con los protones H12 y H13 del imidazol ($\delta = 7.83\text{-}7.55$ ppm), exceptuando la señal del protón H14 del imidazol que en el espectro de L^1 (Figura 29) se observó en un desplazamiento de 8.95 ppm y en el espectro de C^1 ha desaparecido, lo cual indica que se formó el carbeno. Lo anterior confirma que el complejo NHC-Ru se obtuvo, aunado con la aparición de las señales de MeCN coordinado de manera ecuatorial ($\delta = 2.71$ ppm) y axial ($\delta = 2.47$ ppm).

En el espectro de RMN de ^{13}C en el mismo disolvente (Figuras 39 y 40) se observan las señales correspondientes al ligante, adicionando el cambio notable del desplazamiento de carbono C14 comparado con el desplazamiento de este en L^1 de $\delta = 137.33$ a $\delta = 175.80$ ppm lo cual confirma una vez más la formación del complejo deseado. Además de la aparición de las señales de MeCN coordinado de manera ecuatorial ($\delta = 127.34$ y 3.39 ppm) y axial ($\delta = 125.24$ y 3.52 ppm) y la ausencia de señales de *p*-cimeno proveniente de la fuente de rutenio.

En el espectro de masas (Anexo 8) se obtuvo una m/z del ion molecular de 1108.0, que concuerda con el calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{ClF}_{12}\text{N}_{13}\text{P}_2\text{Ru}_2$ de 1108.01 unidades.

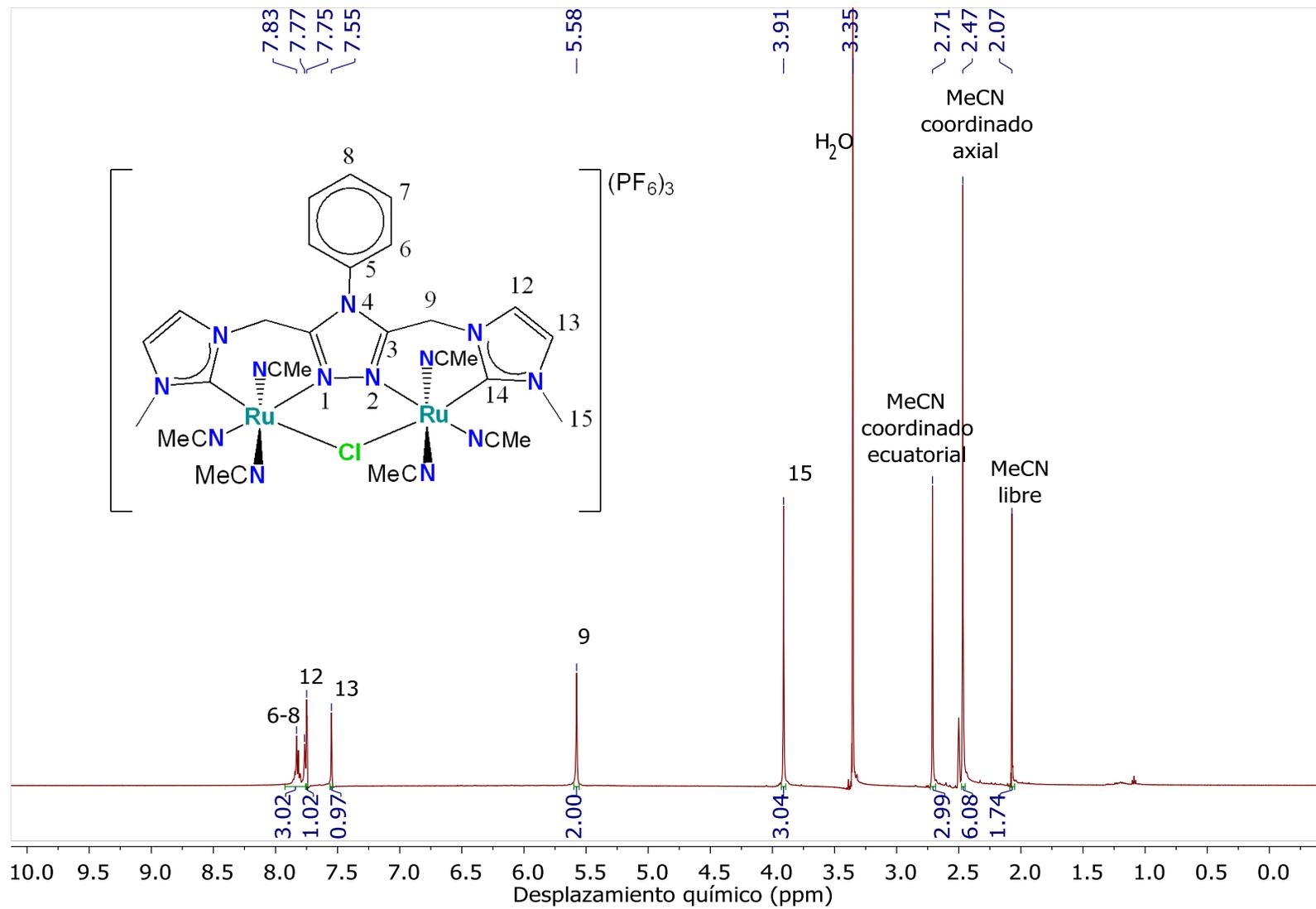


Figura 38. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1) en DMSO-d_6 , (500 MHz)

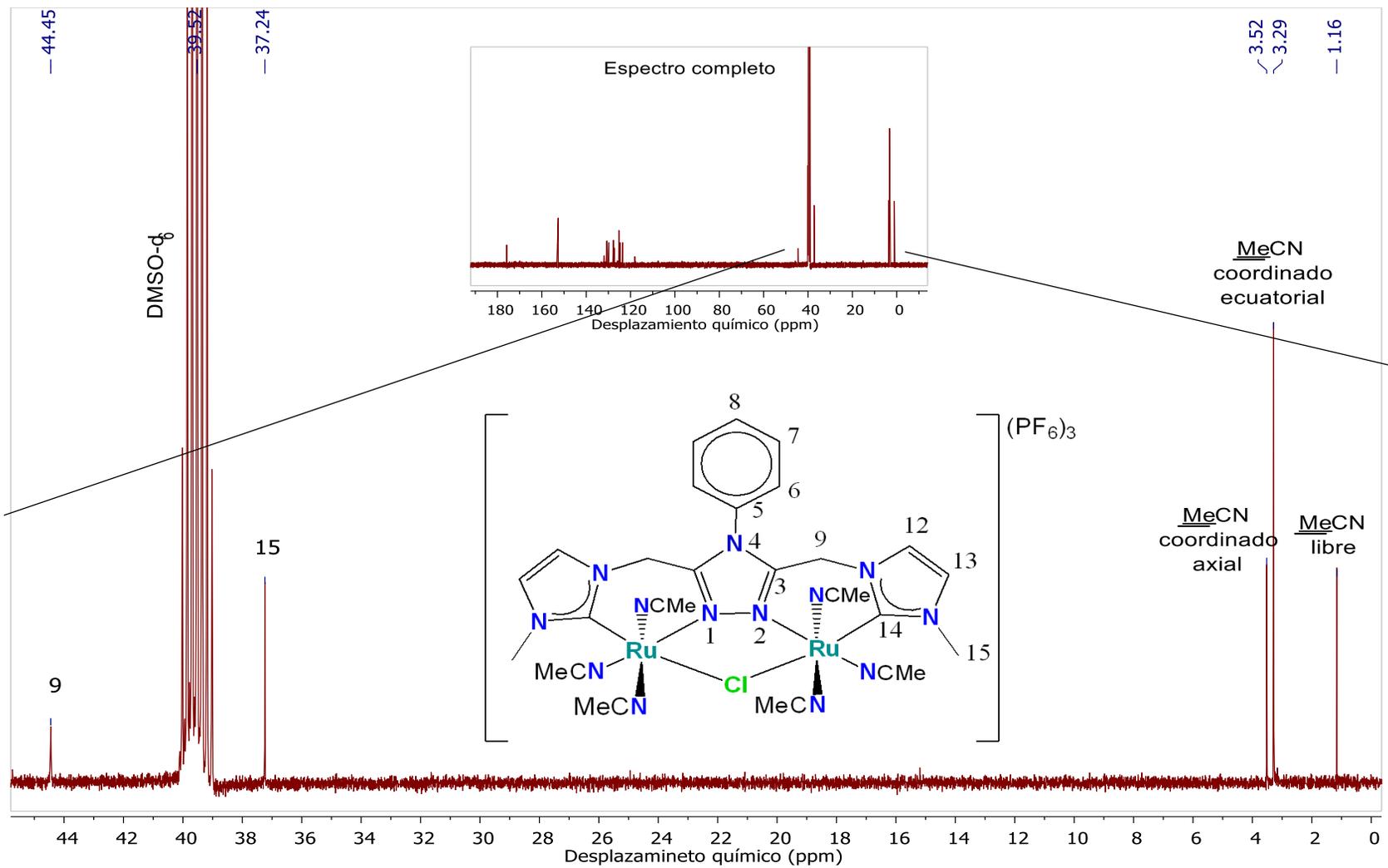


Figura 39. Ampliación del espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 0 - 50$ ppm) de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1) en DMSO-d_6 , (500 MHz)

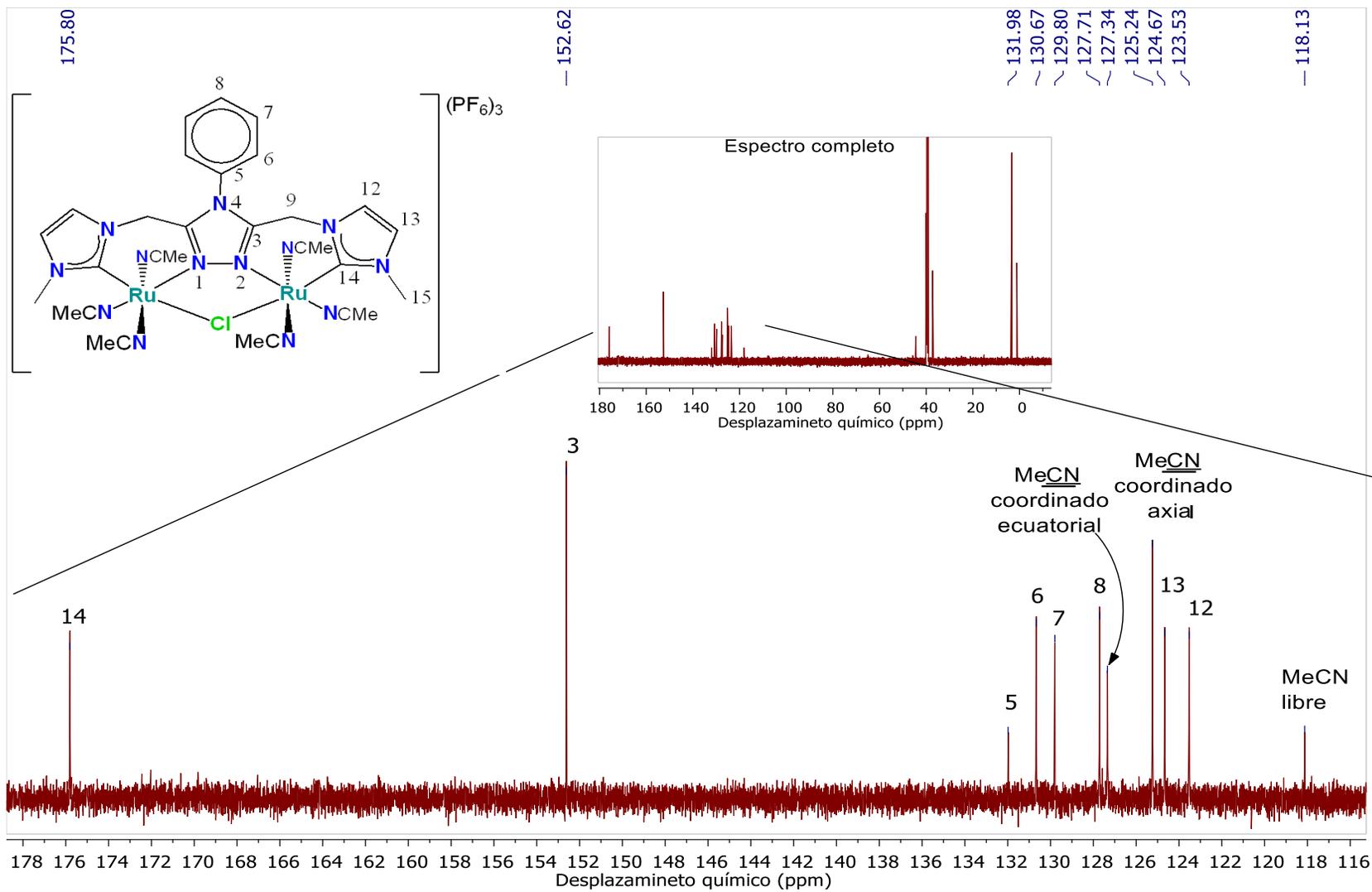


Figura 40. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 116 - 178$ ppm) de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (C^1) en DMSO-d_6 , (500 MHz)

La estructura del complejo C^1 se confirmó por difracción de rayos X de monocristal, ya que fue posible obtener cristales aptos para ser analizados. La estructura cristalina (Figura 41) se obtuvo a una temperatura de 160 K, en un sistema cristalino monoclinico, un grupo espacial $P2_1/n$ y con una R de 0.0473. La información completa de la estructura cristalina se encuentra en el anexo 9. La unidad asimétrica está constituida por dos moléculas del complejo dinuclear y seis moléculas del contraión PF_6^- , que, al comparar las distancias y los ángulos de estas dos moléculas, resultaron ser estadísticamente idénticas y a su vez, los centros metálicos se encuentran coordinados de manera simétrica en cada unidad del complejo dinuclear. La fórmula del compuesto es $[Ru_2(L^1)(MeCN)_6Cl](PF_6)_3$. Los centros metálicos de rutenio están coordinados a seis átomos donadores, los cuales son: un carbono carbénico del imidazol, un nitrógeno del triazol, tres nitrógenos de MeCN y al cloruro tipo puente; los centros metálicos tienen una geometría octaédrica distorsionada, ya que los ángulos que forma el rutenio con los átomos donadores no son exactamente de 90° como deberían ser en una geometría octaédrica perfecta.

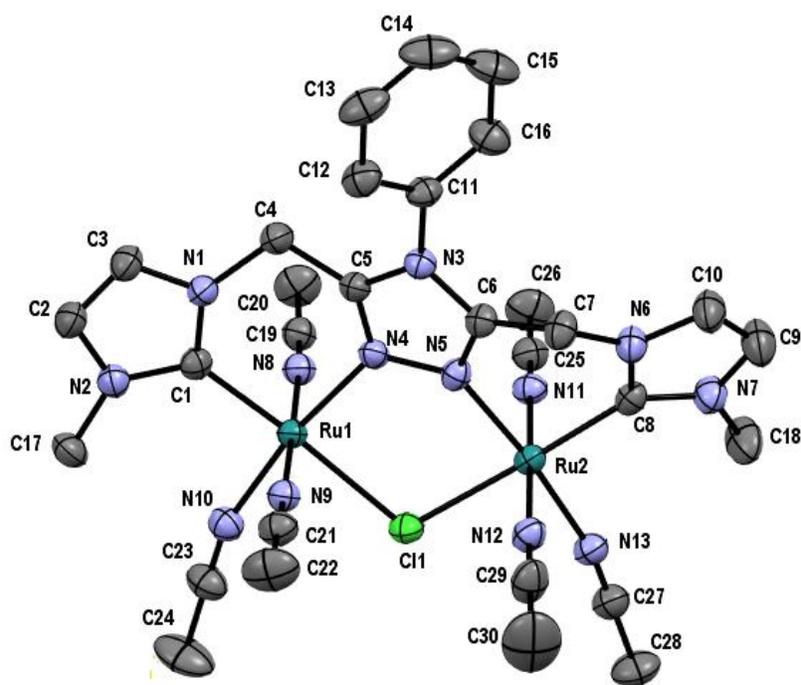


Figura 41. Estructura cristalina de C^1 y numeración de los átomos. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de contraión y disolvente no se muestran para claridad.

La estructura cristalina de C^1 muestra al ligante bis-bidentado L^1 coordinado a dos centros metálicos de rutenio, cada uno por un carbeno del imidazol y a un nitrógeno del triazol. Las

longitudes de enlace se muestran en la Tabla 6, donde el número que aparece entre paréntesis indica una estimación de la desviación estándar de la longitud (*esd* por sus siglas en inglés Estimated Standard Deviation). Así mismo, se observa un cloruro tipo puente coordinado a los dos centros metálicos, el cual tiene la longitud de enlace más larga, de 2.4320(9) - 2.4526(9) Å, siendo coherente ya que está coordinado a ambos centros metálicos, al mismo tiempo, se observa la ausencia del ligante *p*-cimeno proveniente de la materia prima del compuesto de rutenio, coordinándose en su lugar tres acetonitrilos por cada centro metálico, de manera axial y ecuatorial.

Los dos centros metálicos de rutenio son independientes por simetría, al comparar las longitudes de enlace de cada rutenio con sus respectivos átomos donadores (Tabla 6), del lado izquierdo de la tabla se observan las longitudes de enlace y los ángulos de Ru1 y del lado derecho las mismas correspondientes a Ru2, se puede analizar que las longitudes y ángulos de enlace son muy parecidas, mostrando entonces que los centros metálicos son idénticos. Con todos los análisis anteriores se puede concluir que la esfera de coordinación de los dos centros metálicos es equivalente.

Tabla 6. Longitudes de enlaces y ángulos del centro metálico a los átomos donadores de C¹

Distancias de enlace			
ENLACE	LONGITUD [Å]	ENLACE	LONGITUD [Å]
Ru1-C1	2.020(4)	Ru2-C8	2.019(4)
Ru1-N4	2.063(3)	Ru2-N5	2.059(3)
Ru1-N10	2.029(3)	Ru2-N13	2.034(3)
Ru1-N8	2.035(3)	Ru2-N11	2.013(3)
Ru1-N9	2.016(3)	Ru2-N12	2.012(3)
Ru1-Cl1	2.4526(9)	Ru2-Cl1	2.4320(9)
Ángulos de enlace			
ENLACE	ÁNGULO (°)	ENLACE	ÁNGULO (°)
C1-Ru1-N4	89.48(13)	C8-Ru2-N5	88.68(13)
N4-Ru1-Cl1	90.94(8)	N5-Ru2-Cl1	90.24(9)
Cl1-Ru1-N10	80.62(9)	Cl1-Ru2-N13	83.41(9)
N10-Ru1-C1	98.74(13)	N13-Ru2-C8	97.66(13)

Finalmente, se realizó la comparación de las longitudes de enlace y ángulos seleccionados de **C¹** con un complejo similar reportado en la literatura,⁴² en donde la única diferencia de estas dos moléculas es que **C¹** contiene como unidad central *N*⁴-fenil-triazol y el complejo con el que se comparó contiene un pirazolato cargado negativamente como unidad central, los centros metálicos de rutenio de ambos complejos tienen una esfera de coordinación idéntica.

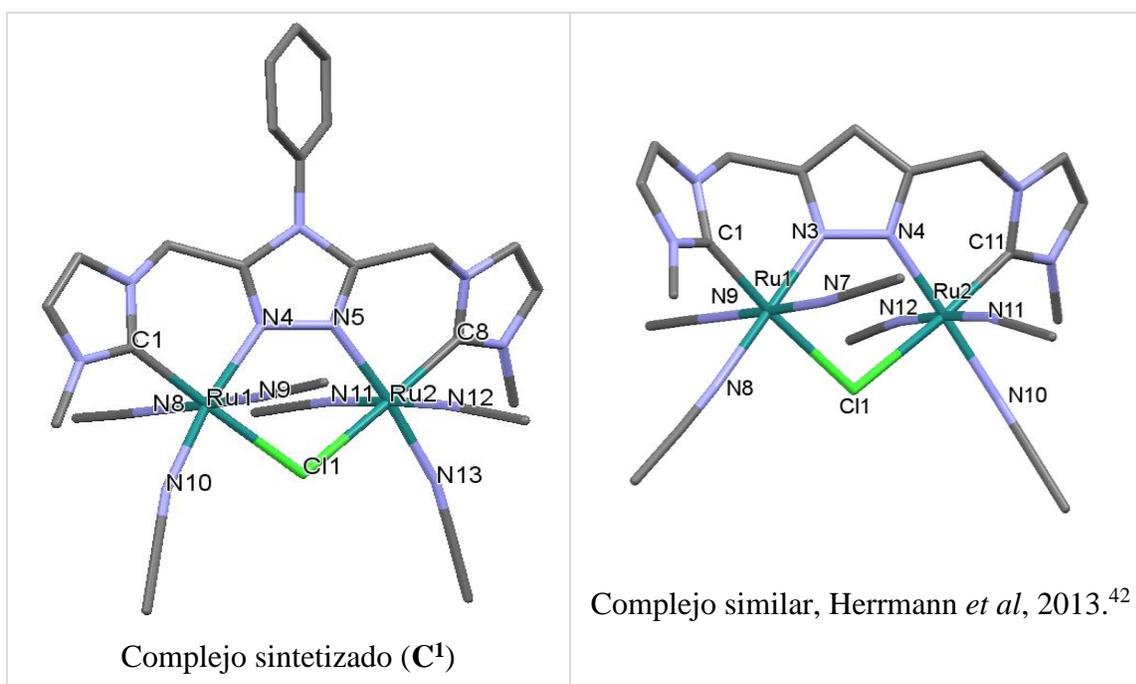
El complejo similar, fue reportado por Herrmann *et al.*, en 2013⁴² y según los autores, una forma de comunicación de los centros metálicos es a través del ligante por medio de una transferencia de electrones, los complejos NHC-metal que muestran un carácter π metal-carbeno significativo puede mediar una transferencia de electrones, por lo cual el acoplamiento electrónico de los centros metálicos se hace posible, formando especies de valencia mixta que pueden tener aplicaciones en electrónica molecular como por ejemplo en interruptores o uniones en cable moleculares, corroborando el amplio campo de aplicación de complejos metálicos con ligantes NHC.

En la Tabla 7 se muestra la comparación de las longitudes y ángulos seleccionados de ambos complejos, del lado derecho se encuentra la estructura de rayos X del complejo sintetizado por Herrmann y del lado izquierdo la estructura de rayos X del complejo **C¹** sintetizado en este trabajo. Como se observa y previamente se había mencionado, la estructura molecular solo diverge en la unidad central, aunque cabe mencionar que el pirazolato es un compuesto cargado negativamente, que tal vez podría afectar en las longitudes de enlace al coordinarse con un centro metálico.

Al realizar un análisis de las longitudes de enlace del centro metálico a la unidad central, se observa en **C¹**, la distancia del centro metálico al nitrógeno del triazol es de Ru1-N4: 2.063(3) y del otro centro metálico Ru2-N5: 2.059(3), en cambio, las del complejo sintetizado por Herrmann, la distancia de los centros metálicos a los nitrógenos de grupo pirazolato son de Ru1-N3: 2.069(2) y de Ru2-N4: 2.067(2), siendo ligeramente más largas.

Los ángulos de enlace muestran en ambas estructuras una gran semejanza, exceptuando el del enlace C11-Ru1-N10 de 80.62(9)° para **C¹** y del enlace C11-Ru1-N8 de 89.95(7)° para el otro complejo, existiendo una diferencia de 9.33°, debido a que este enlace corresponde a un ligante acetonitrilo coordinado al centro metálico, no tiene gran relevancia su divergencia.

Tabla 7. Comparación de distancias y ángulos de enlaces seleccionados



Distancia de enlace (Å)			
Ru1-C1	2.020 (4)	Ru1-C1	2.015 (3)
Ru1-N4	2.063 (3)	Ru1-N3	2.069 (2)
Ru1-N8	2.035 (3)	Ru1-N9	2.024 (3)
Ru1-N10	2.029 (3)	Ru1-N8	2.027 (2)
Ru1-N9	2.016 (3)	Ru1-N7	2.008 (3)
Ru1-C11	2.453 (9)	Ru1-C11	2.480 (8)
Ru2-C8	2.019 (4)	Ru2-C11	2.007 (3)
Ru2-N5	2.059 (3)	Ru2-N4	2.067 (2)
Ru2-N12	2.012 (3)	Ru2-N11	2.015 (3)
Ru2-N13	2.034 (3)	Ru2-N10	2.035 (2)
Ru2-N11	2.013 (3)	Ru2-N12	2.018 (2)
Ru2-C11	2.4320 (9)	Ru2-C11	2.479 (8)
Ángulos de enlace (°)			
C1-Ru1-N4	89.48(13)	C1-Ru1-N3	88.6(1)
N4-Ru1-C11	90.94(8)	N3-Ru1-C11	89.38(7)
C11-Ru1-N10	80.62(9)	C11-Ru1-N8	89.95(7)
N10-Ru1-C1	98.74(13)	N8-Ru1-C1	92.01(1)

$[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2)

Con el propósito de sintetizar un complejo análogo a C^1 , pero con la diferencia de que sea mononuclear; es decir, que solamente contenga un centro metálico de rutenio coordinado al carbeno, se sintetizó el complejo C^2 , mediante la misma metodología descrita para C^1 , esto con el objetivo de comparar su actividad catalítica en reacciones de TH y OA.

Procediendo a partir de L^2 (Figura 42), se añadió Ag_2O (0.7 eq, debido a que el compuesto contiene dos átomos de plata, y solamente es necesario uno para formar el complejo de plata *in situ*), la formación del complejo de plata se llevó a cabo a temperatura ambiente, posteriormente, se agregó $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (0.7 eq) y se colocó a reflujo por 2 h, de manera similar al complejo dinuclear. Sin embargo, se observó que fue imposible eliminar el ligante *p*-cimeno, por lo tanto, el producto obtenido C^2 , no sería un compuesto análogo a C^1 . Es por lo anterior, que se decidió dejar reaccionando por más tiempo, obteniendo alícuotas cada 24 h y analizarlas por RMN de ^1H para comprobar si con más tiempo de reacción era posible eliminar el ligante *p*-cimeno. La mezcla de reacción se dejó reaccionando hasta por 5 días, sin resultados de la eliminación de *p*-cimeno, por el contrario, los reactivos y el producto se descomponen en subproductos obteniendo, después de la purificación por columna, un rendimiento de 9.02 % del compuesto C^2 .

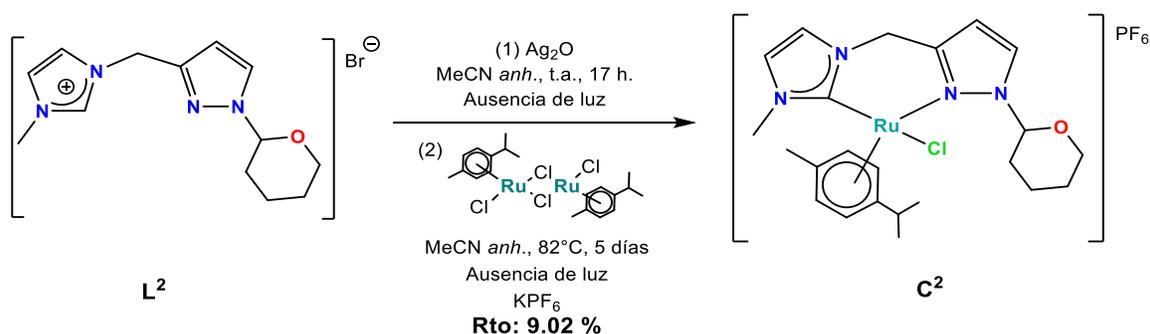


Figura 42. Síntesis de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2)

Se obtuvo el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 (Figuras 43 y 44) donde se observa las señales de los protones del ligante L^2 correspondientes al pirazol H5 y H4 ($\delta = 7.85$ y 4.54 ppm) desplazadas ligeramente a altas frecuencias, además de las señales H12 y H13 de los protones del imidazol ($\delta = 7.25$ y 7.06 ppm) y la señal del metilo H15 del imidazol ($\delta = 3.90$ ppm),

también, se puede observar el comportamiento diastereotópico* de los protones del metileno H11, donde ahora se observan dos señales ($\delta = 5.24$ y 4.94 ppm) y donde cada señal integra para 1H, lo anterior no se observa en el espectro del ligante libre, lo cual confirma la coordinación del ligante al centro metálico. Además, es importante mencionar que la señal del protón H14 del imidazol, el cual en el espectro de \mathbf{L}^2 (Figura 32) se observa en un desplazamiento de 10.51 ppm, ha desaparecido, lo cual reafirma que el complejo NHC-Ru se ha formado. Aunado a lo anterior, es posible observar las señales del grupo THP H6 ($\delta=6.64$ ppm) H7-H9 ($\delta=1.87-1.72$) y H10 que también se han convertido en protones diastereotópicos ($\delta=4.26$ y 3.82 ppm), así como, las señales del ligante *p*-cimeno (H16-H25) que no fue posible eliminar del compuesto de rutenio H16-H25, con un desplazamiento diferente al de la materia prima y de forma diastereotópica.

En el espectro de RMN de ^{13}C en el mismo disolvente (Figuras 45 y 46) se observan las señales correspondientes al ligante y al grupo THP, aunado al cambio notable del desplazamiento del carbono C14 comparado con el desplazamiento de éste en el ligante libre \mathbf{L}^2 , de $\delta = 137.50$ a $\delta = 170.39$ ppm, lo cual confirma una vez más la formación del complejo deseado. Adicionalmente, se observa la presencia de señales del *p*-cimeno proveniente de la fuente de rutenio, es decir: C16-C25, con un desplazamiento químico diferente al de la materia prima. Por último, el hecho de que las señales del grupo *p*-cimeno son diastereotópica también confirma la formación del complejo.

En el espectro de masas (Anexo 10) se obtuvo una *m/z* del ion molecular de 517.2 , que concuerda con el calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{ORu}$ de 517.13 unidades.

*Si los protones geminales (CH_2) en una molécula no se pueden intercambiar a través de un elemento de simetría, esos protones son *diastereotópicos* entre sí; cada uno tiene un desplazamiento químico diferente.⁵²

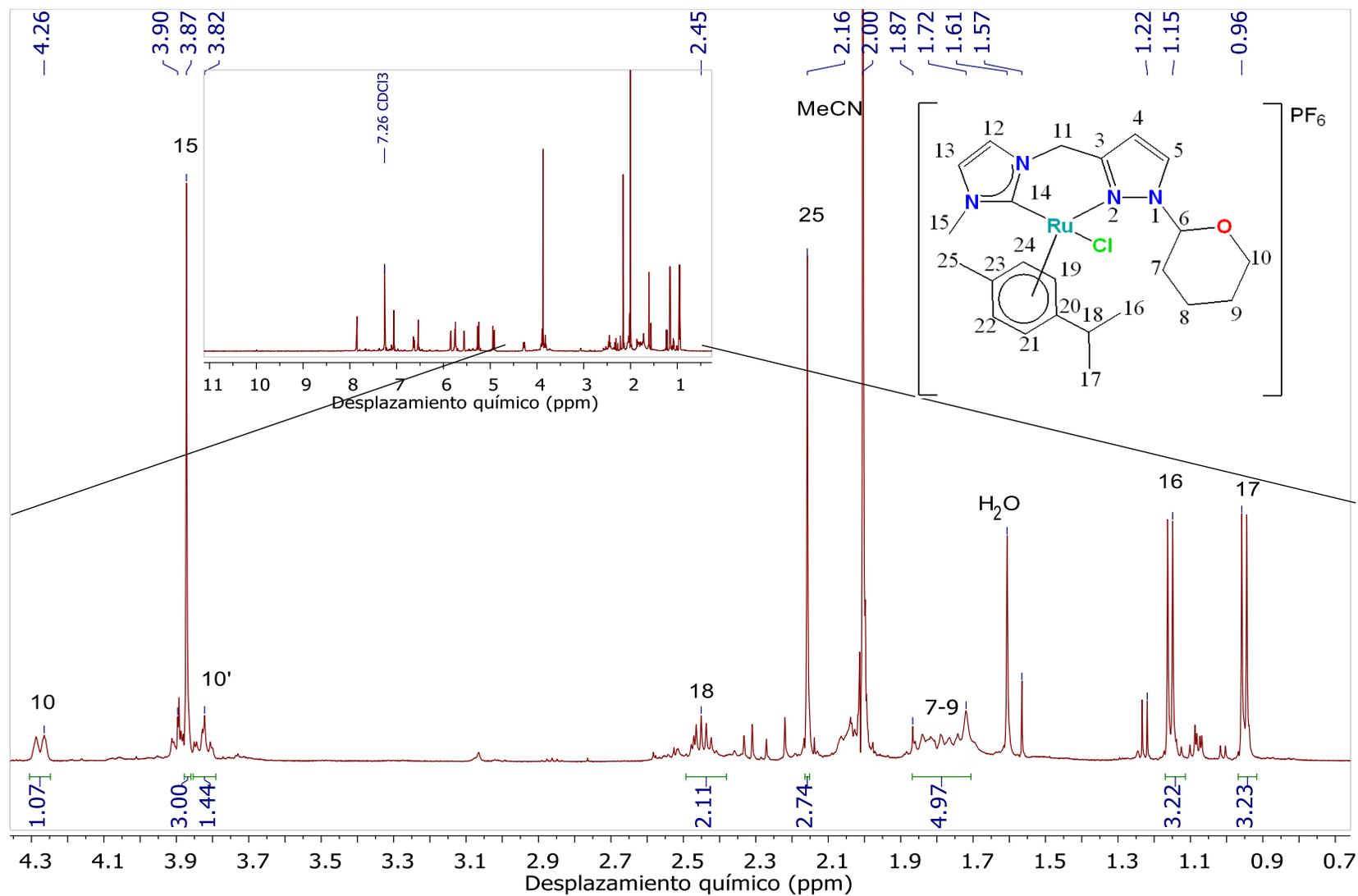


Figura 43. Ampliación de espectro de RMN ^1H ($\delta = 0\text{-}4.3$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz)

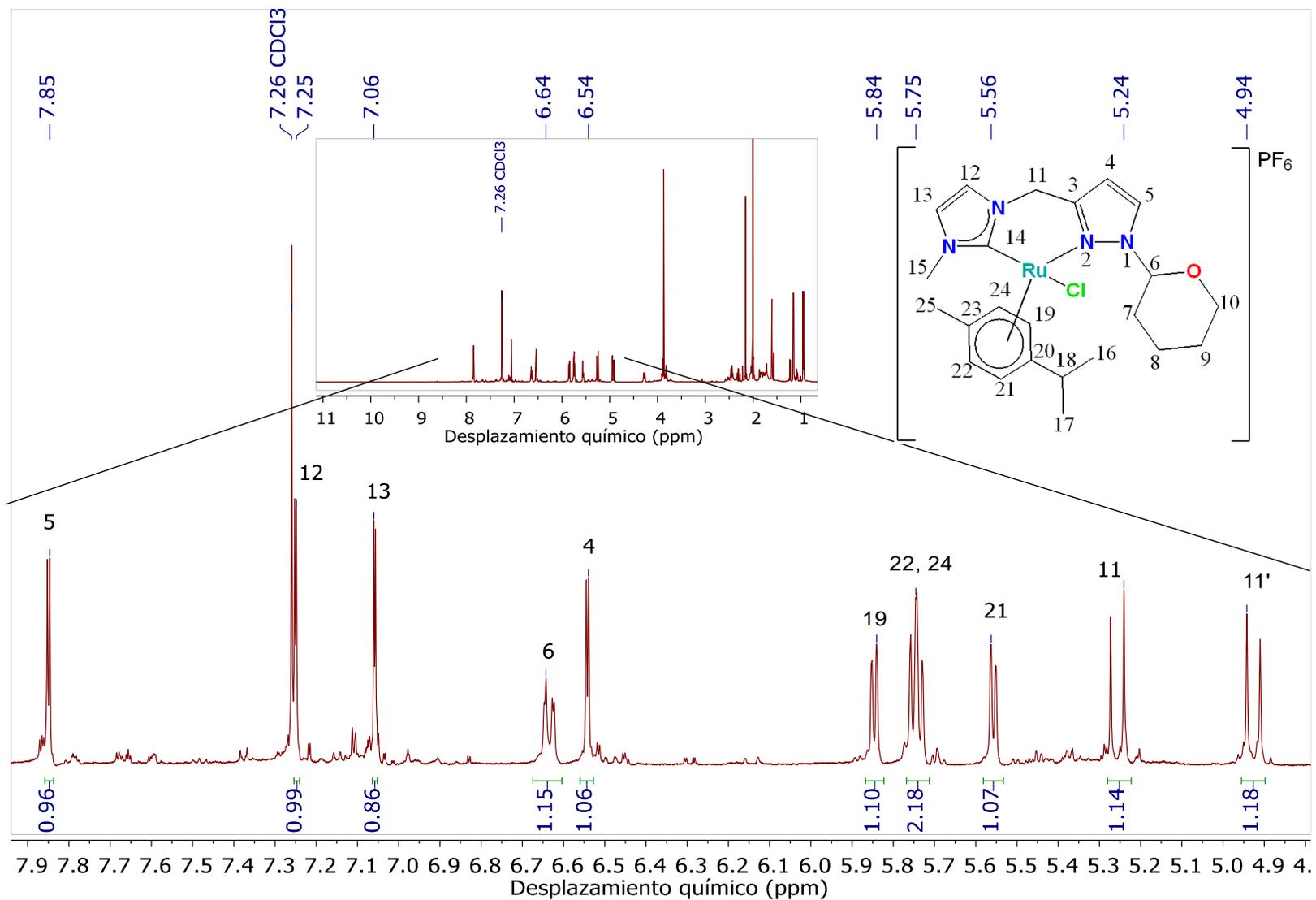


Figura 44. Ampliación de espectro de RMN ^1H ($\delta = 4.9 - 7.9$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz)

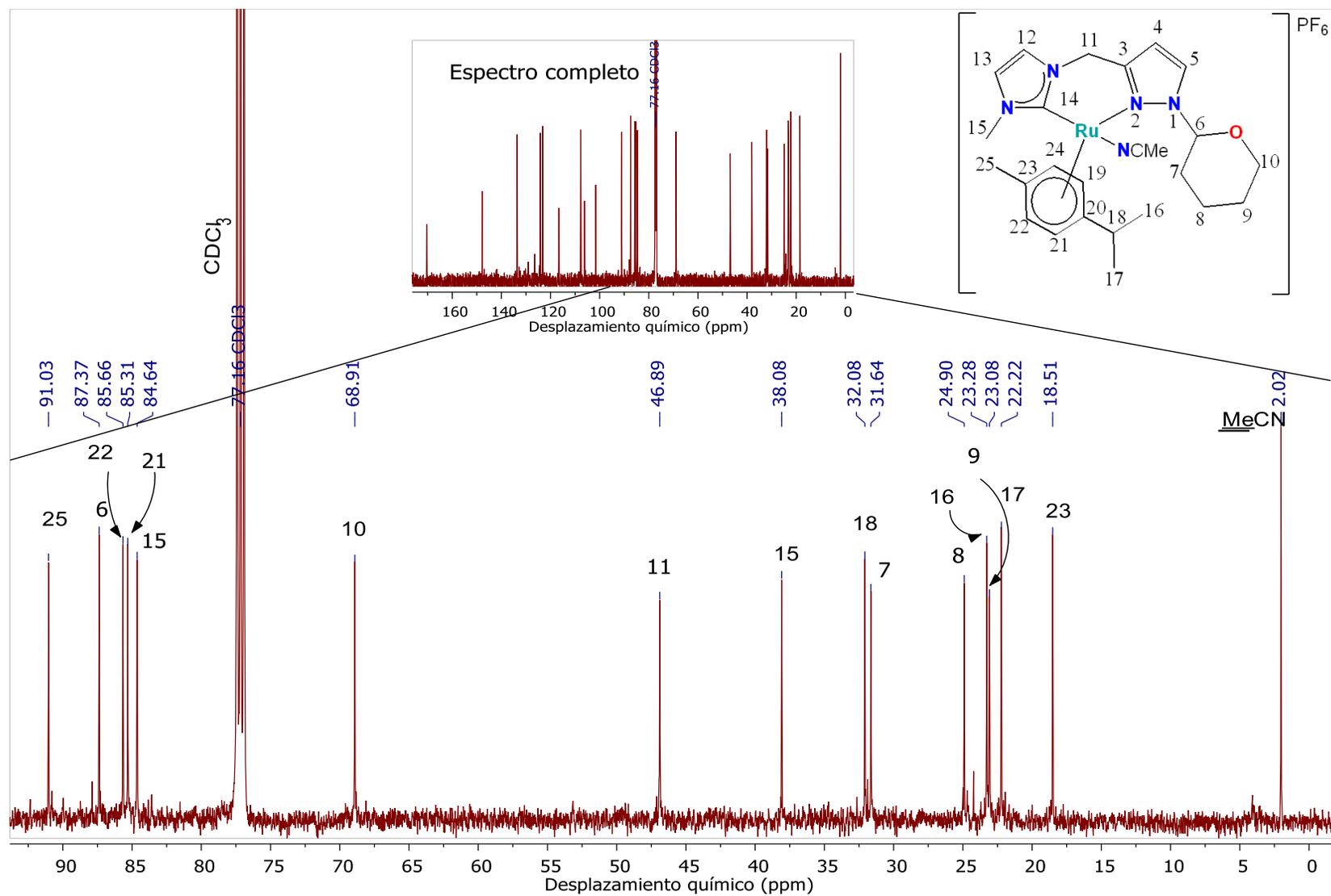


Figura 45. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 0\text{--}95$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz)

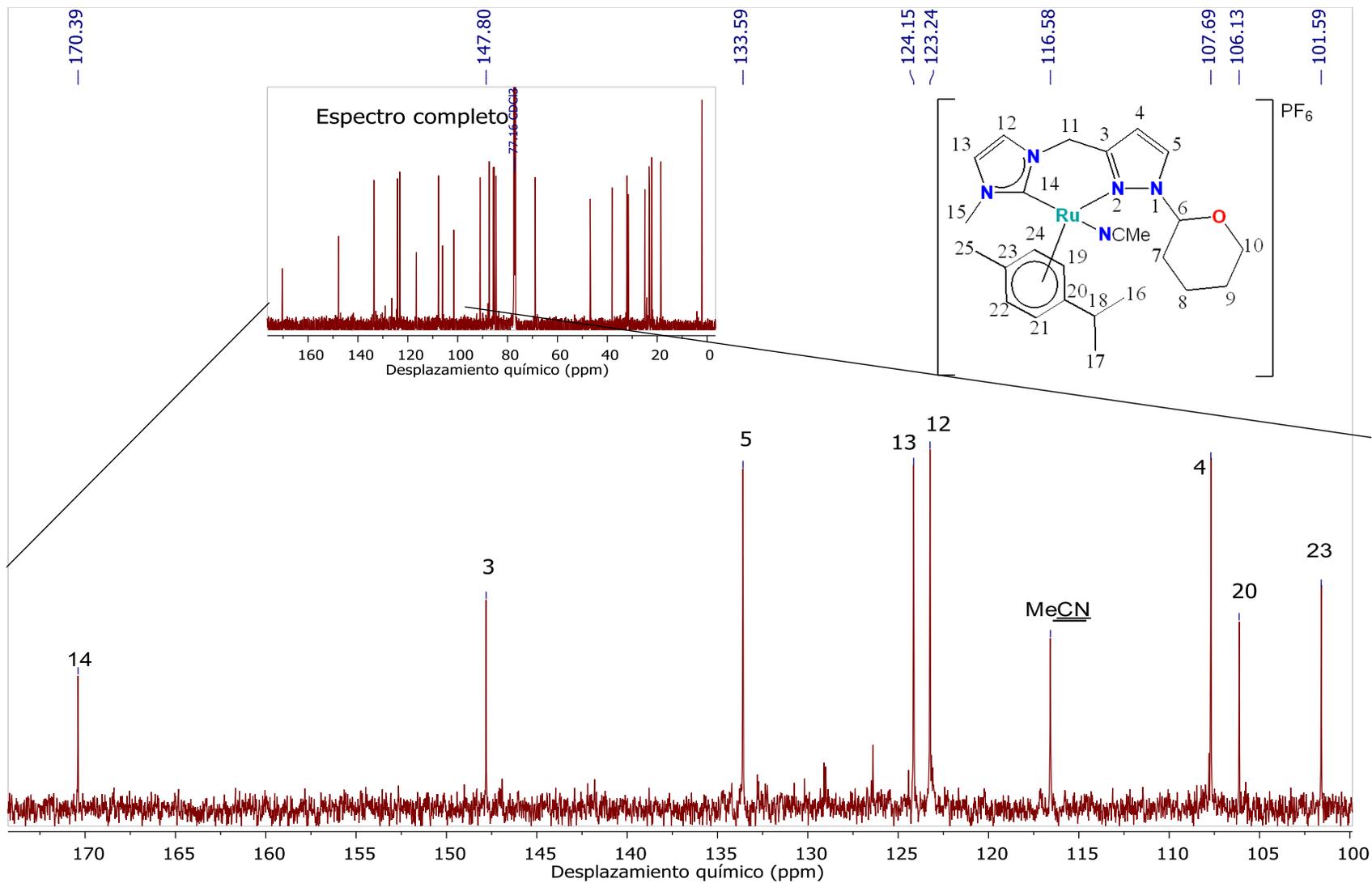


Figura 46. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 100\text{--}185$ ppm) de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (C^2) en CDCl_3 , (500 MHz)

$[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3)

Con la finalidad de sintetizar un complejo mononuclear aún más parecido a C^1 , se llevó a cabo la síntesis de C^3 , donde se eliminó el fragmento THP del ligante L^2 , obteniendo L^3 , el cual se hizo reaccionar con la misma metodología descrita para los complejos C^1 y C^2 .

Partiendo de L^3 (Figura 47), se añadió Ag_2O (0.7 eq) para formar el complejo de plata, una vez comprobada su formación, se añadió $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (0.7 eq) y se colocó a reflujo durante 3 h, se obtuvo una alícuota, se analizó por RMN ^1H y se observó que la señal del protón ácido del imidazol, donde se debe formar el carbeno al coordinarse el centro metálico, estaba presente, lo cual indica que no se llevó a cabo la transmetalación del complejo de plata al de rutenio y que en cambio, la plata se descoordinó. Así que se decidió añadir más Ag_2O (0.5 eq) a la misma mezcla de reacción que contenía la sal de rutenio y el ligante, y se dejó reaccionando durante 20 h, al analizar una alícuota de la misma manera que la anterior, se observó la ausencia de dicha señal, lo cual sugirió que el complejo se había formado.

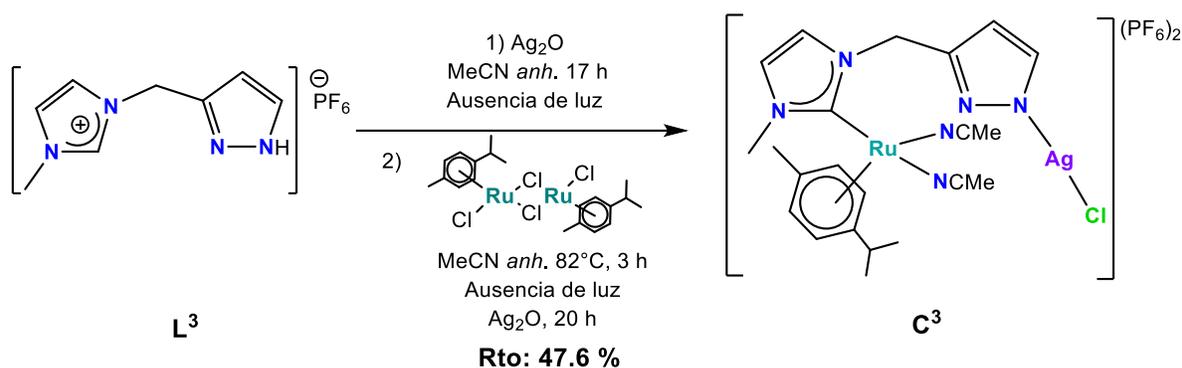


Figura 47. Síntesis de $[(p\text{-cimeno})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3)

En el espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 48) se observan las señales de los protones del ligante L^3 correspondientes al pirazol H4 ($\delta = 6.32$ ppm) y H5 ($\delta = 8.50$ ppm) esta última tiene un cambio en el desplazamiento a altas frecuencias, ya que en el ligante este protón, se localiza en un desplazamiento de 7.75 ppm, aunado a las señales H7 y H8 de los protones del imidazol ($\delta = 7.49$ y 7.26 ppm), así mismo la señal del metilo H10 ($\delta = 3.74$ ppm) y la señal de los protones del metileno H6 que tienen un comportamiento diastereotópico ($\delta = 5.18$ y 5.00 ppm) donde ahora se observa en lugar de un singulete, dos dobletes. De igual forma, la señal del protón H9 del imidazol, el cual en el espectro de L^3 (Figura 35) se observa en un desplazamiento de 9.17 ppm, ha desaparecido, lo cual confirma que el complejo NHC-Ru se ha formado. Adicionalmente se observan las señales

correspondientes al *p*-cimeno H11-H20 que no fue posible eliminar del compuesto de rutenio, con un desplazamiento químico diferente al de la materia prima y de forma diastereotópica. Finalmente, es importante resaltar que la señal ancha correspondiente al protón ácido NH del pirazol H1, que en el espectro de L^3 se observa en 4.31 ppm, ha desaparecido, eso indica que otro átomo está coordinado a ese nitrógeno, lo cual sugiere que es un átomo de plata; ya que éste también se detectó por espectrometría de masas (Anexo 11). Lo anterior debido a que, con base en la información espectroscópica, el átomo de rutenio cuenta con una esfera de coordinación saturada, un ligante *p*-cimeno, un ligante NHC, y dos tipos de MeCN coordinados, uno de manera axial y otro ecuatorial ($\delta = 2.63$ y 2.39 ppm), de manera similar a lo observado en C^1 , por lo que la esfera de coordinación de este metal estaría completa y no podría coordinarse al nitrógeno del pirazol.

En el espectro de RMN de ^{13}C en el mismo disolvente (Figuras 49 y 50) se observan las señales correspondientes al ligante, adicionando el notable desplazamiento a altas frecuencias del carbono C9 ($\delta = 179.08$ ppm) comparado con el mismo carbono en el ligante libre L^3 ($\delta = 136.65$ ppm), donde se forma el carbeno y se coordina el centro metálico de rutenio. Aunado a la presencia de señales del *p*-cimeno proveniente de la fuente de rutenio C16-C25 y a las correspondientes al MeCN coordinado.

En el espectro de masas (Anexo 11) se obtuvo una m/z del ion molecular de 653.0, que concuerda con el calculado para $C_{22}H_{29}AgClN_6O_2Ru$ de 653.01 unidades.

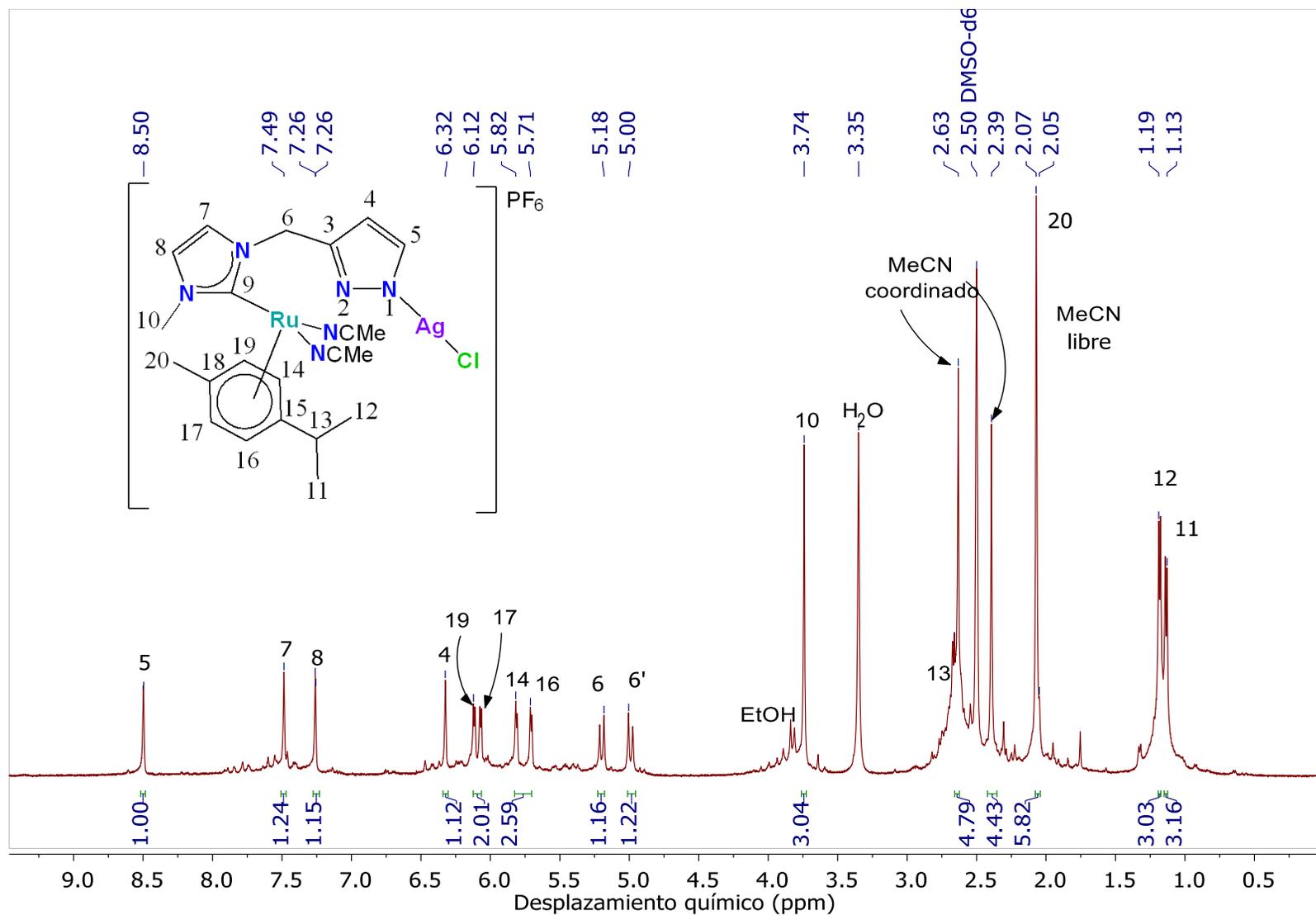


Figura 48. Espectro de RMN ^1H de $[(p\text{-cimen})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3) en DMSO-d_6 , (500 MHz)

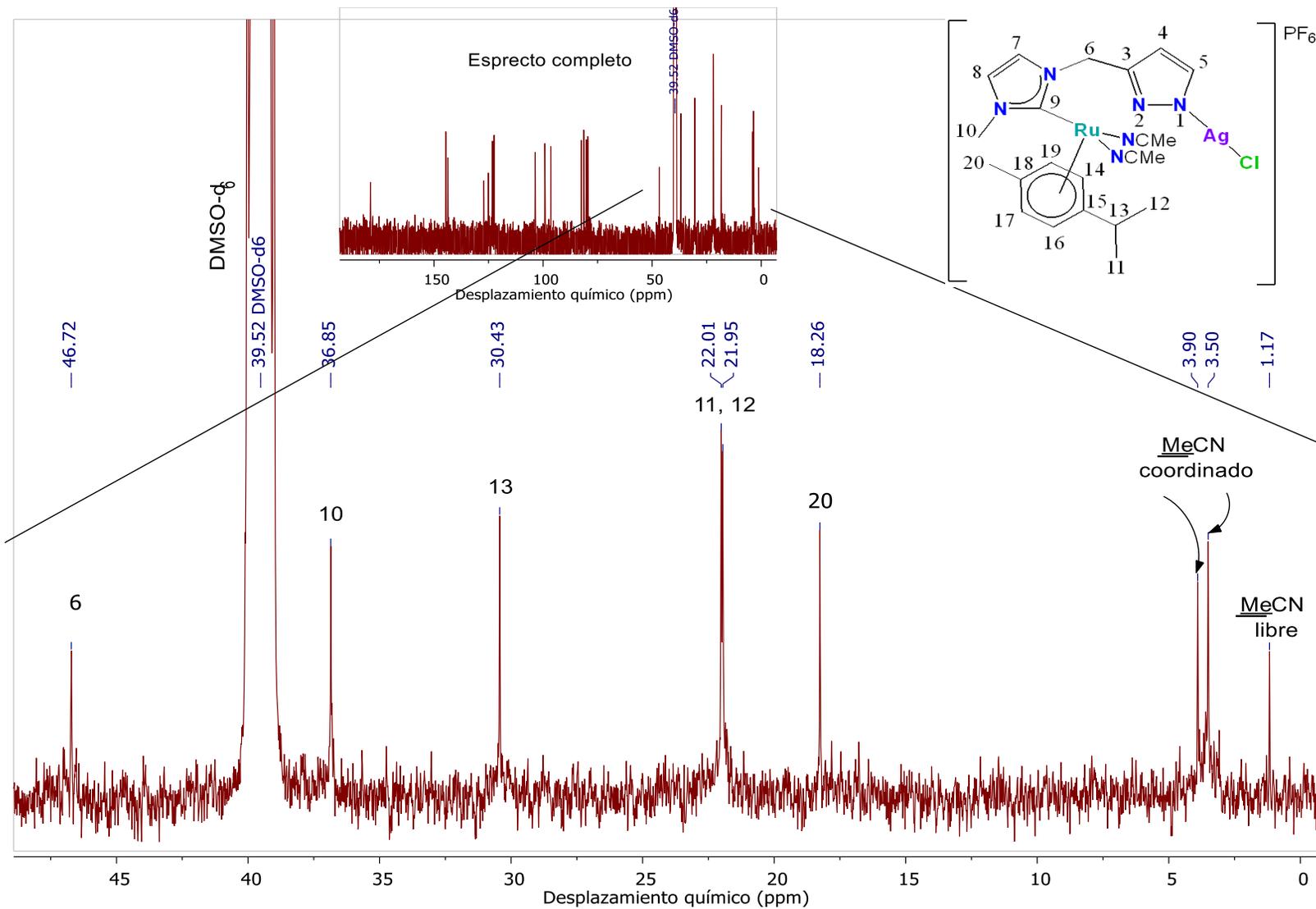


Figura 49. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 0 - 50$ ppm) de $[(p\text{-cimen})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3) en DMSO-d_6 (500 MHz)

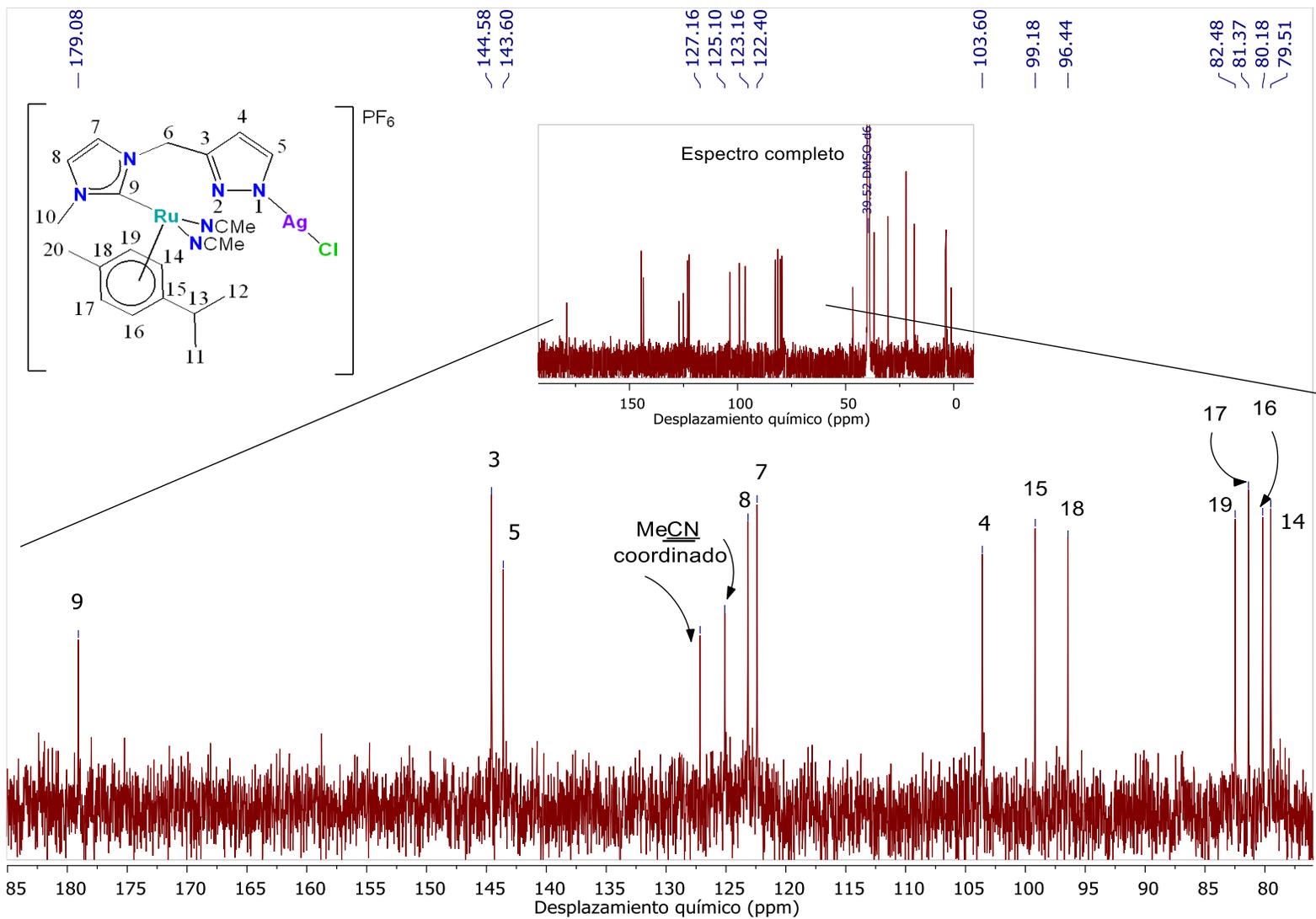


Figura 50. Ampliación de espectro de RMN ^{13}C ($\delta = 80 - 185$ ppm) de $[(p\text{-cimen})\text{RuAg}(\text{L}^3)(\text{MeCN})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (C^3) en DMSO-d_6 (500 MHz)

3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se llevó a cabo el estudio de la actividad catalítica de los complejos C^1 , C^2 y C^3 para determinar el efecto de la interacción cercana de los centros metálicos en los compuestos dinucleares C^1 y C^3 en reacciones catalíticas de transferencia de hidrógeno (TH) y oxidación de aminas (OA), así como comparar la actividad catalítica con el compuesto mononuclear C^2 y determinar si existe algún beneficio de los compuestos dinucleares comparado con el mononuclear.

TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

Esta reacción es usada industrialmente, ya que reduce el grupo carbonilo a su respectivo alcohol. Para realizar las pruebas catalíticas se llevaron a cabo 3 reacciones usando los complejos sintetizados como catalizadores, las concentraciones empleadas de los complejos, para el caso de C^1 fue de 0.025 mmol, ya que contiene dos centros metálicos de rutenio. Para C^2 y C^3 , que contienen solo un centro metálico de rutenio, fue de 0.05 mmol, así mismo, se usó como sustrato 1 mmol de benzofenona, 5 mL de 2-propanol como disolvente y donador de hidrógenos y 0.1 mmol de KOH.

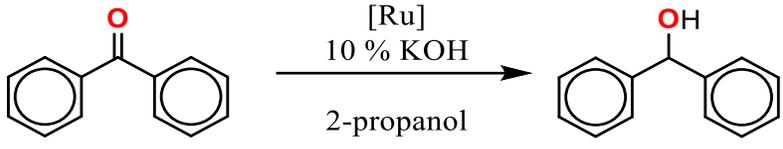
Adicionalmente, se llevaron a cabo 2 experimentos más para los complejos C^1 y C^3 , que según la estructura molecular de C^1 contiene un cloruro tipo puente que conecta a los dos centros metálicos, y según la estructura molecular propuesta de C^3 tiene un cloruro coordinado a la plata, se añadieron 0.025 mmol de $AgBF_4$ como aditivo en la reacción con C^1 y 0.05 mmol de $AgBF_4$ en la reacción con C^3 , para abstraer el cloruro y permitir la formación de la especie catalíticamente activa.

Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 8. Sin añadir el aditivo, el complejo heterometálico C^3 tuvo una mayor actividad catalítica, llegando a un 70 % de conversión, seguido del complejo mononuclear C^2 alcanzando un 43.3 % de conversión, y finalmente, como no era de esperarse, el complejo dinuclear C^1 que contiene dos centros metálicos de rutenio, obtuvo un 9.0 % de conversión en 5 h de reacción, este comportamiento sugiere que la especie catalíticamente activa no se forma, y se demuestra más adelante en el experimento en el cual se añadió $AgBF_4$ para abstraer el cloruro tipo puente que bloquea sitios de coordinación, impidiendo entonces la formación de la especie catalíticamente activa.

Para comprobar lo anterior, se añadió $AgBF_4$ en las reacciones con los complejos C^1 y C^3 , ya que en el C^2 no existe ningún cloruro que abstraer. Como resultado, se observó que la

conversión utilizando **C¹** aumentó considerablemente llegando hasta un 75.5 %, confirmando la hipótesis que el ligante cloruro tipo puente bloquea sitios de coordinación, impidiendo la formación de la especie catalíticamente activa y que con ayuda de AgBF₄ éste es abstraído para formar la especie catalíticamente activa y llevar a cabo el ciclo catalítico. En cambio, para el complejo **C³** la actividad catalítica fue similar que sin agregar el aditivo, alcanzando 60.0 % de conversión. Estos resultados demostraron que en TH al adicionar AgBF₄ para abstraer el cloruro coordinado funciona para el complejo **C¹**.

Tabla 8. Transferencia de hidrógeno

								
Catalizador		% Cat.	Conversión por RMN ¹ H (%)					
			1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	
C¹	-	2.5	0.0	2.3	5.0	4.6	9.0	
	Con AgBF₄		13.0	64	63	87	75.5	
C²	-	5	19.3	21.3	31.0	37	43.3	
C³	-	5	43.3	45.2	47.3	58.1	70.0	
	Con AgBF₄		29.6	31.8	39.6	54	60.0	

Condiciones generales: benzofenona (1 mmol), [Ru^{II}] (0.025 mmol para **C¹** ó 0.05 mmol para **C²** y **C³**) KOH (0.1 mmol), 5 mL de 2-propanol, a reflujo. El % de conversión se determinó por espectrometría de RMN de ¹H cada h durante 5 h de reacción.

Se efectuó un blanco de reacción sin catalizador, que muestra 0% de conversión después de 5 h de reacción.

En la Figura 51 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas sin añadir AgBF₄. En la gráfica se observó que los complejos **C²** y **C³** tienen un incremento de la actividad catalítica en la primera hora de reacción, alcanzando un porcentaje de conversión de 43.3 % para **C³** y de 19.3 % para **C²**, debido a que la especie catalíticamente activa se forma

en este periodo, posteriormente se observó un incremento paulatino, debido a la saturación de esta especie. En cambio, para C^1 , se observó un escaso incremento de la conversión, alcanzando un 9 % en 5 h de reacción, este comportamiento sigue que la especie catalíticamente activa no se forma en 5 h de reacción, lo cual se demuestra en el experimento al añadir $AgBF_4$.

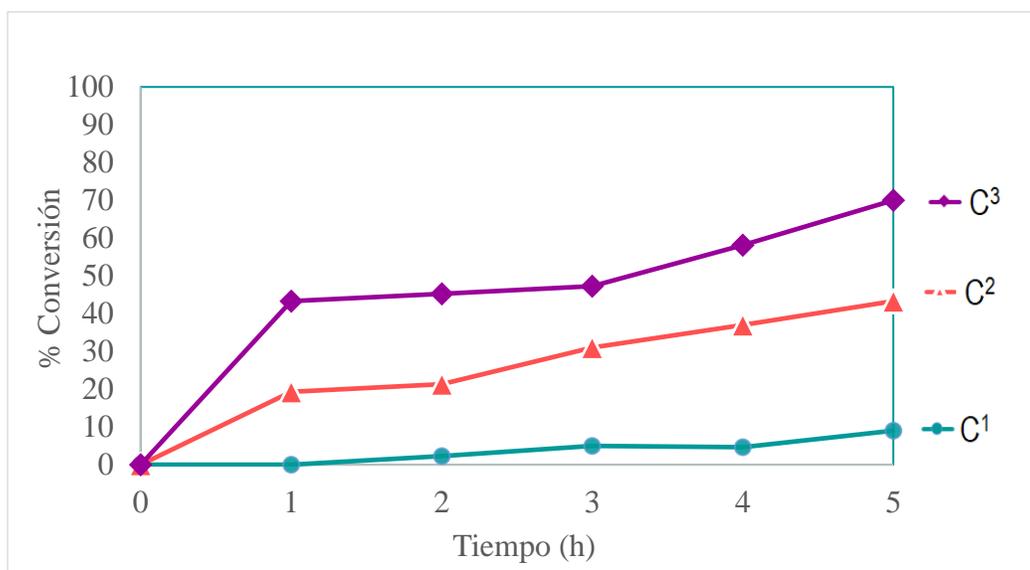


Figura 51. Catálisis de transferencia de hidrógeno sin $AgBF_4$

En la Figura 52 se muestran los resultados de las pruebas catalíticas usando los complejos C^1 , C^3 y añadiendo $AgBF_4$ para abstraer el cloruro coordinado a los centros metálicos. Al analizar la gráfica, se observó que el complejo C^1 tiene un rápido incremento de la actividad catalítica, alcanzando un 64 % de conversión en las primeras 2 h de reacción, esto quiere decir que, el añadir $AgBF_4$ funcionó para abstraer el cloruro coordinado a los centros metálicos y formar la especie catalíticamente activa, lo cual demuestra que el periodo de activación disminuyó drásticamente, ya que hay un incremento en la conversión a partir de la primera h de reacción, llegando hasta un máximo de conversión de 87 % en 4 h. No obstante, para el catalizador C^3 , obtuvo un porcentaje de conversión similar a la reacción sin añadir $AgBF_4$, llegando hasta un 60 % en 5 h de reacción, observándose un incremento en la primera hora de reacción debido a la formación rápida de la especie catalíticamente activa y posteriormente un incremento paulatino debido a la saturación de este sitio.

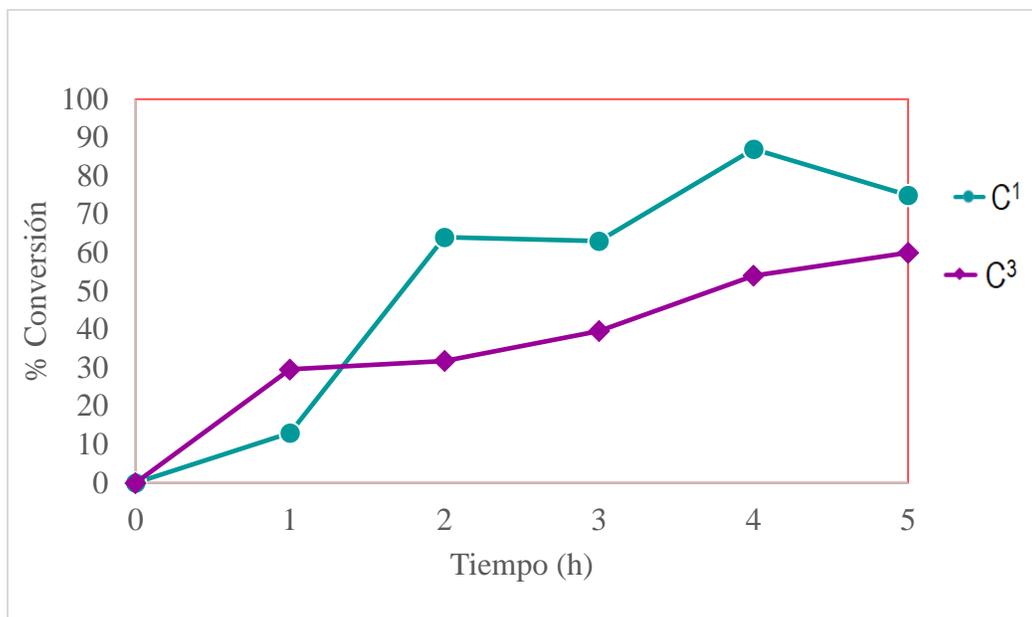


Figura 52. Catálisis de transferencia de hidrógeno con AgBF_4

Estos resultados demostraron que la actividad catalítica es mayor en un complejo dinuclear, con centros metálicos cercanos, siempre y cuando se agregue un aditivo que abstraiga el cloruro tipo puente que se coordina con ambos centros metálicos, comparada a su homólogo mononuclear. Para tener una idea de cómo se lleva a cabo el proceso catalítico en los complejos mononuclear y dinuclear, se realizó la propuesta de dos ciclos catalíticos basándose en sistemas catalíticos similares.

En la Figura 53, se muestra el ciclo catalítico propuesto para la reacción de TH usando el complejo mononuclear como catalizador. El primer paso es una etapa de *activación*, auxiliada por KOH, el cual abstrae el protón del isopropanol, para que, al reaccionar con el centro metálico del complejo, forme la especie catalíticamente activa. A continuación, el sustrato usado (benzofenona) se adiciona para generar el intermediario **I** y a través de una migración de hidruro se genera la especie **II**. Posteriormente, una molécula de 2-propanol actúa como donador de hidrógeno, generando el alcohol deseado como producto y a su vez el ion isopropóxido, que se coordina al centro metálico de la especie catalíticamente activa para comenzar un nuevo ciclo.

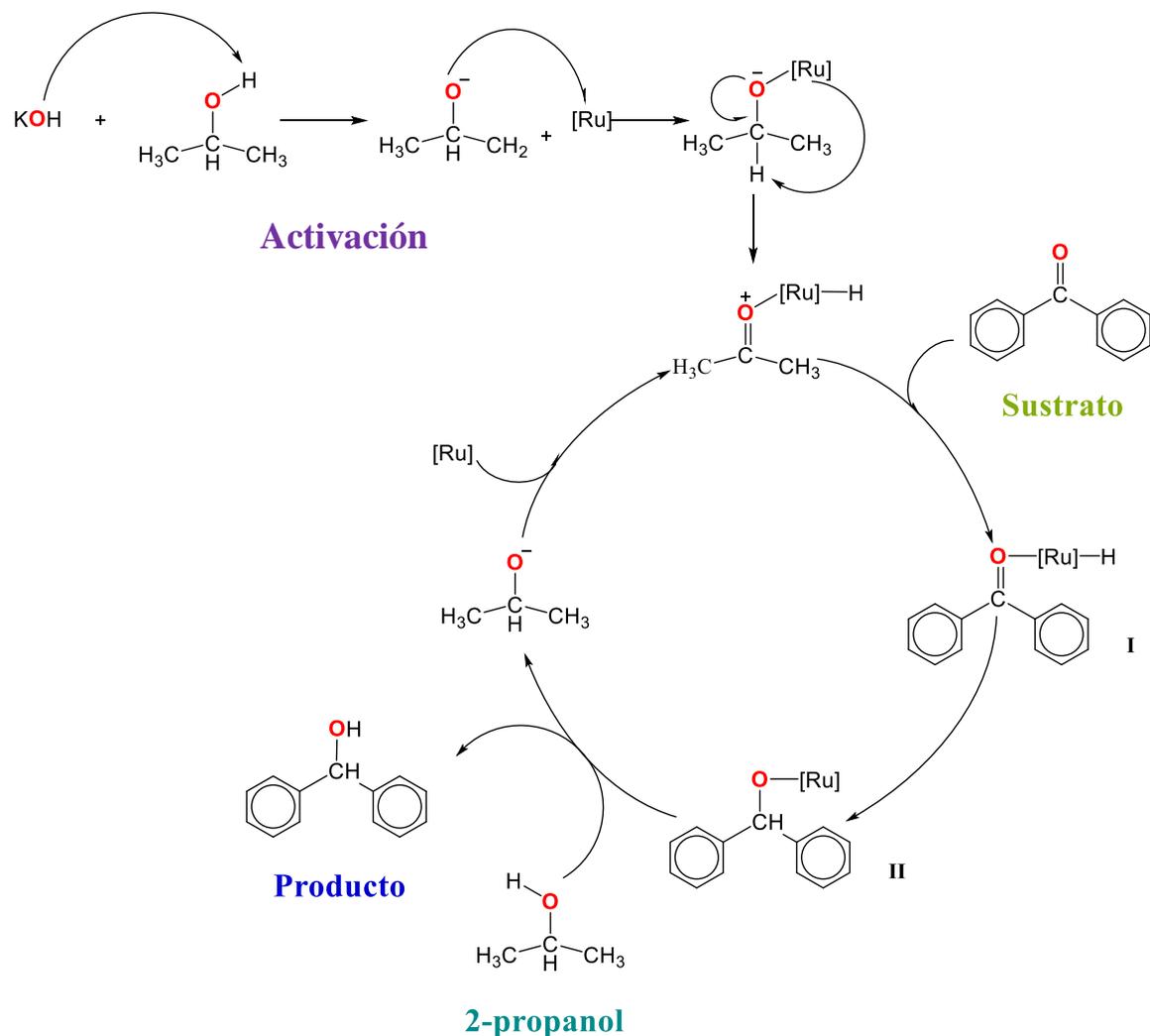


Figura 53. Ciclo catalítico propuesto para transferencia de hidrógeno con el complejo mononuclear

En la Figura 54 se muestra el ciclo catalítico propuesto usando el complejo dinuclear como catalizador. De igual manera que el anterior, hay una etapa de *activación* donde el KOH abstrae el protón del 2-propanol, produciendo el ión isopropóxido, el cual se coordina a los dos átomos de rutenio que contiene el complejo dinuclear, produciendo el hidruro metálico, siendo ésta la especie catalíticamente activa. Al ingresar al ciclo, una molécula de benzofenona se coordina a la especie catalíticamente activa por ambos centros metálicos **I**, donde a través de una migración de hidruro se genera la especie **II** y con la ayuda de una molécula de 2-propanol se protona el alcohol, formando así el producto y el ion isopropóxido para generar nuevamente la especie catalíticamente activa.

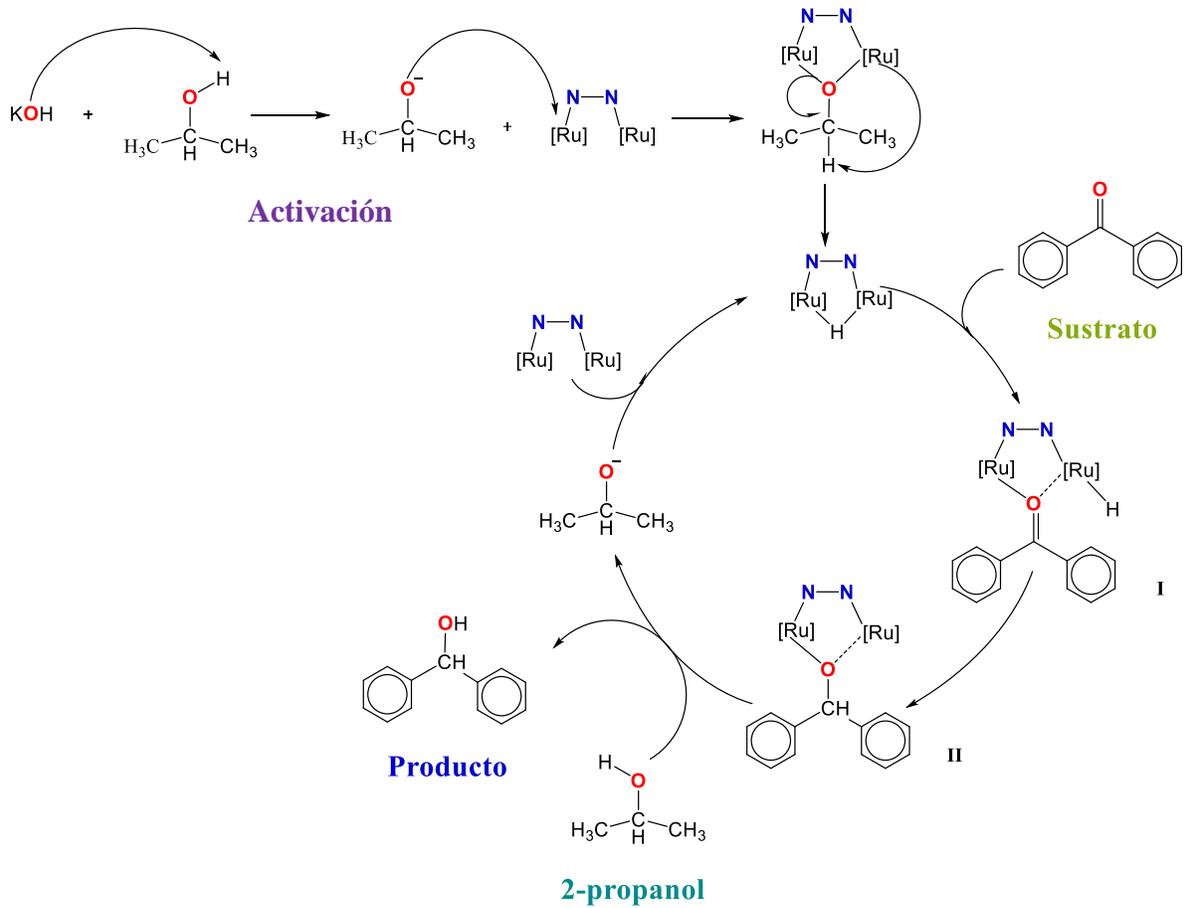


Figura 54. Ciclo catalítico propuesto para transferencia de hidrógeno con el complejo dinuclear

OXIDACIÓN DE AMINAS

Para realizar las pruebas catalíticas se llevaron a cabo 3 reacciones usando los complejos sintetizados como catalizadores, las concentraciones empleadas de los complejos, para **C¹** fue de 0.025 mmol, ya que contiene dos centros metálicos de rutenio. Para **C²** y **C³**, que contienen solo un centro metálico de rutenio, fue de 0.05 mmol. Así como también se usó 1 mmol de bencilamina como sustrato, 0.1 mmol de KO^tBu, 5 mL de diclorobenceno como disolvente.

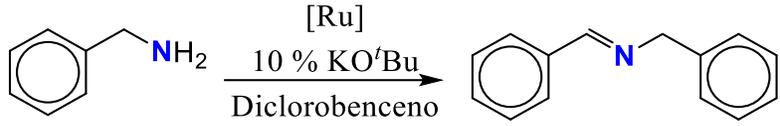
Al igual que en TH, en OA se llevaron a cabo 2 experimentos más con los complejos **C¹** y **C³**, en los cuales se añadió 0.025 mmol de AgBF₄ como aditivo en la reacción con **C¹** y 0.05 mmol de AgBF₄ en la reacción con **C³**, para extraer el cloruro y permitir la formación de la especie catalíticamente activa.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9. Se observó que, sin añadir el aditivo, el complejo heterometálico **C³** tuvo la mayor actividad catalítica de los 3 complejos, alcanzando un 86.1 % de conversión, seguido del complejo dinuclear **C¹** que obtuvo un 52.0 % de conversión, y finalmente, el complejo mononuclear **C²** presentó la menor actividad catalítica, obteniendo solo 26.1 % de conversión después de 5 h de reacción.

Se realizó el experimento añadiendo AgBF₄ para abstraer el cloruro coordinado, Tabla 9, en las reacciones con los complejos **C¹** y **C³**. Los resultados obtenidos fue 40 % de conversión para el complejo **C¹**, en cambio, para el complejo **C³** la actividad catalítica aumentó a 100.0 % de conversión catalítica en 5 h de reacción.

Estos resultados demostraron que en OA al adicionar AgBF₄ para abstraer el cloruro coordinado funciona para el complejo **C³** y en cambio la actividad catalítica para **C¹** es similar.

Tabla 9. Oxidación aminas

								
Catalizador		% Cat.	Conversión por RMN ¹ H (%)					
			1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	
C ¹	-	2.5	6.5	9	34	44	52	
	Con AgBF ₄		15.3	22.3	31	32.3	40	
C ²	-	5	11.1	17.5	18.2	21.5	26.2	
C ³	-	5	32.7	51.8	71.3	80	86.1	
	Con AgBF ₄		37.3	68.5	86.6	97.3	100	

Condiciones generales: bencilamina (1 mmol), [Ru^{II}] (0.025 mmol para C¹ ó 0.05 mmol para C² y C³), KOtBu (0.1 mmol), 5 mL de diclorobenceno, a reflujo. El % de conversión se determinó por espectrometría de RMN de ¹H cada h durante 5 h de reacción.

Se efectuó un blanco de reacción sin catalizador, que muestra 0% de conversión después de 5 h de reacción.

En la Figura 55, se presentan las gráficas de los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas sin añadir AgBF₄. Al analizar la gráfica, se observó que el porcentaje de conversión para el complejo C¹ que en las primeras 2 h de reacción es de muy bajo, llegando a 9 %, posteriormente hay un incremento debido a la formación de la especie catalíticamente activa, llegando hasta un 52 % de conversión en 5 h de reacción. El complejo mononuclear C² presentó un bajo porcentaje de conversión, debido a que la etapa de formación de la especie catalíticamente activa es más lenta que la de los demás complejos, alcanzando sólo un 26.2 % de conversión en las 5 h de reacción. El complejo C³ tuvo el mayor porcentaje de conversión catalítica, ya que la especie catalíticamente activa se forma rápidamente, llegando hasta un máximo de 86.1 % de conversión.

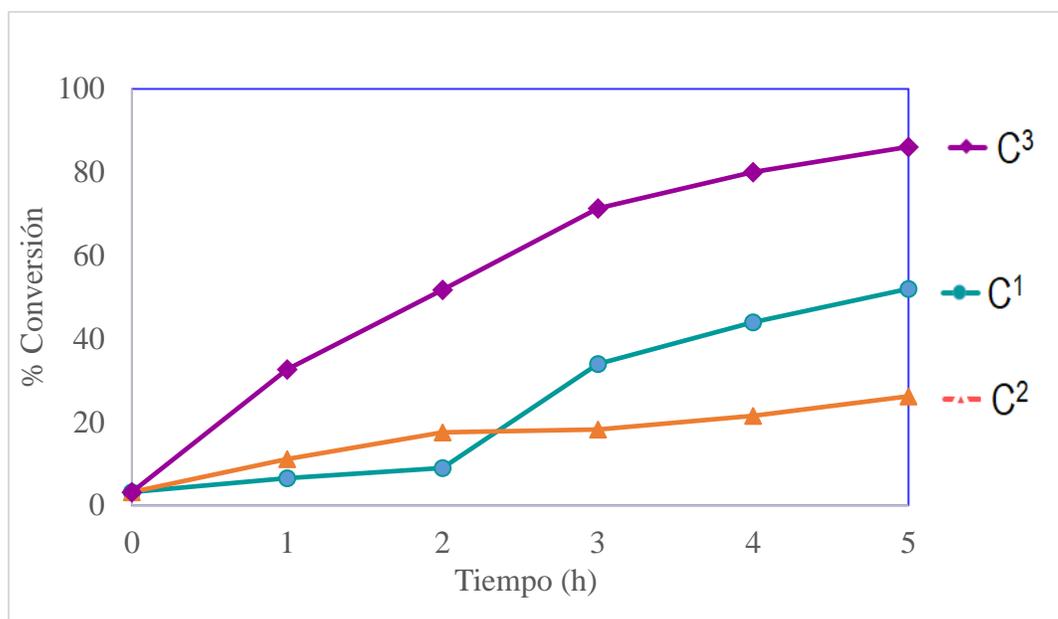


Figura 55. Catálisis oxidación de aminas sin AgBF_4

En la Figura 56 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas usando los complejos C^1 , C^3 y añadiendo AgBF_4 para abstraer el cloruro coordinado a los centros metálicos. Al analizar la gráfica, se observó que ahora el complejo C^1 alcanzó 40 % de conversión en 5 h de reacción. No obstante, el complejo C^3 aumentó su actividad catalítica, en una hora de reacción alcanzo 37.3 % de conversión, este comportamiento sugiere que la formación de la especie catalíticamente activa fue rápida, llegando hasta un máximo de 100 % de conversión en 5 h de reacción.

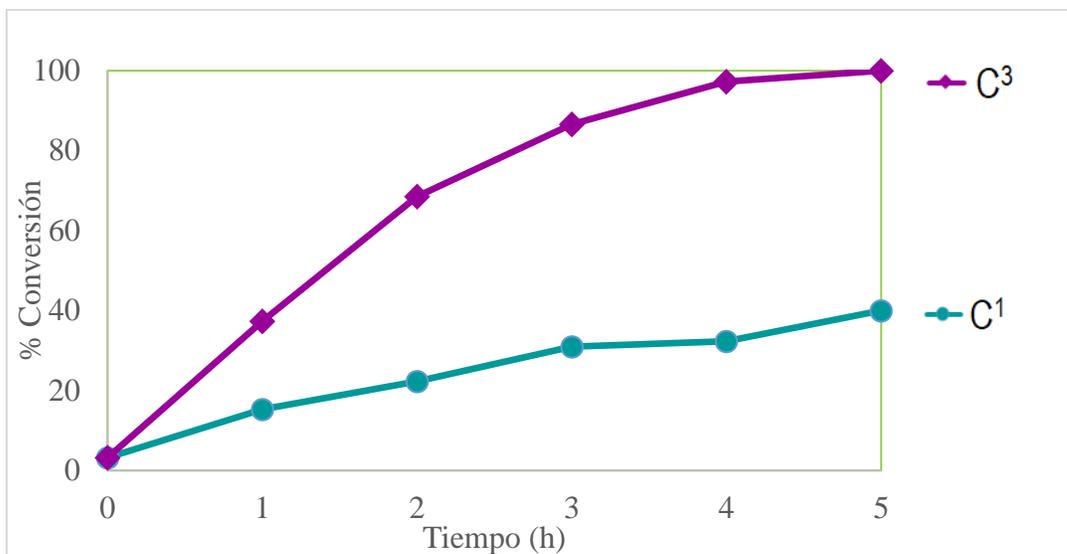


Figura 56. Catálisis oxidación de aminas con AgBF_4

Estos resultados demostraron que en el complejo heterometálico dinuclear C^3 , con la estructura propuesta de dos centros metálicos (rutenio y plata), tienen una mayor actividad catalítica, inclusive sin agregar el aditivo AgBF_4 para abstraer el cloruro coordinado, pero al agregarlo, su actividad catalítica aumenta. La actividad catalítica del complejo homometálico dinuclear C^1 , no fue la esperada debido a la lenta formación de los sitios activos. Y para el complejo mononuclear C^2 su actividad fue la menor ya que contiene solamente un centro metálico de rutenio.

En esta reacción no se realizó la propuesta de ciclo catalítico, debido a la poca información encontrada en sistemas catalíticos similares, para realizar la propuesta de un ciclo catalítico es necesario llevar a cabo experimentos cinéticos más detallados para saber cómo y qué intermediarios se forman.

CONCLUSIONES

De los resultados discutidos en este trabajo se desprenden las siguientes correcciones:

- ❖ Se logró sintetizar el complejo dinuclear y mononuclear de Ru^{II} deseado. Adicionalmente se obtuvo un complejo heterometálico que contiene enlaces Ru^{II}-C y Ag^I-N mediante la formación primeramente de un complejo de plata, seguido de una transmetalación añadiendo una fuente de Ru (II) ([Ru^{II}Cl₂(*p*-cimeno)]₂).
- ❖ Se comprobó la existencia de una cooperatividad Ru^{II} - M donde la cooperatividad Ru^{II}-Ru^{II} fue mejor en reacciones catalíticas de transferencia de hidrógeno, alcanzando 75.5 % de conversión y la cooperatividad Ru^{II} - Ag^I fue mejor en reacciones catalíticas de oxidación de aminas, alcanzando 100 % de conversión
- ❖ La presencia del ligante *p*-cimeno aumenta la actividad catalítica, a pesar de la ausencia de este ligante en C¹, tuvo una mayor actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno, comparada con la de los complejos C² y C³ que cuentan con dicho ligante, corroborando la cooperatividad Ru^{II} - Ru^{II}.
- ❖ En reacciones de transferencia de hidrógeno, la especie catalíticamente activa de C¹ tarda más de 5 h en formarse, bajo las condiciones experimentales observadas, pero con la adición de la sal de plata se formó rápidamente, alcanzando 87 % de conversión en 4 h de reacción.
- ❖ En reacciones de oxidación de aminas, se obtuvo una conversión de 100 % para el complejo C³, considerando que contiene en su estructura molecular dos metales diferentes (rutenio y plata), en donde puede existir una cooperatividad Ru - Ag superior a la cooperatividad Ru - Ru observada en reacciones de transferencia de hidrógeno.

RECOMENDACIONES

- ❖ En reacciones de transferencia de hidrógeno, realizar pruebas catalíticas con distintos sustratos que contengan carbonilos no tan activados como la benzofenona, se propone realizar el estudio con acetofenona, cetonas alifáticas y alílicas para tener un panorama concreto de la actividad catalítica de los complejos.
- ❖ Intercambiar centros metálicos por Ir y/o Rh, metales con características similares a Ru, además de probar con metales de menor costo, para optimizar la síntesis de estos complejos y realizar pruebas catalíticas con el objetivo de evaluar su actividad catalítica.
- ❖ Confirmar que en C^3 , al descoordinarse la Ag, puede existir una base interna en el ligante (pirazolato) y así tener una cooperatividad Ru^{II} -ligante que interviene en la actividad catalítica, como es observado en la oxidación de aminas.
- ❖ Realizar estudios detallados de la reacción de oxidación de aminas para proponer un ciclo catalítico, ya que en la literatura existen pocos ejemplos de ciclos catalíticos de esta reacción.

REFERENCIAS

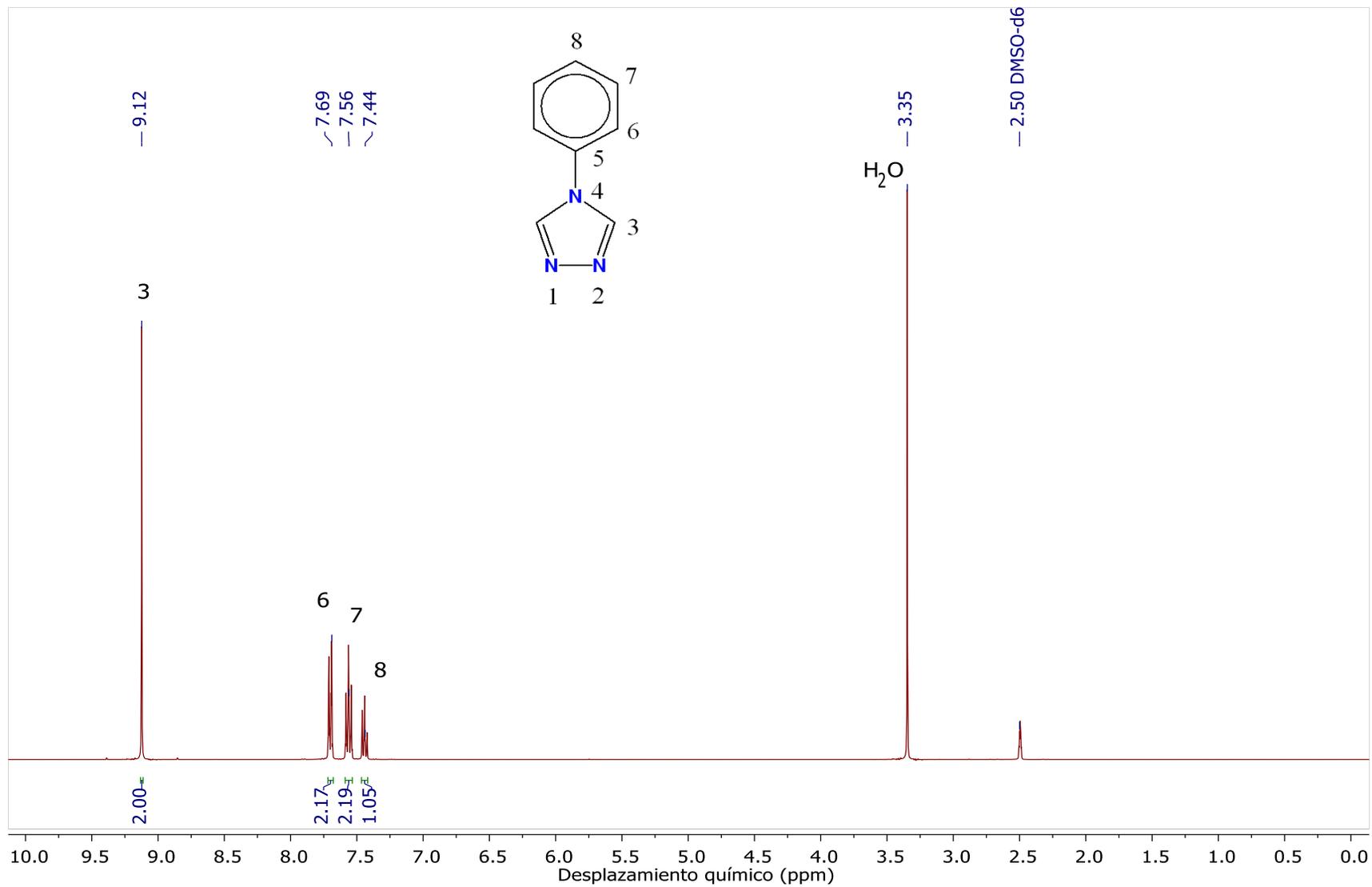
- (1) Crabtree, R. *Chemistry of the Transition Metals the Organometallic*; Wiley-Interscience: New Jersey, 2005.
- (2) Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics*, 2da. edici.; Wiley-VCH: New York, 1992.
- (3) Bertrand, G. Stable Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *100* (1), 39–92.
- (4) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363.
- (5) Vinh Huynh, H. *The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes*, Wiley.; Republic of Singapore, 2017.
- (6) Conejero, S. Carbenos Estables Con Estructura Electrónica de Tipo Singlete: Una Nueva y Excepcional Familia de Ligandos. *An. Quím.* **2009**, *105* (1), 25–32.
- (7) Fantasia, S.; Petersen, Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands : Synthetic , Structural , and Spectroscopic Studies of (NHC) Platinum (II) Complexes. *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889.
- (8) Cruz-cruz, I. De; Olguín, J. Mixed Heteropentadienyl and N -Heterocyclic Carbene Ruthenium (II) Complexes : Synthesis and Transfer Hydrogenation Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *824*, 33–41.
- (9) Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-Ylidene Ligands. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (12), 2247–2250.
- (10) Vivancos, A.; Beller, M.; Albrecht, M. NHC-Based Iridium Catalysts for Hydrogenation and Dehydrogenation of N - Heteroarenes in Water under Mild Conditions. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 17–21.
- (11) Dragutan, V.; Dragutan, I.; Delaude, L.; Demonceau, A. NHC – Ru Complexes — Friendly Catalytic Tools for Manifold Chemical Transformations. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765–794.
- (12) Giboulot, S.; Baldino, S.; Ballico, M.; Gu, H.; Zuccaccia, D.; Baratta, W. Cyclometalated Dicarbonyl Ruthenium Catalysts for Transfer Hydrogenation and Hydrogenation of Carbonyl Compounds. *Organometallics*, **2018**, *37*, 2136–2146
- (13) Fernández, F. E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine N-Alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions. *Organometallics* **2012**, *31* (19), 6868–6879.
- (14) Peris, E.; Poyatos, M.; Gutie, A. Pyrene-Connected Tetraimidazolylidene Complexes of Iridium and Rhodium. Structural Features and Catalytic Applications. *Organometallics*, **2018**, *37*, 4070–4076.

- (15) Didier, A. *Organometallic Chemistry and Catalysis*, First.; EDP Sciences: France, 2000.
- (16) E. Housecroft, C.; G. Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*, Fourth edi.; Pearson: England, 2012.
- (17) Orchin, M. Tetracarbonylhydrocobalt, the Quintessential Catalyst. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *14* (9), 259–266.
- (18) Glen E., R. *Química Inorgánica*; Mc Graw Hill: New York, 1995.
- (19) Myers, R. T. Thermodynamics of Chelation. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (4), 952–958.
- (20) Chung, C. S. Entropy Effects in Chelation Reactions. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61* (12), 1062–1064.
- (21) Shriver F., D.; Atkins W., P.; Langford H., C. *Química Inorgánica*; Reverté: España, 1998.
- (22) Hartshorn, R. M.; Hellwich, K. H.; Yerin, A.; Damhus, T.; Hutton, A. T. Brief Guide to the Nomenclature of Inorganic Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1039–1049..
- (23) Crabtree, R. H. Multifunctional Ligands in Transition Metal Catalysis. *New J. Chem.* **2011**, *35* (1), 18–23.
- (24) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (7–8), 862–892.
- (25) Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Sabatier, U. P. Analogous a,a'-Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable Phosphinocarbene-Phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (10), 6463–6466.
- (26) Ribas Gispert, J. *Coordination Chemistry*; Wiley-VCH: Barcelona, 2008.
- (27) Schrock, R. R. High Oxidation State Multiple Metal – Carbon Bonds. **2002**.
- (28) Woodcock, H. L.; Moran, D.; Brooks, B. R.; Schleyer, P. R.; Schaefer, H. F. Carbene Stabilization by Aryl Substituents . Is Bigger Better ? *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (9), 2408–2410.
- (29) Fischer, E. O.; Maasböl, A. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angew. Chemie* **1964**, *76* (14), 645–645.
- (30) Cooke, C. E.; Jennings, M. C.; Katz, M. J.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C. NHC Complexes of Osmium Clusters : A Structural and Reactivity Study. *Organometallics* **2008**, *27*, 5777–5799.
- (31) Schrock, R. R. The First Isolable Transition Metal Methylene Complex and Analogs. Characterization, Mode of Decomposition, and Some Simple Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (22), 6577–6578.

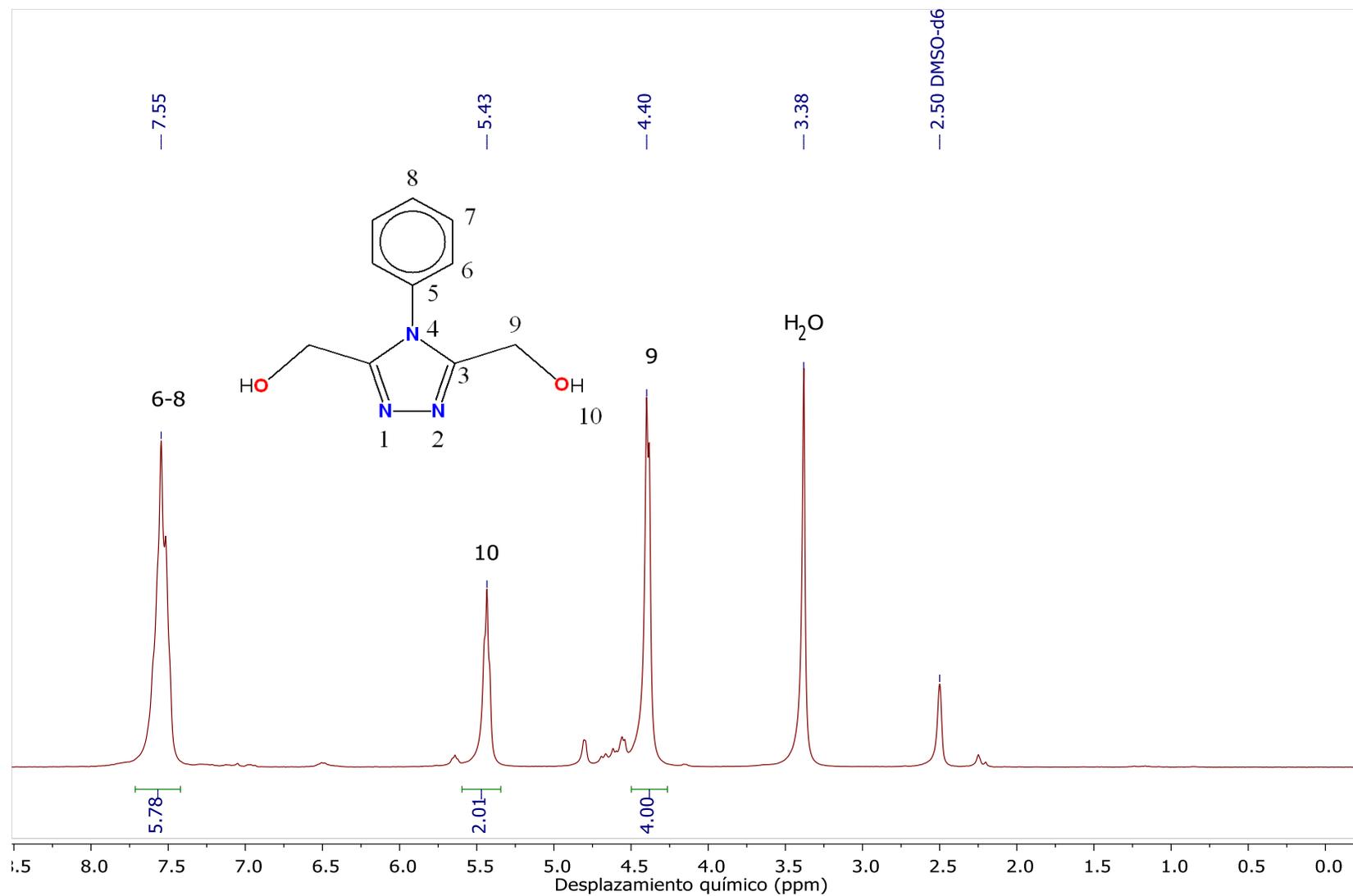
- (32) Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes as Ligands for Metal Complexes - Challenging Phosphane Ligands in Homogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- (33) Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-Imidazolinylyden-(2)-Pentacarbonylchrom Ein Neuer Übergangsmetall-Carben-Komplex. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12* (3), 43–43.
- (34) Wanzlick, W. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angew. Chem. Int.* **1968**, *7* (2), 141–142.
- (35) Weskamp, T.; Bhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: State of the Art in Transition-Metal-Complex Synthesis*. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12–22.
- (36) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. I. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (7), 2599–2660.
- (37) Kitamura, M.; Noyori, R. *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH.; I., M. S., Ed.; Weinheim, Germany, 2004.
- (38) Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis, Volume I: Catalyst Development and Mechanism*, 2nd.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004; Vol. 1.
- (39) The Nobel Prize in Chemistry 2005. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020 <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/summary/>.
- (40) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH.; Ottawa, Canada, 2006.
- (41) Dias, E. L.; Grubbs, R. H. Synthesis and Investigation of Homo- and Heterobimetallic Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Exhibiting Increased Activities. *Organometallics* **1998**, *17*, 2758–2767.
- (42) Reindl, S. A.; Po, A.; Drees, M.; Bechlers, B.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A.; Ku, F. E. Pyrazolato-Bridged Dinuclear Complexes of Ruthenium(II) and Rhodium(III) with N - Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties. *Organometallics*, **2013**, *32*, 4082–4091.
- (43) Kolb. Catalysis. *J. Chem. Educ* **1979**, *56* (11), 743.
- (44) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keit, R. L. *Química Inorgánica*, Cuarta.; Oxford, 1997.
- (45) Adair, G. R. A.; Williams, J. M. J. Oxidant-Free Oxidation : Ruthenium Catalysed Dehydrogenation of Alcohols. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8233–8235.
- (46) Cami-kobeci, G.; Williams, J. M. J. Conversion of Alcohols into N -Alkyl Anilines via an Indirect Aza-Wittig Reaction. *Edney, Chem. Commun.* **2004**, *3* (1), 1072–1073.
- (47) Humphrey, I. R. Transaminations of NN-Dimethylformamide Azine. *J. Chem. Soc.* **1967**, 1664–1666.

- (48) Kitchen, J. A.; Olguín, J.; Kulmaczewski, R.; White, N. G.; Milway, V. A.; Jameson, G. N. L.; Tallon, J. L.; Brooker, S. Effect of N4-Substituent Choice on Spin Crossover in Dinuclear Iron(II) Complexes of Bis-Terdentate 1,2,4-Triazole-Based Ligands. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (19), 11185–11199.
- (49) Scheele, U. J.; John, M.; Dechert, S.; Meyer, F. Pyrazole-Bridged NHC Ligands and Their Dimetallic (Allyl) Palladium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 373–377
- (50) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Kleinhenz, S.; Eastham, G. N-Functionalised Heterocyclic Carbene Complexes of Silver. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 24, 4499–4506.
- (51) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. Preparation and Application of N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ag(I). *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (5–6), 642–670.
- (52) Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005.

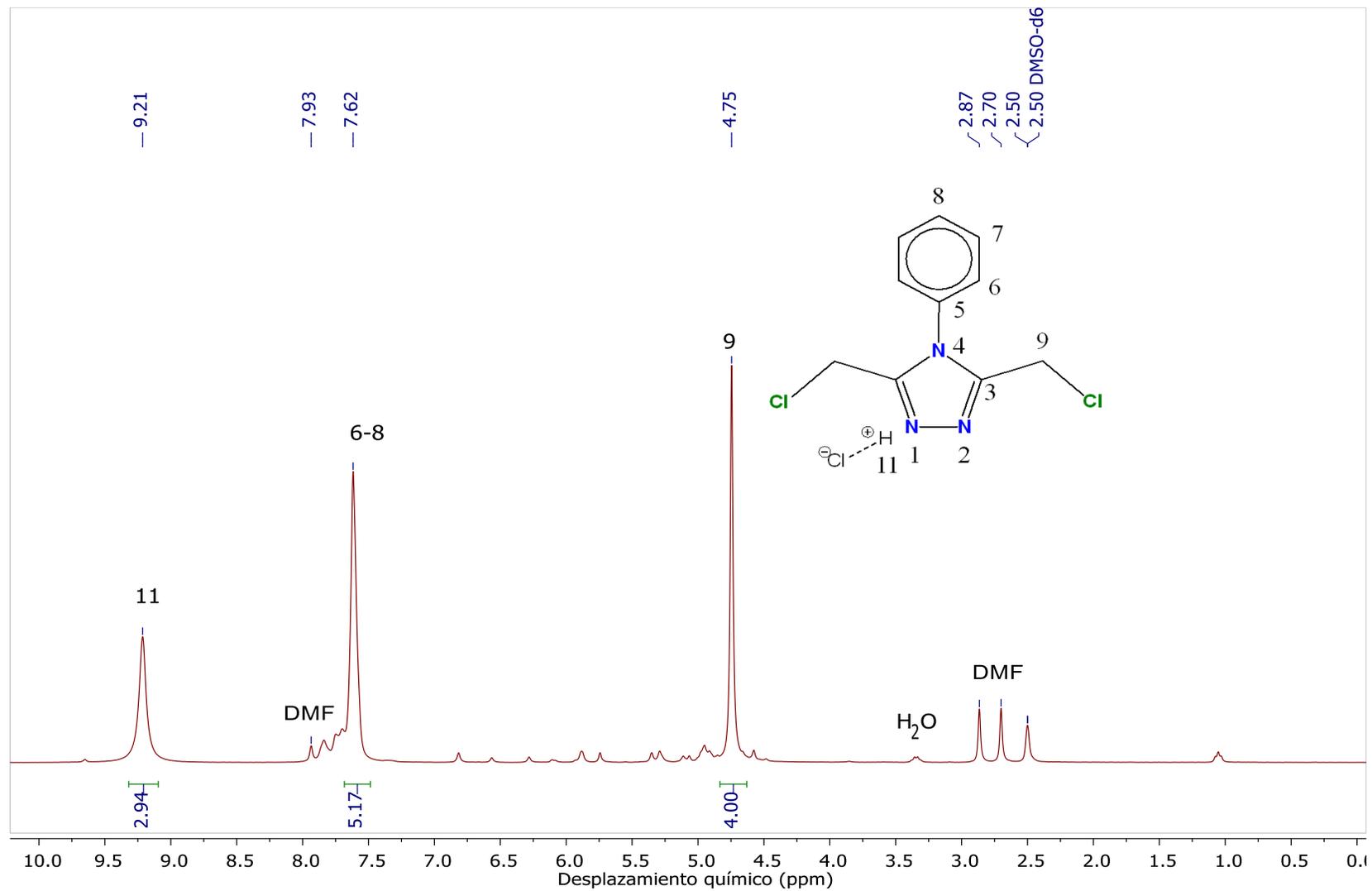
ANEXOS



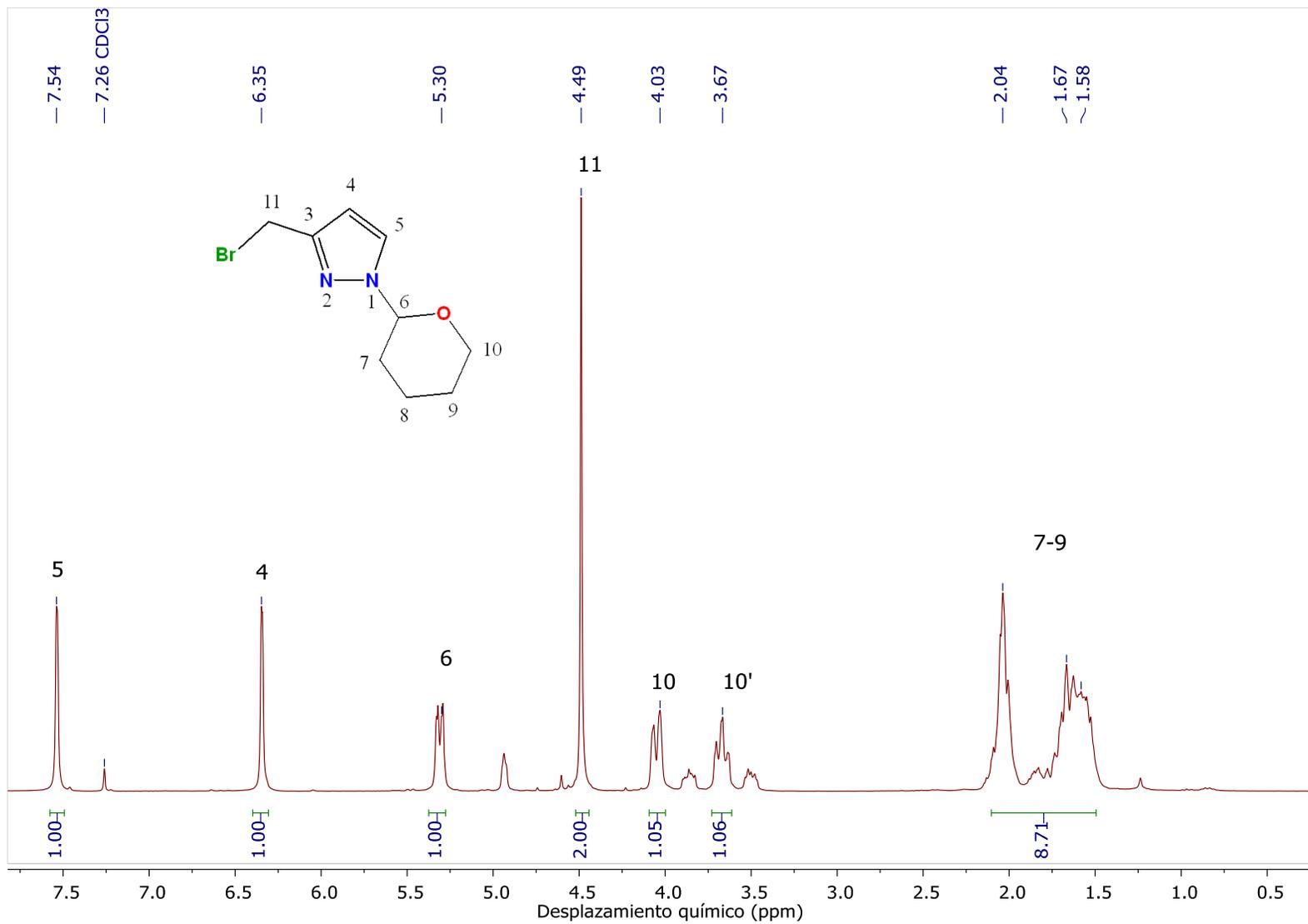
Anexo 1 Espectro de RMN ¹H de 4-fenil-1,2,4-triazol (**b**) en DMSO-d₆, (400 MHz)



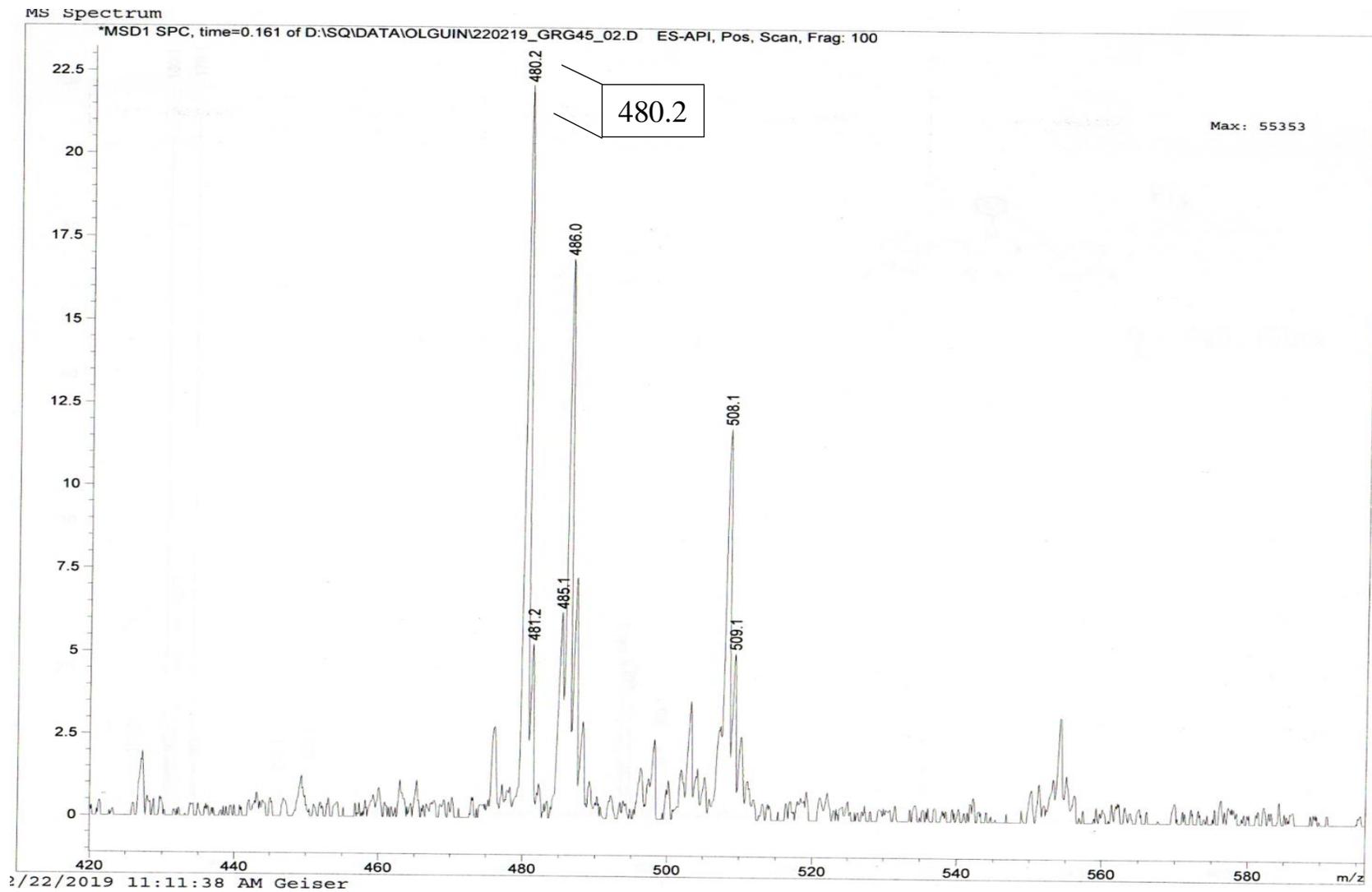
Anexo 2. Espectro de RMN ^1H de N^4 -fenil-3,5-bis-hidroxi-metil-1,2,4-triazol (c) en DMSO-d_6 , (300 MHz)



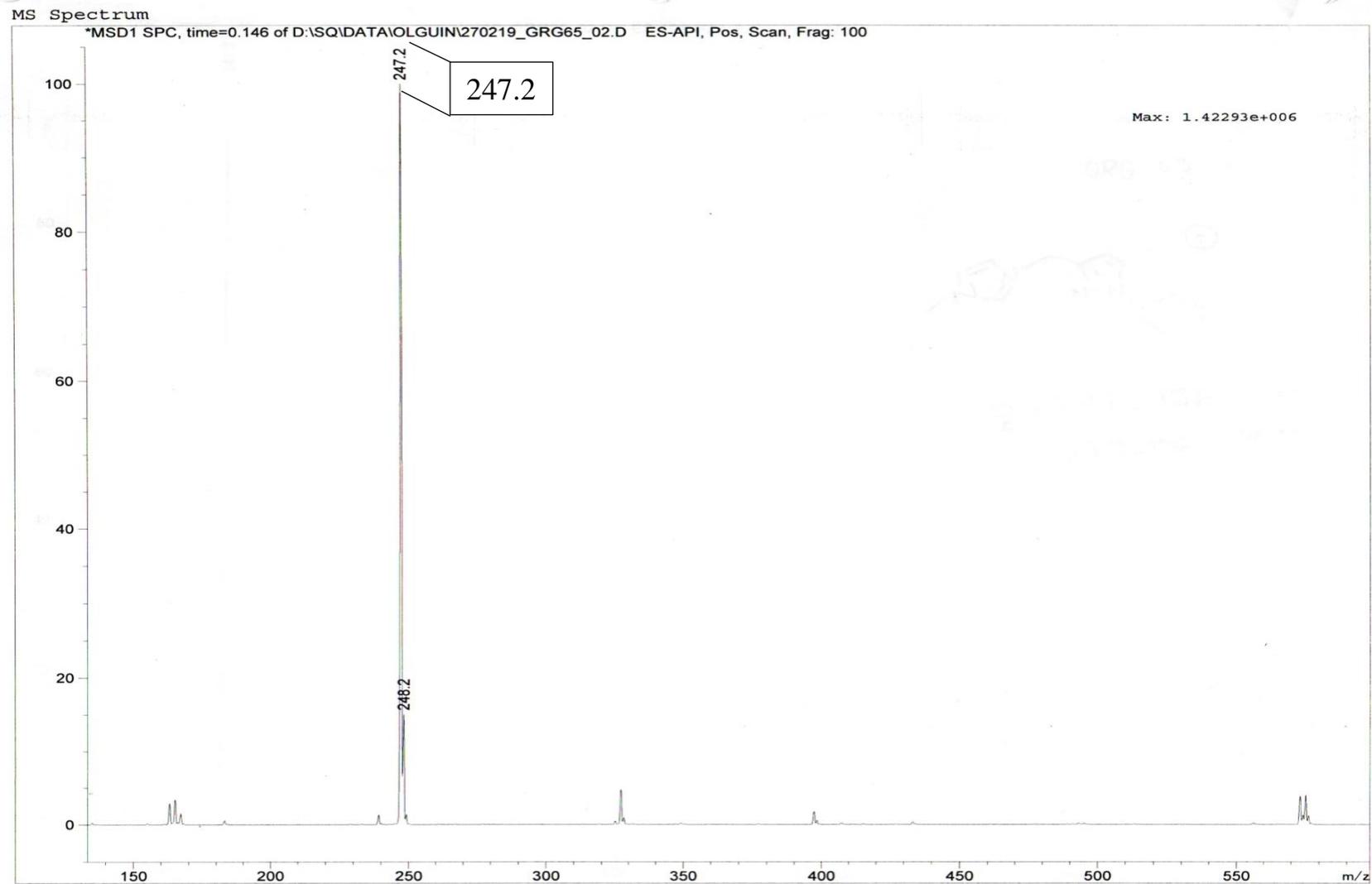
Anexo 3. Espectro de RMN ^1H de N^4 -fenil-3,5-bis-clorometil.1,2,4-triazol-hidroclorado (**d**) en DMSO-d_6 , (300 MHz)



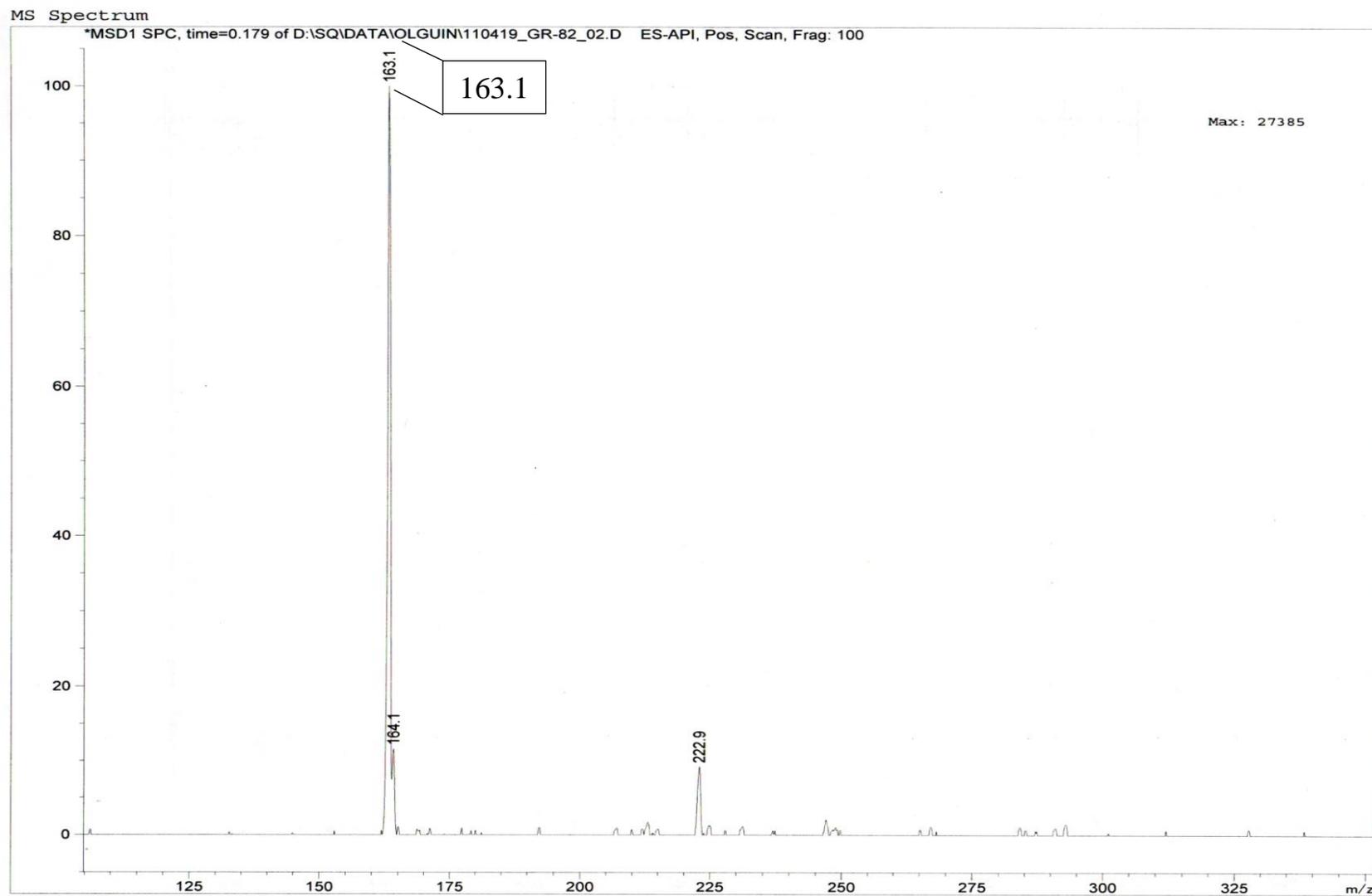
Anexo 4. Espectro de RMN ¹H de 3-bromometil-1-tetrahidropirano2-il-1,2-pirazol (e) en CDCl₃, (500 MHz)



Anexo 5. Espectro de masas de N⁴-fenil-3,5-bis[(3-metilimidazol)metil]-1,2,4-triazol-bis hexafluorofosfato (L¹)

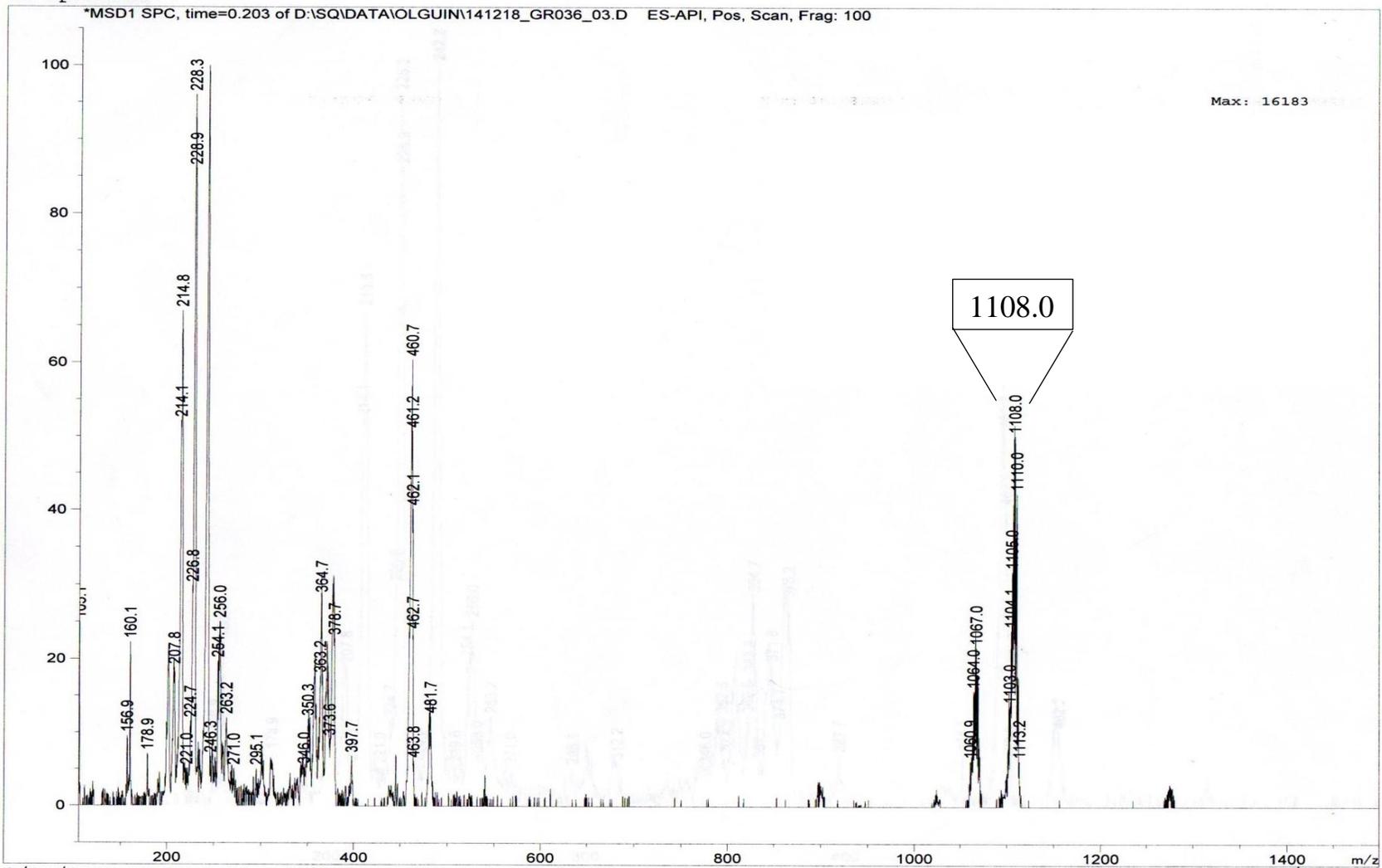


Anexo 6. Espectro de masas de (3-metilimidazol)metil-1-tetrahidropirano-1,2-pirazol (**L**²)



Anexo 7. Espectro de masas de (3-metilimidazol)metil-1,2-pirazol (L^3)

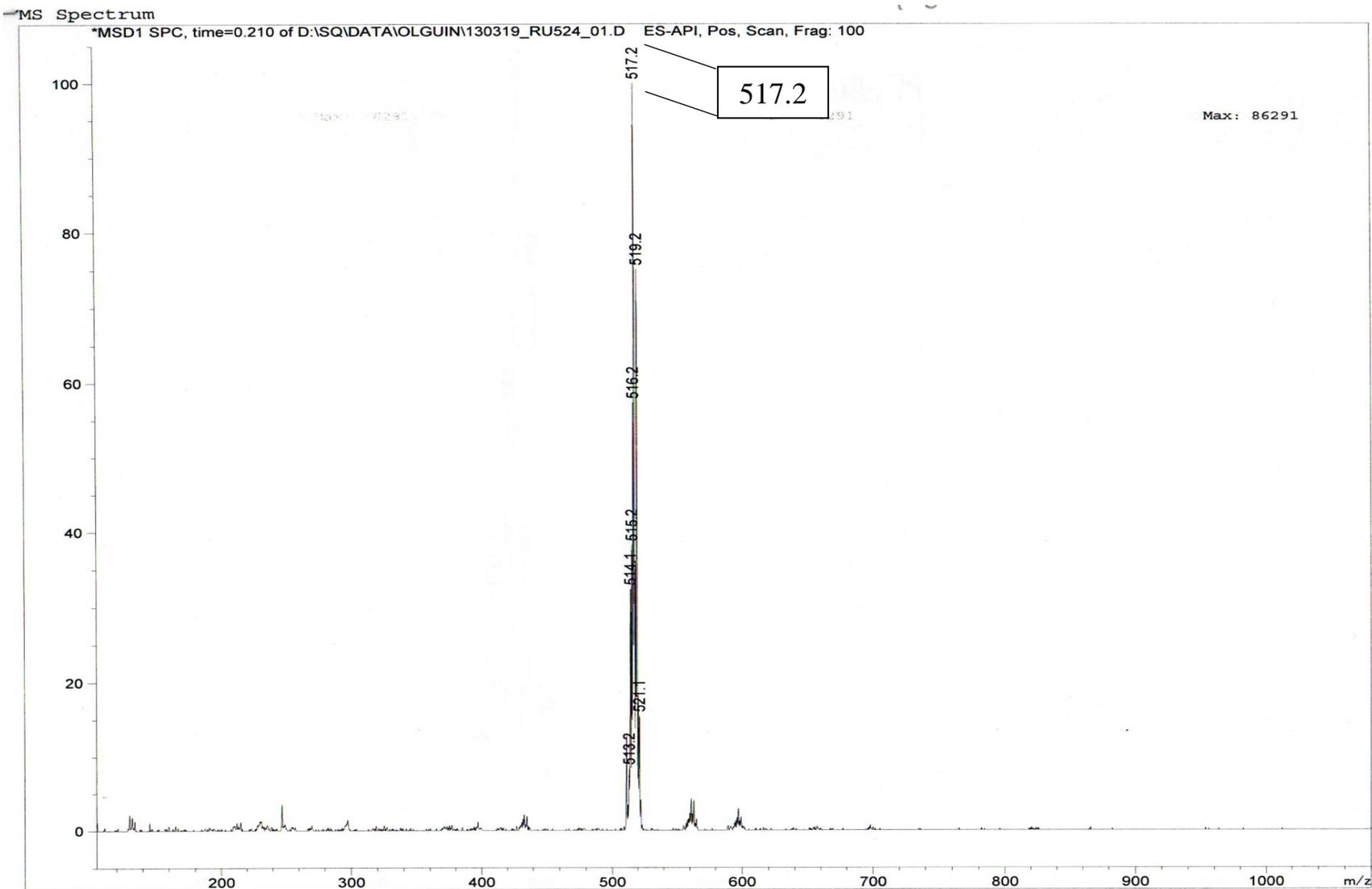
MS Spectrum



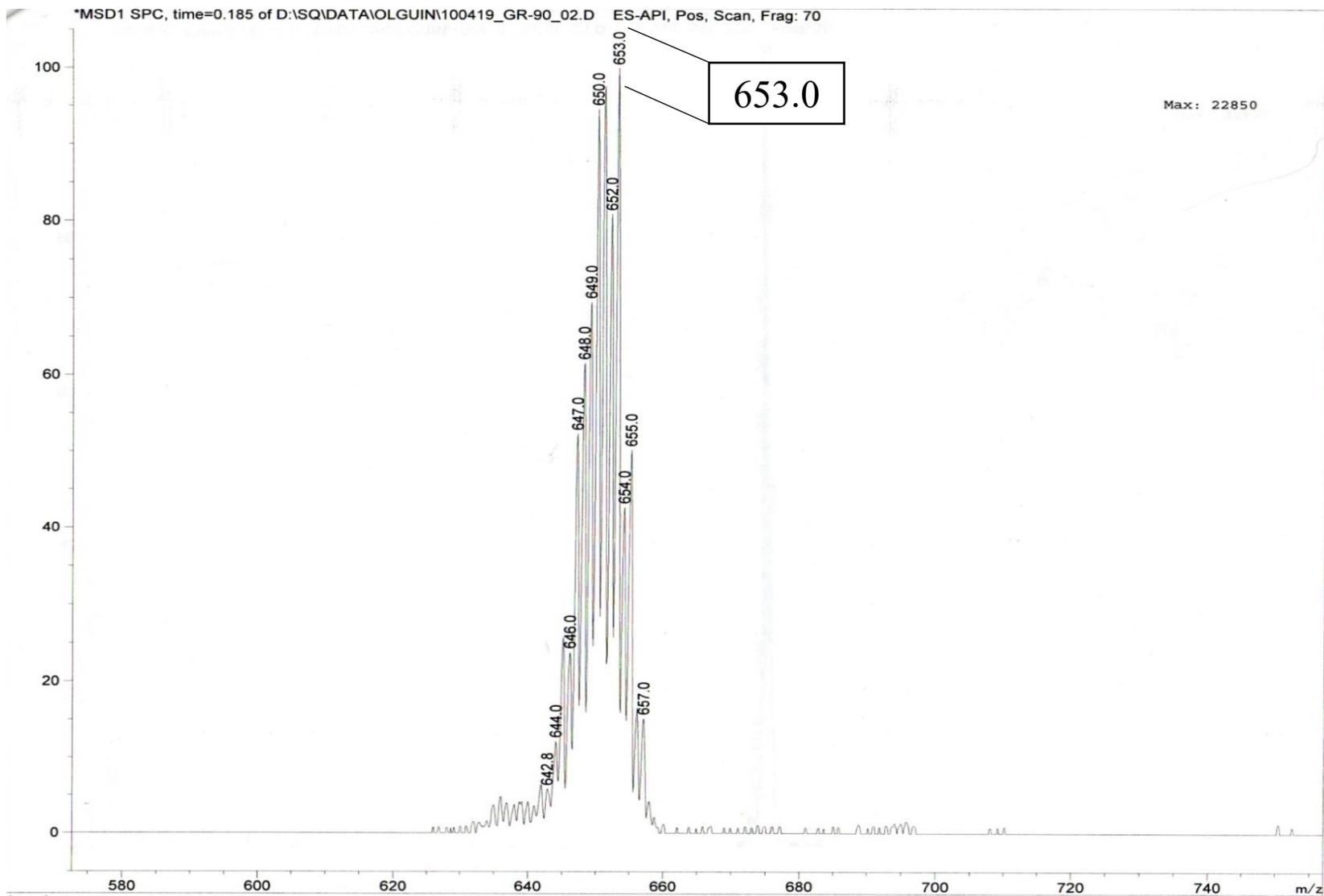
Anexo 8. Espectro de masas de $[\text{Ru}_2(\text{L}^1)(\text{MeCN})_6\text{Cl}](\text{PF}_6)^{\text{C}1}$

C¹	
[Ru₂(L¹)(MeCN)₆Cl](PF₆)₃	
Fórmula molecular	C ₃₂ H ₄₀ Cl F ₁₈ N ₁₄ P ₃ Ru ₂
Temperatura	160(2) K
Peso molecular	1293.28
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a	24.324(2) Å
b	19.846(2) Å
c	22.287(2) Å
α	90°
β	117.148(3)°
γ	90°
Volumen (Å ³)	9573.6(17)
Z	8
Densidad (g/cm ³)	1.795
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.901
F(000)	5136
Tamaño del cristal	0.379 x 0.171 x 0.064 mm ³
Intervalo de 2θ	4.516° - 54.35°
Intervalos de los índices	-31 ≤ h ≤ 31, -25 ≤ k ≤ 25, -28 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas	286821
Reflexiones independientes	21226 [R(int) = 0.0695]
Índice R final [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.1150
Índice R (todos los datos)	R ₁ = 0.0646, wR ₂ = 0.1268
GOF en F ²	1.030
Máxima diferencia entre picos	1.330 and -0.927 e.Å ⁻³

Anexo 9. Datos cristalográficos de [Ru₂(L¹)(MeCN)₆Cl](PF₆)₃ (C¹)



Anexo 10. Espectro de masas de $[(p\text{-cimeno})(\text{THP})\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{Cl})]\text{PF}_6$



Anexo 11. Espectro de masas de [(p-cimeno)RuAg(L³)(MeCN)₂Cl](PF₆)₂ (C³)