

Curso 2010/11  
**CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/4**  
I.S.B.N.: 978-84-15287-21-6

**BEATRIZ GONZÁLEZ DEL CASTILLO**

**Complejos de rutenio solubles en agua  
con metil adamantano fosfina:  
estudio de sus propiedades catalíticas**

**Directores**

**PABLO ANTONIO LORENZO LUIS  
ANTONIO MANUEL ROMEROSA NIEVAS**



**SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS**  
**Serie Tesis Doctorales**

Este trabajo de Tesis es una realidad gracias a la financiación de la *Consejería de Educación, Cultura y Deportes: Dirección General de Universidades e Investigación del Gobierno de Canarias*, por la concesión de una beca de postgrado (Modalidad B), cofinanciada con el Fondo Social Europeo y publicada en el BOC N° 026, Martes 7 de Febrero de 2006 - 168. La investigación ha sido financiada por los proyectos: CTQ2006-06552/BQU (*Ministerio de Educación y Ciencia*) y FQM-03092 (*Junta de Andalucía*).

## AGRADECIMIENTOS

Han sido muchas las personas que de una forma u otra me han ayudado en la realización de esta tesis doctoral. Quiero agradecerles sinceramente su apoyo y colaboración.

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Pablo A. Lorenzo Luis, por ser director de mi tesis y haberme dado la oportunidad de entrar a formar parte de su grupo de investigación. También, agradecer su apoyo y la paciencia que ha tenido conmigo durante todo este tiempo de intenso trabajo, además de, su gran preocupación y disposición a la hora de disponer de todos los medios necesarios para la realización de esta tesis. Finalmente, agradecer la confianza que ha depositado en mí, así como, sus palabras de ánimo y sabios consejos que me han ayudado, día a día, a tener más confianza en mí misma y seguir trabajando hasta el final.

En segundo lugar, agradecer al Dr. Antonio Romerosa Nievas (UAL), como co-director de mi tesis, que me ha aportado sus conocimientos dentro de esta rama de la química y quien, junto con mi director, ha contribuido a que esta tesis tenga coherencia y solidez.

Es para mí una gran satisfacción agradecer al Dr. Pedro Gili Trujillo, la disposición incondicional que ha tenido conmigo, así como, sus consejos y sus charlas enriquecedoras sobre sus experiencias de su trayectoria profesional, con las cuales me ha transmitido su "pasión" por la investigación. Además, agradecerle su ayuda en la realización de los cálculos teóricos realizados en esta tesis; sin él no hubiera sido posible hacerlos.

Quiero agradecer también a los Drs. Ferenc Joó y Ágnes Kathó, del Departamento de Química-Física de la Universidad de Debrecen (Hungría), por su contribución en todo el estudio catalítico recogido en esta tesis. Agradecerles enormemente su humildad, amabilidad, paciencia y disposición hacia mí, durante todo este tiempo pero, en especial, durante mi estancia en Hungría, quienes me hicieron sentir, a pesar de la distancia, como en casa.

Asimismo agradezco al profesor Dr. Josef Havel del Departamento de Química y Física Electrónica, Facultad de Ciencias, Univ. de Masaryk, (República Checa) y a la Dra. Eladia M<sup>a</sup> Peña Méndez del Departamento de Química Analítica (ULL), por su aportación a este trabajo en el estudio en disolución de uno de los complejos y por las incontables horas que emplearon en la realización del mismo. A su vez, quisiera agradecer también al Dr. José Elías Conde González, también del Departamento de Química Analítica (ULL) por la gran ayuda prestada en el empleo del cromatógrafo de gas. En particular, mil gracias a los dos, Eladia y José Elías, por los momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio que fueron enormemente gratificantes para mí. Siempre seremos el "Trío Maravilla".

A la Dra. Concepción González Suárez, del Instituto de Productos Naturales y Agrobiología del CSIC por su gran ayuda y disponibilidad a la hora de resolver dudas o problemas con la Resonancia Magnética Nuclear.

De igual forma, quiero mencionar al personal técnico de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación que han hecho posible la caracterización de los catalizadores empleados en este trabajo.

Al grupo de investigación de la UAL, en especial, a Inés y Manuel por su apoyo, en todo momento, no sólo a nivel profesional sino también a nivel personal.

Gracias, Manu, por tu amistad y por las largas charlas de química que hemos tenido a lo largo de estos años. He aprendido muchísimas cosas contigo y siempre estaré ahí.

Quiero mostrar mi agradecimiento a mi compañero de investigación, Adrián Mena, así como, al resto de compañeros y amigos del Departamento de Química Inorgánica (Malika, Stas, Juan Carlos, David, Diego,...). De manera muy especial, quisiera agradecer a D. Luis Hernández, quien siempre, con una buena sonrisa, me ha resuelto muchísimos problemas en el laboratorio, así como, a D<sup>a</sup>. Asunción Herrera por la ayuda administrativa prestada y a D<sup>a</sup>. Laura Soriano, por tantas y tantas horas de charlas entre un experimento y otro y siempre dándome los consejos que necesitaba escuchar.

Quiero dar una mención especial a mi gran amiga M<sup>a</sup> Carmen Goya, del Departamento de Química-Física, con quien he aprendido lo que es realmente una amistad sincera y verdadera. Mari, gracias por todo lo compartido estos años y cuenta conmigo siempre. Además, agradecer a las chicas de Ingeniería, especialmente a Laura y Raquel, por los momentos de café que pasamos juntas, por el apoyo siempre recibido y por las entretenidas conversaciones que nos permitían desconectar, por un momento, de la rutina diaria.

Quiero agradecer de manera muy especial a Pedro, quien a pesar de todo, ha sido y es, parte esencial de mi vida.

No quiero terminar sin agradecer el cariño recibido por mi familia. Gracias por sufrir a lo largo de todos estos años mis cambios de humor y largas horas de ausencia, por creer en mis posibilidades y por animarme a seguir adelante en todo momento. Por todo ello, GRACIAS.

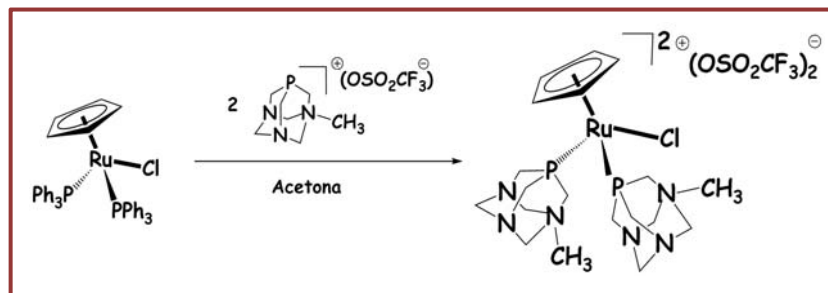
**A MIS PADRES**

---

# *Resumen*

---

Esta Memoria consta de tres bloques diferenciados. En el primero de ellos, se describen las reacciones de síntesis y la caracterización estructural de diversos complejos de Ru(II) con metil-adamantano-fosfina (mPTA) a partir del precursor  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ , obteniéndose el complejo  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ .



Durante el transcurso de la síntesis, se observa la influencia del disolvente sobre el proceso de intercambio de ligando ( $\text{PPh}_3 \rightarrow \text{mPTA}$ ). Dependiendo no sólo de la proporción estequiométrica entre reactivos, sino también de la concentración de los mismos, es posible obtener el complejo  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  o bien el  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ . Por ello, se realiza un estudio teórico sobre la influencia del disolvente en dicho proceso. Por otro lado, se obtienen también los complejos  $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  y  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Dentro del segundo bloque, se han realizado estudios con objeto de conocer el comportamiento de los complejos obtenidos en fase acuosa. Dichos estudios mostraron que sólo el complejo  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  sufre una interacción significativa con agua.



Resultado de ello, fue la obtención de dos nuevos complejos acuo-solubles  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  y  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ . La falta de datos de RX-monocristal, se ha sustituido por un completo estudio de caracterización, empleando espectroscopia de RMN (*en disolución*) y análisis térmico e  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  (*en estado sólido*).

Finalmente, dentro del tercer bloque, se ha hecho un estudio de los complejos de Ru(II):  $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{X}')$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-; \text{H}_2\text{O}; \text{X}' = ^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) como precursores catalíticos en reacciones de *isomerización redox de alcoholes alílicos*.



En concreto, dichos complejos se han empleado como catalizadores sobre el sustrato, oct-1-en-3-ol y, posteriormente, sobre hept-1-en-3-ol, hex-1-en-3-ol, pent-1-en-3-ol, but-1-en-3-ol, 2-metilprop-2-en-1-ol, prop-2-en-1-ol. La selectividad de la reacción muestra una mayor eficacia del acuo-complejo frente al de cloro.

El trabajo que aparece en esta Memoria ha sido publicado en los artículos que se citan a continuación:



Behaviour of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  in water vs. the pH: Synthesis and characterisation of  $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$ ,  $X = (\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O}, \text{DMSO}-\kappa\text{S}, n = 3; \text{OH}-\kappa\text{O}, n = 2)$  (mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane): **2009**, *694*, 2029-2036

*B. González, P. Lorenzo-Luis, P. Gili, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz*



Theoretical aspects on water soluble  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$ ,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)]^+$  and  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane; mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) **2009**, *894*, 59-63

*B. González, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, P. Gili*



Mass spectrometry and UV-Vis spectrophotometry of ruthenium(II)  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex in solution **2009**, *23*, 3831-3836

*E. M<sup>a</sup>. Peña-Méndez, B. González, P. Lorenzo, A. Romerosa and J. Havel*



Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  and  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ . Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate **2010**, *326*, 15-20. *Editor's Choice paper*

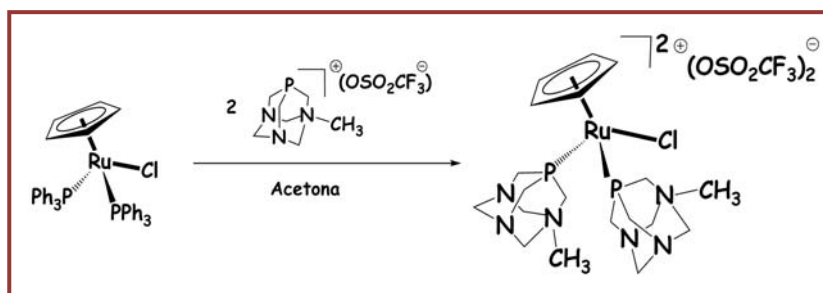
*B. González, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, E.Papp, M. Fekete, K. Csépké, K. Osz, A. Kathó, F. Joó, A. Romerosa*

---

# *Summary*

---

This report consists of three parts. The first deals with the synthesis and structural characterization of various complexes of Ru (II) with methylphosphaadamantane (mPTA) obtained from the precursor  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  and yielding the complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ .

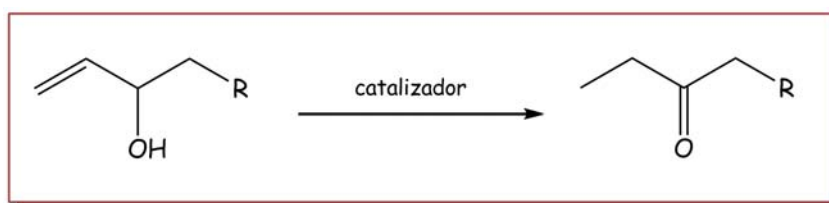


During the course of the synthesis, we observed the influence of solvent on the process of ligand exchange ( $\text{PPh}_3 \rightarrow \text{mPTA}$ ). Depending not only on the stoichiometric ratio between reagents but also on their concentration, it was possible to obtain the complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  or the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ . Therefore, it was performed a theoretical study of the influence of the solvent on this synthesis. Moreover, the complex  $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  y  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$  are obtained.

The second deals with the behavior of the obtained complexes in aqueous phase. It was found that only the complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  underwent significant interaction with water.

As a result of this study two new water-soluble complexes, i.e.  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  and  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  were obtained. Due to the lack of single-crystal X-ray data a complete structural characterization of the complexes has been done by means of NMR spectroscopy (in solution) and thermal analysis and  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  (solid state).

Finally, the three deals with the study of the complexes of Ru (II):  $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{X}')$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X}' = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) as catalytic precursors redox isomerization of allyl alcohols.



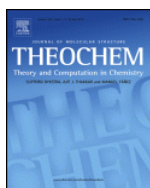
In particular, such complexes have been used as catalysts for the substrates oct-1-en-3-ol, and later on hept-1-en-3-ol, hex-1-en-3-ol, pent-1-en-3-ol, but-1-en-3-ol, 2-metilprop-2-en-1-ol, prop-2-en-1-ol. The selectivity of the reaction shows better efficiency of the aqua-complex compared to that of the chlorine one.

The results of this work have been published in the following papers:



Behaviour of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  in water vs. the pH: Synthesis and characterisation of  $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$ ,  $X = (\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O}, \text{DMSO}-\kappa\text{S}, n = 3; \text{OH}-\kappa\text{O}, n = 2)$  (mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane): **2009**, 694, 2029-2036

*B. González, P. Lorenzo-Luis, P. Gili, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz*



Theoretical aspects on water soluble  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$ ,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)]^+$  and  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane; mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) **2009**, 894, 59-63

*B. González, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, P. Gili*



Mass spectrometry and UV-VIS spectrophotometry of ruthenium(II)  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex in solution **2009**, 23, 3831-3836

*E. M<sup>a</sup>. Peña-Méndez, B. González, P. Lorenzo, A. Romerosa and J. Havel*



Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  and  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ . Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate **2010**, 326, 15-20. *Editor's Choice paper*

*B. González, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, E. Papp, M. Fekete, K. Csépké, K. Osz, A. Kathó, F. Joó, A. Romerosa*

---

# *Abreviaturas*

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

AgOTf	Triflato de plata
CHCA	Ácido $\alpha$ -ciano-4-hidrocínámico
CH <sub>3</sub> OTf	Triflato de metilo
CH <sub>2</sub> O	Formaldehído Metanal
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
CG	Cromatografía de gases
Cp	Ciclopentadieno
DCPD	Triciclo[5.2.1.0]deca-3,8-dieno
DFT	Teoría de la Densidad Funcional
DHB	Ácido 2,5-dihidrobenczoico
DHN	Decahidronaftaleno 1,3-diciclopentadieno
DMSO	Dimetilsulfóxido
FA	Factor de Análisis
HMTA	Hexametilentetraamina
IR	Infrarrojo
LDI-TOF	Laser desorption/ionization time of flight
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight
mg	Miligramo
MHz	Mega hertzio
ml	Mililitro, 10 <sup>-3</sup> L
mmol	Milimol, 10 <sup>-3</sup> mol
mPTA	N-metil-1,3,5-triaza-7- fosfatriciclo[3.3.1.1]decano N-metil-1,3,5-triaza-7- fosfaadamantano
NBO	Natural Bond orbital
PCM	Modelo Continuo Polarizable
Ph	Fenilo



PI	Punto isobéptico
PTA	1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete
sa	Singlete ancho
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
t	Triplete
q	Quintuplete
m	Multiplete
$\delta$	Desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento
ppm	Partes por millón
SCF	Self-consistent field
SPE	Self-point-energy
TFA	Ácido trifluoroacético
THMPC	Cloruro de tetrakis(hidroximetil)fosfonio
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover number
$\mu\text{L}$	Microlitro, $10^{-6}$ L
UV-Vis	Ultravioleta-visible

---

# *Indice*

---

## INTRODUCCIÓN

---

1.1. QUÍMICA VERDE	3
1.2. EL AGUA: DISOLVENTE y LIGANDO	7
1.3. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA EN AGUA	11
1.4. QUÍMICA DEL RUTENIO	15
1.5. LIGANDOS DE TIPO FOSFINA	16
1.6. CATÁLISIS EN FASE ACUOSA	20
1.6.1.- Uso de catalizadores	21
1.6.1.1.- <i>Complejos organometálicos solubles en agua como                                   precursores catalíticos</i>	23
1.6.2.- Aspectos básicos de la catálisis bifásica	25
1.6.3.- Isomerización de alcoholes alílicos	28
1.7. OBJETIVOS	36

## EXPERIMENTAL

---

2.1. REACTIVOS Y MÉTODOS	41
2.2. INSTRUMENTACIÓN	41
2.3. SÍNTESIS DE LIGANDOS	44
2.3.1.- Síntesis de Ciclopentadieno (1)	44
2.3.2.- Síntesis de PTA (2)	44
2.3.3.- Síntesis de mPTA(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) (3)	47

2.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS	51
2.4.1.- Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>4</b> )	51
2.4.2.- Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$ ( <b>5</b> )	53
2.4.3.- Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ ( <b>6</b> )	55
2.4.4.- Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> )	58
2.4.5.- Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$ ( <b>8</b> )	64
2.4.6.- Síntesis de $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> )	67
2.4.7.- Síntesis de $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ ( <b>10</b> )	73
2.4.8.- Síntesis de $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>11</b> )	77
2.5. REACTIVIDAD	81
2.5.1.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>4</b> ) con $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ ( <b>3</b> ) en función del volumen de acetona	81
2.5.2.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ ( <b>6</b> ) con $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ ( <b>3</b> )	82
2.5.3.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) con $\text{H}_{2(g)}$ y $\text{CO}_{(g)}$	83
2.5.4.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) con $\text{AgOTf}$ .	84
2.5.5.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) con exceso de $\text{AgOTf}$	86
2.5.6.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) con $\text{NaOH}$	87
2.5.7.- Reacción de $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ ( <b>10</b> ) en agua con $\text{NaCl}$ a $25^\circ\text{C}$ y $80^\circ\text{C}$ .	90
2.5.8.- Reacción de $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ ( <b>11</b> ) con $\text{NaCl}$ a $25^\circ\text{C}$ .	90
2.6. COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ), $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ ( <b>10</b> ) EN AGUA A $25$ y $80^\circ\text{C}$ .	92

2.7. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ ( <b>10</b> ) EN BUFFER FOSFATO 0.1 M a pH 4.75 (25 y 80°C)	93
2.8. ESTUDIO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis	96
2.9. ESTUDIO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS LDI-TOF y MALDI-TOF	98
2.10. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ ( <b>10</b> )	100
2.10.1.- Isomerización de alcoholes alílicos mediada por <b>7</b>	100
2.10.2.- Isomerización de alcoholes alílicos mediada por <b>10</b>	105
2.11. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS COMPLEJOS $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> )	109
2.12. ESTUDIO COMPUTACIONAL	111

## CARACTERIZACIÓN

3.1. $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> )	117
3.2. $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$ ( <b>8</b> )	119
3.3. $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> )	121
3.4. $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ ( <b>10</b> )	123
3.5. $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ ( <b>11</b> )	126
3.6. DIFRACCIÓN DE RX DE LOS COMPLEJOS $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> )	128

3.6.1.- Estructura cristalina de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (7)	128
3.6.2.- Estructura cristalina de $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	130

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO TEÓRICO DE LOS COMPLEJOS $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{X}')$ ( $\text{X}=\text{Cl}$ , $\text{DMSO}$ ; $\text{X}'=\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , $\text{BF}_4$ ).

4.1.1.- Síntesis y caracterización de los ligandos PTA (2) y $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (3)	135
4.1.2.- Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (7)	138
4.1.3.- Estudio Teórico	143
4.1.4.- Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$ (8) y $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	150
4.1.5.- Estudio por difracción de Rayos-X en monocristal de los complejos $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (7) y $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	152

### 4.2. COMPORTAMIENTO EN DISOLUCIÓN ACUOSA

4.2.1.- Comportamiento de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (7) y $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) en disolución acuosa	156
--	-----

4.2.2.- Comportamiento de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) en disolución acuosa: Síntesis y caracterización de nuevos complejos acuo-solubles: $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ ( <b>10</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ ( <b>11</b> )	157
4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	
4.3.1.- Isomerización de alcoholes alílicos catalizada por $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ( <b>7</b> ) y $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ ( <b>10</b> )	176
CONCLUSIONES	195
CONCLUSIONS	201
BIBLIOGRAFÍA	207
ANEXOS	
<hr/>	
A.I.- BEHAVIOUR OF $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ IN WATER VS. THE pH: SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$ , $\text{X}=(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O}, \text{DMSO}-\kappa\text{S}, n=3; \text{OH}^--\kappa\text{O}, n=2)$ (mPTA= N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)	
A.II.- THEORETICAL ASPECTS ON WATER SOLUBLE $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ , $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ , $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$ , $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)]^+$ AND $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$ (PTA=1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane; mPTA= N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)	
A.III.- MASS SPECTROMETRY AND UV-Vis SPECTROPHOTOMETRY OF RUTHENIUM (II) $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ COMPLEX IN SOLUTION	
A.IV.- CATALYSIS OF REDOX ISOMERIZATION OF ALLYLIC ALCOHOLS BY $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ AND $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ . UNUSUAL INFLUENCE OF THE pH AND INTERACTION OF PHOSPHATE WITH CATALYST ON THE REACTION RATE	

A.V.- DATOS CRISTALOGRAFICOS

A.VI.- RESULTADOS TEÓRICOS



---

# *Introducción*

---

### **1.1. QUÍMICA VERDE**

El papel de la química en el desarrollo de nuestra sociedad moderna ha sido clave, dado el enorme suministro de productos destinados a la mejora, en general, de nuestra calidad de vida: desde la manufactura de fármacos para el tratamiento de enfermedades hasta la producción de compuestos fitosanitarios para la protección de cultivos y mejora del rendimiento de las cosechas, pasando por la elaboración de productos para la higiene (jabones, detergentes, desinfectantes, colonias, dentífricos,...) o productos específicos como adhesivos, catalizadores, aditivos en alimentos, plásticos,....

Este importante papel de la química, propiciando la transformación de materias primas en sustancias con gran valor añadido, ha contribuido al avance de nuestra sociedad. Sin embargo, en la actualidad se tiene la idea de que la industria química, es "*sucid*" y "*poco respetuosd*" con el medio ambiente. Este hecho, lleva consigo una percepción negativa, de buena parte de la población, no tanto de la química sino de la industria responsable de la producción de los compuestos químicos. Estos problemas ambientales ocasionados por la dispersión en el medio ambiente de los contaminantes generados por la industria en general, y la química en particular, son suficientemente importantes como para intentar la búsqueda de soluciones que traten de minimizar los residuos inherentes a todo proceso de transformación y su posible impacto medioambiental.

A comienzos de la década de los años 90 del siglo pasado apareció, entre los químicos, la corriente de introducir aspectos ambientales en el diseño de los procesos químicos utilizando conocimientos científicos, de forma económicamente provechosa. Esta rama de la química, denominada *Química Verde*, tiene como objetivo *el diseño de compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medioambiente, haciendo un uso sostenible de los recursos*.<sup>1,2</sup>

Los retos de la Química Verde se centran en cuatro puntos importantes: recursos, residuos, reactivos y reacciones.

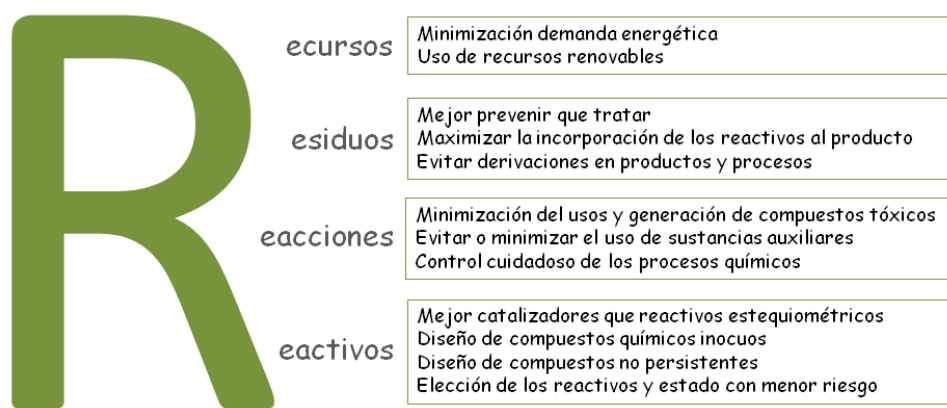
1.- **Recursos.** Utilización de recursos materiales y energéticos obtenidos de fuentes renovables para la obtención de los productos químicos básicos. Uso eficiente de la energía, a través de un diseño apropiado de las condiciones de reacción. Desmaterialización, a través del uso de materiales nanométricos y técnicas que minimicen el uso de materiales, con el objetivo de conseguir la función demandada por un determinado material, intentando reducir la cantidad de recursos materiales.

2.- **Residuos.** Maximización de la eficiencia molecular durante las transformaciones, evitando al máximo la obtención de subproductos y residuos que incrementen el coste ambiental y económico del proceso.

3.- **Reactivos.** Disminución del uso de reactivos, a través de catalizadores duraderos. Diseño de compuestos químicos inocuos, mediante manipulación de la estructura molecular y el conocimiento de su mecanismo de acción toxicológica.

4.- **Reacciones.** Reducción del uso de disolventes por medio de sistemas reactivos sin disolventes o del uso de disolventes alternativos a los tradicionales, más fácilmente reciclables o de un menor impacto ambiental, como por ejemplo, el uso de fluidos supercríticos o líquidos iónicos. Reducción de la accidentabilidad durante el procesado, por medio de una cuidada selección de tipologías de reacciones y estados físicos con un menor grado de riesgo. Aplicación de técnicas analíticas *in situ*, con el fin de llevar a cabo un control de las condiciones de reacción a tiempo real.

Estos cuatro puntos están incluidos en los denominados *12 principios de la química verde*.<sup>3</sup> Estos principios, son una guía que ha de ayudar en el diseño de procesos y productos ambientalmente benignos, además de, ser el referente a diversos aspectos del procesado químico, e inciden tanto en el uso de recursos como en la generación de residuos y en las condiciones del proceso: la reacción química y los reactivos (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Cuatros aspectos del proceso químico en los que inciden los 12 principios de la química verde: recurso, residuos, reactivos y reacciones.

Aparte de reactivos y productos que intervienen en la reacción química y en el proceso global, previamente a la obtención del compuesto químico deseado, suelen intervenir otras sustancias auxiliares, que al final, no forman parte integral del producto obtenido, pero que son necesarias para el desarrollo efectivo de la reacción y la obtención del compuesto final en buenas condiciones. Habitualmente, la utilización de sustancias auxiliares corresponde a la separación y purificación del compuesto final. Estas técnicas incluyen cambios de fase y de solubilidad, extracciones, etc. en las que muchas veces se usan sustancias específicas en grandes cantidades para separar el producto final de otros subproductos, impurezas u otras sustancias producidas en la reacción, lo cual, requiere un gran consumo de energía para llevar a cabo dichos procesos.

Normalmente las sustancias auxiliares de todo proceso químico forman parte de los residuos que produce, lo cual tiene como consecuencia que sea necesario un sobre coste adicional de recursos materiales, energéticos, entre otros, para su tratamiento. Los disolventes resultan ser las sustancias auxiliares más utilizadas.

Es por ello que la problemática ambiental más relevante reside en el uso de disolventes orgánicos, que se utilizan como medio de reacción en numerosos procesos químicos, con el fin tanto de mantener la homogeneidad en la mezcla reactiva como para establecer condiciones adecuadas de fluidez y conducción térmica; así como, en procesos de extracción, recristalización, etc. Así, el impacto ambiental derivado del uso de disolventes orgánicos es suficientemente importante como para buscar alternativas. La alternativa clásica a los disolventes orgánicos es el uso de sistemas acuosos. En este contexto, la Química Orgánica en medios acuosos ha experimentado un rápido desarrollo durante la última década,<sup>4</sup> generando nuevas metodologías sintéticas, eficientes y selectivas que constituyen ya una alternativa competitiva de gran potencialidad en numerosos procesos convencionales. La sustitución de los disolventes hidrocarbonados por agua, resulta de especial relevancia en el impulso de una química menos contaminante.<sup>5</sup>

## ***1.2. EL AGUA: DISOLVENTE Y LIGANDO***

El agua, H<sub>2</sub>O, es considerada "el disolvente universal", además de ser un recurso renovable, inocuo, barato, no inflamable.<sup>6</sup>

Es el compuesto más importante y útil conocido por el hombre, entre otras cosas, porque forma parte esencial de los diferentes procesos bioquímicos y de él mismo.

Químicamente es una molécula compleja pero con una fórmula sencilla (Figura 1.2). Utilizando la Teoría del octeto (Lewis) y el modelo VSPER (Gillespie), podemos observar las siguientes propiedades:

- ✓ El átomo de oxígeno posee un octeto estable de electrones de valencia. Estos 8 electrones se encuentran agrupados en 4 pares. Dos pares se encuentran compartidos con dos átomos de hidrógeno, mientras que los otros dos pares son no compartidos. Por igualdad de carga, dichos pares se repelen de forma que bajo un modelo esférico, éstos se situarán en los extremos polares, formando *un dipolo*. Por ello, el agua es capaz de "solvatar" a cationes (el extremo negativo de la molécula se orienta hacia el catión) y aniones (*viceversa*) de un compuesto iónico disuelto en ella (energía de hidratación).
- ✓ Se observa que dos líneas, que pasan a través del centro de los tres átomos, lo hacen a un ángulo superior a  $100^\circ$  ( $\sim 105^\circ$ , hibridación  $sp^3$ ), lo que hace que la molécula sea *arqueada*.
- ✓ Si giramos la molécula respecto a un eje vertical, se ve que un átomo de hidrógeno está justamente detrás del otro, mientras que los dos pares libres del oxígeno se aprecian perfectamente. De esta forma, se explica el cómo una molécula de agua es capaz de enlazarse con otra mediante una interacción por puente de hidrógeno, formando interacciones en *zig-zag*.

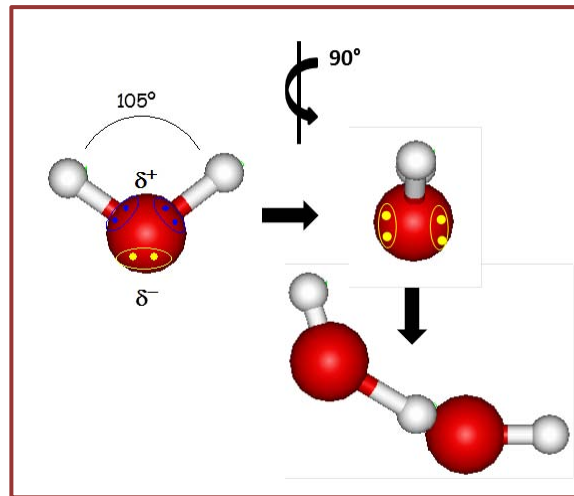


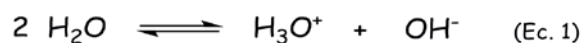
Figura 1.2. Estructura molecular del agua.

La existencia de algunas propiedades importantes en la molécula de agua, y que son función de su estructura molecular, le confiere su naturaleza especial.<sup>7,8</sup> Entre ellas, se puede decir que:

- ✓ Favorece reacciones iónicas debido a su alta constante dieléctrica ( $\epsilon_{25^\circ} = 78.5$ ) y la capacidad para solvatar, tanto cationes como aniones,
- ✓ Es el disolvente ideal para reacciones radicalarias, puesto que, los enlaces fuertes O-H ( $\Delta H = 436$  KJ/mol) no son fácilmente atacados,
- ✓ Presenta una variación en la entalpía, particularmente, durante el cambio de sólido-líquido ( $\Delta H_{\text{fusión}} = 6.003$  KJ/mol) y de líquido-gas ( $\Delta H_{\text{vap}} = 40.656$  KJ/mol), que están asociados con la formación o ruptura de puentes de hidrógeno,



- ✓ Alta capacidad calorífica,
- ✓ Fuerte presión dependiente de la viscosidad,
- ✓ Alta densidad energética cohesiva (c.e.d= 2.303 KJ/cm<sup>3</sup>),
- ✓ Alta capacidad de disociación. De acuerdo con la teoría de Brönsted de ácidos y bases, el agua podría actuar como ambos, un ácido o una base. Según, la teoría de Lewis, el agua actúa como una base de Lewis. Es posible para el agua, donar su par libre de electrones a varios ácidos de Lewis para formar un par ácido-base de Lewis (Ecuación 1).



- ✓ A temperaturas superiores a 200°C, el agua líquida (a presiones moderadamente elevadas) adquiere propiedades típicas de un disolvente orgánico, debido a la disminución de la extensión de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua, pero manteniendo las características propias del agua, como son sus propiedades ácido-base.

Su papel como ligando, se ve reflejado en su alta capacidad para coordinarse con metales de transición. Los dos pares de electrones libres le confieren al átomo de oxígeno un carácter "duro" que permite "seleccionar", en principio, al metal de transición dependiendo de su carácter duro-blando.<sup>9</sup>

Se trata, por tanto, de un buen ligando  $\sigma$  dador con una insignificante tendencia hacia la retrodonación  $\pi$ .

Aunque ha sido un instrumento en la vida diaria, el desarrollo de la química orgánica, especialmente, la química organometálica ha evitado utilizar el agua como disolvente. De ahí, que el uso del agua, como medio para reacciones orgánicas, sea uno de los retos, más recientes, para la química.

### ***1.3. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA EN AGUA***

La Química Organometálica acuosa es relativamente poco conocida debido, a que los compuestos organometálicos suelen reaccionar rápidamente con el agua dando lugar a la rotura de los enlaces metal-carbono en los mismos. A esa reactividad con el agua, hay que sumar la baja o nula solubilidad de los complejos organometálicos en agua. No obstante, mediante la adecuada selección del metal y de los ligandos, es posible obtener compuestos organometálicos tanto solubles como estables en agua. Por ello, en los últimos años, a la química organometálica en agua se le está prestando cada vez más atención, particularmente con el agua, como fase polar en sistemas multifase.<sup>10</sup>

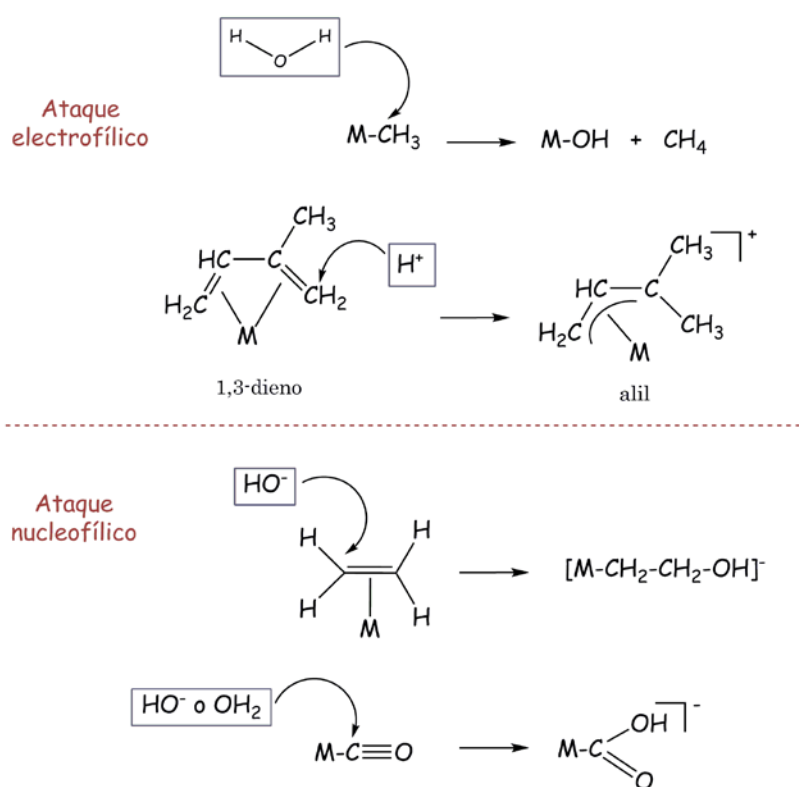
Estos factores (la falta de solubilidad en agua de los compuestos orgánicos, junto con la sensibilidad en agua de algunos reactivos o intermedios de reacción) ayudaron a que los químicos dejaran de pensar en el agua como un disolvente útil para la síntesis de moléculas orgánicas.

Aunque desde 1973,<sup>11</sup> se están llevando a cabo numerosos esfuerzos orientados hacia el desarrollo de las reacciones catalíticas en disoluciones acuosas, en mezclas bifásicas agua-disolventes orgánicos, su uso fue de nuevo utilizado en 1980, cuando Breslow<sup>12a</sup> y Kuntz<sup>12b</sup> descubrieron el efecto positivo del agua sobre las velocidades y selectividades de las reacciones de Diels-Alder en síntesis acuosa (concretamente, se mejoró la reacción de ciclo-adición del ciclopentadieno con metil vinyl cetona en agua en un factor de 700, mayor que si se usaba isooctano). A partir de la publicación de dichos resultados, se ha generado un gran interés en el uso del agua como disolvente, no sólo para mejorar la velocidad de reacción y obtener nuevas selectividades, sino para llevar a cabo reacciones orgánicas que, de otro modo, serían prácticamente imposibles de realizar.

Aparte de la reacción de Diels-Alder, otros ejemplos, pueden ser: (i) reordenamientos-Claisen;<sup>13</sup> (ii) reacciones aldólicas;<sup>14</sup> (iii) reacciones de alilación;<sup>15</sup> (iv) reacciones de oxidación;<sup>16</sup> (v) hidrogenación<sup>17</sup> de alquenos, entre otras. Estos tipos de reacciones han sido útiles para el químico sintético, durante muchas décadas y, de hecho, aún lo son. Su utilidad refleja el gran esfuerzo que se ha dedicado al descubrimiento de métodos que permiten llevar a cabo reacciones de manera catalítica y estereoselectivamente.

Ahora bien, la reactividad de los compuestos organometálicos con agua<sup>18</sup> se debe no sólo al carácter electrofílico del agua ( $H^+$ ) sino también, a su capacidad para actuar como nucleófilo ( $OH^-$ ) adicionándose a ligandos hidrocarbonados insaturados.

Los derivados organometálicos que contienen los enlaces  $M^{\delta+}-R^{\delta-}$  más polares experimentan fácilmente, ataques electrofílicos por parte del agua con la correspondiente eliminación del grupo orgánico; mientras que, el agua puede actuar como reactivo nucleófilo en enlaces  $\pi$  metal-carbono tipo olefinas, alquinos que contienen centros electrofílicos (Esquema 1.1).<sup>18b</sup> Existen numerosos complejos organometálicos en bajo estado de oxidación con ligandos hidrocarbonados insaturados que poseen enlaces  $C=C$  y  $C\equiv C$ , incluso  $C=O$ , los cuales, también experimentan adiciones nucleofílicas de agua/ $OH^-$ . Un ejemplo de esta propiedad se observa en el Paladio.



**Esquema 1.1.** Reacciones básicas de compuestos organometálicos en sistemas acuosos.

Comparado con disolventes orgánicos, el agua, como disolvente, ofrece algunas ventajas:

- ✓ En reacciones catalíticas, el reciclaje del catalizador resulta ser un punto a favor del uso del agua como disolvente, ya que al tener el proceso una "*alta eficiencia atómica*", se logra minimizar la presencia de materiales indeseados en disolución que podrían adherirse al catalizador. Sin duda, su recuperación (por filtración, decantación o extracción) y reutilización es más sencilla si se lleva a cabo a través de un proceso de catálisis bifásica.
- ✓ Respecto al producto de la reacción, lo ideal es que sea insoluble o poco soluble en agua para facilitar su recuperación (simplemente por separación de fases, decantación,...).
- ✓ La posibilidad de variar las condiciones del medio (por ejemplo, el pH), permite modular la actividad y selectividad del catalizador.<sup>19</sup>
- ✓ La baja solubilidad de la molécula de oxígeno en agua, puede facilitar el desarrollo de la vida en un entorno anaeróbico, favorece llevar a cabo reacciones catalíticas con catalizadores de metales de transición sensibles al aire.
- ✓ Facilita la eliminación de los tediosos procesos de protección-desprotección para los sustratos que contienen grupos funcionales, lo que contribuye a que el proceso sintético sea más simple, directo y consecuentemente, más eficiente.<sup>20</sup>

#### 1.4. QUÍMICA DEL RUTENIO

La *Química de Coordinación*, casi por definición, trata de ligandos y la influencia que esos ligandos tienen sobre las propiedades químicas de los átomos e iones metálicos. De hecho, es impresionante cómo los ligandos pueden influir drásticamente en las propiedades de un metal dado, *por ejemplo*, la estabilización de diferentes estados de oxidación del metal por modulación de las propiedades de electrófilos y nucleófilos. Sin embargo, después de haber reconocido esto, resulta sorprendente la frecuencia con que ciertas propiedades particulares del elemento metálico en cuestión, persisten a través de cambios drásticos de ligandos.

La química de los complejos de rutenio, con especial atención a sus propiedades de transferencia electrónica, ha despertado un gran interés en las últimas décadas. El rutenio ofrece un amplio rango de estados de oxidación los cuales, son accesibles químicamente y electroquímicamente (desde su estado de oxidación -2 en  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$  a 8 en el  $\text{RuO}_4$ ). Por lo tanto, los complejos de rutenio son "activos en procesos redox" y sus aplicaciones como agentes redox, en diferentes reacciones químicas, resultan ser de gran interés. La estabilidad cinética que presenta en algunos de sus estados de oxidación le ofrecen naturaleza reversible en dichos procesos redox. La relativa facilidad con la que se pueden preparar complejos con diferentes ligandos mediante métodos controlados por etapas, hace que los complejos de rutenio sean metas de estudio, particularmente, atractivos.

Los complejos de rutenio exhiben un gran número de aplicaciones en muchos campos de la química. Así, por ejemplo, los complejos sulfóxidos de rutenio han sido ampliamente estudiados en las dos últimas décadas debido a sus propiedades y utilidades, particularmente, en catálisis<sup>21</sup> y quimioterapia<sup>22</sup>. Se han descrito también, un gran número de nuevas reacciones orgánicas usando catalizadores de rutenio con ligandos soportes tipo carbonilos, fosfinas terciarias, ciclopentadienilos, areno/dienos y carbenos.<sup>23</sup> Esos ligandos permiten la generación de especies insaturadas coordinativamente que facilitan la estabilidad de los intermedios de reacción de los procesos catalíticos.

Los complejos solubles en agua de Ru(II) se están usando cada vez más en síntesis orgánica<sup>24</sup> y, en particular, en la polimerización e isomerización de olefinas. Un ejemplo de ello, lo encontramos en el complejo  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ ,<sup>25</sup> soluble en agua y que, además, se ha empleado como complejo de partida para una serie de compuestos con ligandos tan variados como fosfinas, arenos y olefinas, e incluso, pequeñas moléculas gaseosas,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ .<sup>26</sup>

### **1.5. LIGANDOS DE TIPO FOSFINAS**

Los avances en el estudio y el conocimiento de la relación existente entre la estructura de los ligandos y la posterior actividad que presentan los complejos metálicos formados, ponen de manifiesto lo esencial que resulta hacer un diseño adecuado del ligando. De esta forma, se pueden controlar las características de interés en el complejo, consiguiendo así, aumentar la eficiencia o la selectividad del proceso en estudio.

Concretamente, un correcto diseño del ligando permitiría establecer un buen control tanto estérico como electrónico sobre el complejo, a la vez, que podría añadir una componente de estabilización térmica al complejo sintetizado así como, permitir la solubilidad en agua del complejo.

El solubilizar en agua los centros metálicos se puede lograr, principalmente, de dos formas:

- ✓ Por una coordinación con ligandos hidrofílicos. Esos ligandos van desde las tradicionales fosfinas sulfonadas a aquellas que utilizan como donadores, átomos de nitrógeno capaces de formar puentes de hidrógeno con el entorno acuoso.
- ✓ Por la interacción directa entre las moléculas de agua y el centro metálico dando lugar a un complejo soluble en agua. Además, la adición de restos orgánicos a tales acuo-complejos favorece la labilización de las moléculas de agua coordinadas. De esta forma, se pueden originar fácilmente posibles sitios activos que favorezcan la interacción del sustrato con el metal.

En el primer caso, dicha solubilidad en agua se puede conseguir usando fosfinas sustituidas con grupos polares ( $SO_3^-$ ,  $COO^-$ ,  $NMe^+$ ,  $OH$ , entre otros), ciclopentadienilos,<sup>27</sup> o usando ligandos solubles en agua neutros, tales como, 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA)<sup>28</sup> cuya química de coordinación al metal de transición ha sido desarrollada, principalmente, por Joo, Darensbourg *et al.*<sup>29</sup>



En el caso concreto de las fosfinas, éstas se encuentran dentro del grupo de ligandos más importantes en química organometálica y, en particular, en catálisis. Esto es debido a sus cualidades entre las que destacan: (i) su capacidad dadora de electrones, (ii) su capacidad de estabilizar estados de oxidación bajos del metal, (iii) su capacidad de influenciar en las propiedades, tanto electrónicas como estéricas, de las especies catalíticas.

Ejemplos de fosfinas solubles en agua<sup>30</sup> pueden ser, entre otras, las derivadas sulfonadas de  $\text{PPh}_3$  conocidas como: (i) *TPPMS* mono-sulfonada; (ii) *TPPDS* di-sulfonada y (iii) *TPPTS* tris-sulfonada (Figura 1.3).<sup>31</sup> Por otro lado, dentro de los ligandos aminofosfinas, la fosfina heterocíclica, 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA)<sup>28</sup> (Figura 1.3) ha sido la más utilizada hasta el momento debido a sus interesantes propiedades: (i) alta solubilidad en agua, (ii) estable al aire y (iii) su síntesis sencilla y económica. Además, su capacidad de reacción frente a metales de transición ha permitido obtener una gran variedad de complejos metálicos solubles en agua, los cuales, tienen aplicabilidad en áreas tales como medicina, catálisis, fotoluminiscencia, etc.<sup>32</sup>

En los últimos años, se han encontrado nuevas e interesantes fosfinas acuosolubles, derivadas del PTA, obtenidas a partir de la rotura de sus enlaces C-N o C-P.<sup>33</sup>

Entre ellos, se encuentra el ligando THPA (trihidrazinofosphaadamantane), THPD (tris(1,2-dimethylhidrazino)difosfano), mPTA (N-metil-1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) y sus derivados: dmPTA (N,N<sub>0</sub>-dimetil-1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano), dmoPTA (3,7-dimetil-1,3,5-triaza-5-fosfabiciclo[3.3.1]nonano) y HdmoPTA (3,7-H-3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo[3.3.1]nonano) (Figura 1.3).<sup>34,35</sup>

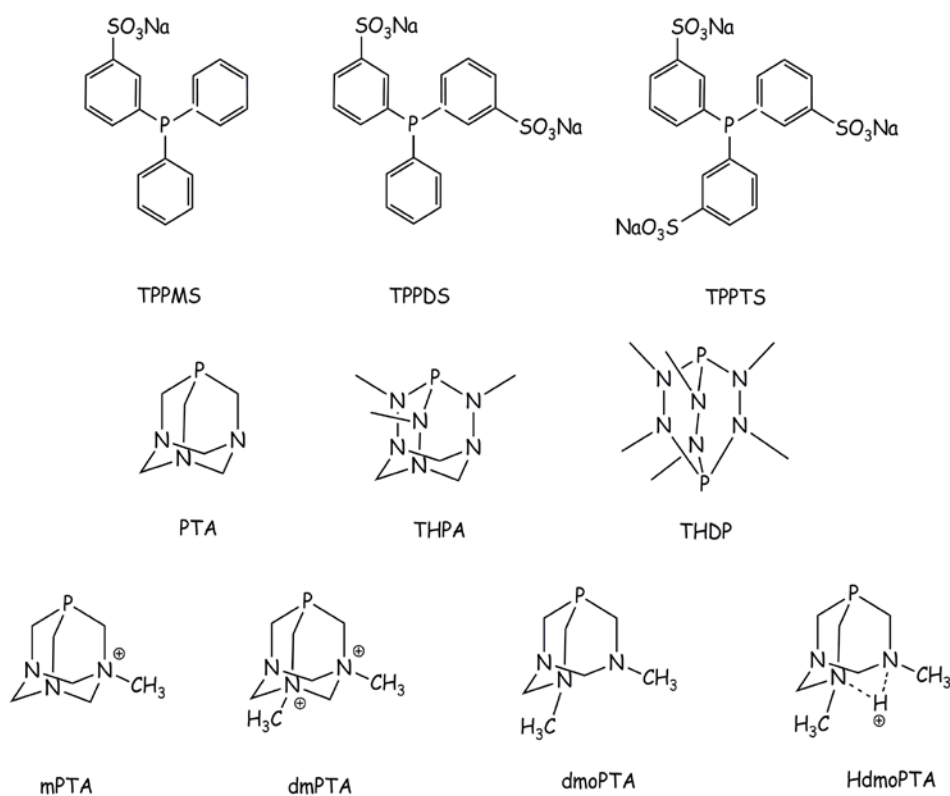


Figura 1.3. Ejemplos de fosfinas sulfonadas y fosfinas del tipo PTA y derivados.

Todas ellas son capaces de reaccionar con metales de transición (Ru, Rh y Pd) dando lugar a nuevos complejos del tipo "piano-stool" solubles en agua con interesantes propiedades catalíticas o médicas, entre otras.<sup>36</sup>

### ***1.6. CATÁLISIS EN FASE ACUOSA***

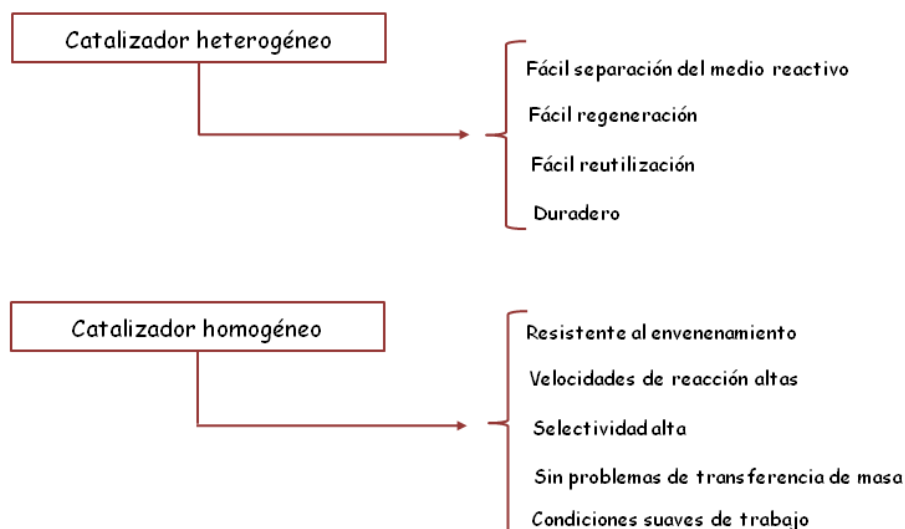
La catálisis es una de las herramientas disponible para el químico con la que puede realizar procesos químicos ambientalmente benignos, tanto más, cuanto menor sea la cantidad de catalizador a utilizar y cuanto más duradero sea el mismo. Los catalizadores, además, reducen la demanda energética de los procesos sintéticos al reducir la energía de activación de los mismos. Ese hecho tiene una consecuencia adicional y es que procesos muy lentos se vean acelerados al usar el catalizador adecuado. Este aspecto de la catálisis es particularmente relevante en la producción de compuestos químicos básicos, debido a que los elevados volúmenes de producción de los mismos dan lugar a ahorros energéticos muy significativos, además de, una producción rápida de dichos compuestos. Ahora bien, sin duda alguna, un aspecto muy atractivo de la catálisis es la excelente economía atómica que se consigue. Esto es muy importante si se considera que el reciclaje, la destrucción o el almacenamiento de los subproductos de reacción suponen un problema, no sólo económico sino un gran problema ambiental. De ahí que, muchos procesos químicos industriales, actualmente no catalíticos, están siendo y serán sustituidos por procesos catalíticos en el futuro. La disminución o eliminación de residuos de los procesos productivos, probablemente, sea el reto más importante de este siglo en la industria química.

Un proceso sin residuos requiere una elevada selectividad química, lo que supone que no se produzcan reacciones laterales y una selectividad atómica del 100%, es decir, que todos los átomos de los reactivos se incorporen al producto de la reacción.

En este sentido, la catálisis homogénea permite obtener un producto con un elevado grado de selectividad y llevar a cabo reacciones químicas en condiciones suaves. Por todas esas razones, en la actualidad, un 90% de los compuestos químicos que se producen, utilizan un catalizador en alguna etapa de su síntesis.<sup>37</sup>

#### **1.6.1. - Uso de catalizadores**

Los catalizadores se pueden clasificar en *homogéneos* y *heterogéneos*, según estén los reactivos y el catalizador en la misma o en distinta fase, respectivamente. Las ventajas y desventajas de los dos grupos se detallan en el Esquema 1.2. La conveniencia del uso de uno u otro tipo, dependerá de la reacción química que se considere y de las mejoras que se pretendan conseguir, tanto ambientales como de otro tipo.



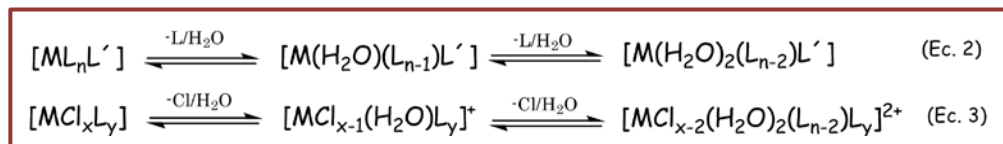
**Esquema 1.2.** Ventajas y desventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

En función del catalizador empleado, se puede hablar de dos tipos de reacciones catalíticas: *heterogéneas* y *homogéneas*. La principal ventaja de la *catálisis heterogénea* frente a la *homogénea* radica en la facilidad con que se separa el catalizador de los productos de reacción. Sin embargo, la *catálisis homogénea* tiene un gran potencial que está haciendo que aumente su utilización práctica en la actualidad. Dicho potencial reside fundamentalmente en la posibilidad de disponer de una gran variedad de complejos organometálicos que actúen como catalizadores, los cuales, permiten la posibilidad de modelar, a nivel molecular, sus propiedades a través de la acertada elección de los ligandos coordinados al metal.

Esto conduce a: (i) llevar a cabo reacciones más selectivas en condiciones más suaves y, (ii) permitir entender mejor los mecanismos de reacción a escala molecular. La principal desventaja de la *catálisis homogénea* reside en la dificultad de separar el catalizador del producto y del disolvente. Técnicas de separación como la destilación, requieren de mucha energía y pueden llevar a la degradación del producto, e incluso, a la del propio catalizador. Una posible solución a este problema, sería la de separar el catalizador y el producto como dos fases individuales inmiscibles.

#### 1.6.1.1.- *Complejos organometálicos solubles en agua como precursores catalíticos*

Como ya se ha comentado anteriormente, el método más común para generar especies organometálicas catalíticas solubles en agua consiste en la sustitución de uno o varios ligandos lábiles (*por ejemplo*, cloruro) coordinados al metal en las especies complejas de partida por ligandos solubles en agua, e incluso, la propia molécula de agua. (Ecuación 2 y 3).



Es importante reseñar que muchos precursores de estas especies activas en procesos catalíticos son prácticamente insolubles en agua (Figura 1.4). En estos casos, está especialmente indicada la utilización de un medio bifásico agua-disolvente orgánico (*por ejemplo*, agua-tolueno, agua-DMF).

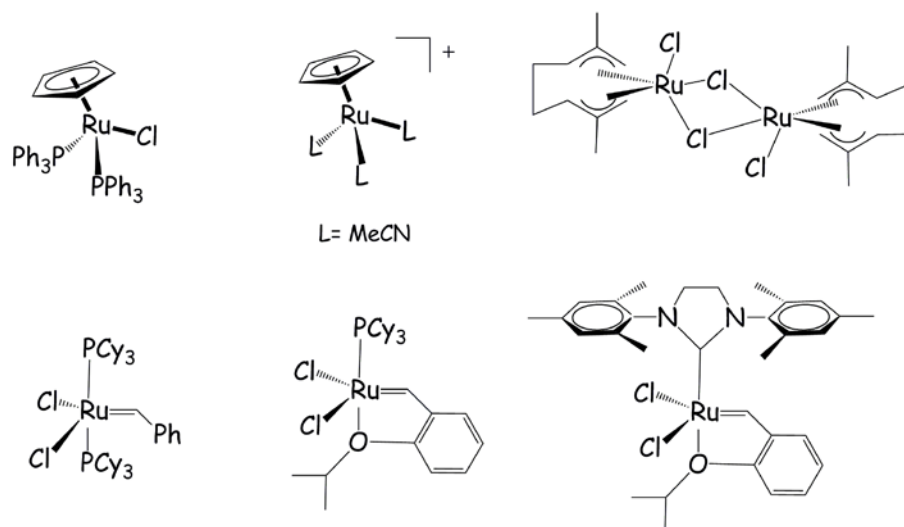


Figura 1.4. Ejemplos de complejos insolubles en agua.

En la Figura 1.5, se recogen algunos ejemplos de complejos organometálicos solubles en agua, a los cuales, se les ha inducido hidrofilia mediante la utilización de ligandos funcionalizados con grupos polares ( $\text{OH}^-$ , oxo, amino, entre otros),<sup>30</sup> ligandos tipo amino-fosfinas, e incluso, moléculas de agua coordinadas al metal, como posibles especies catalíticas en fase acuosa.

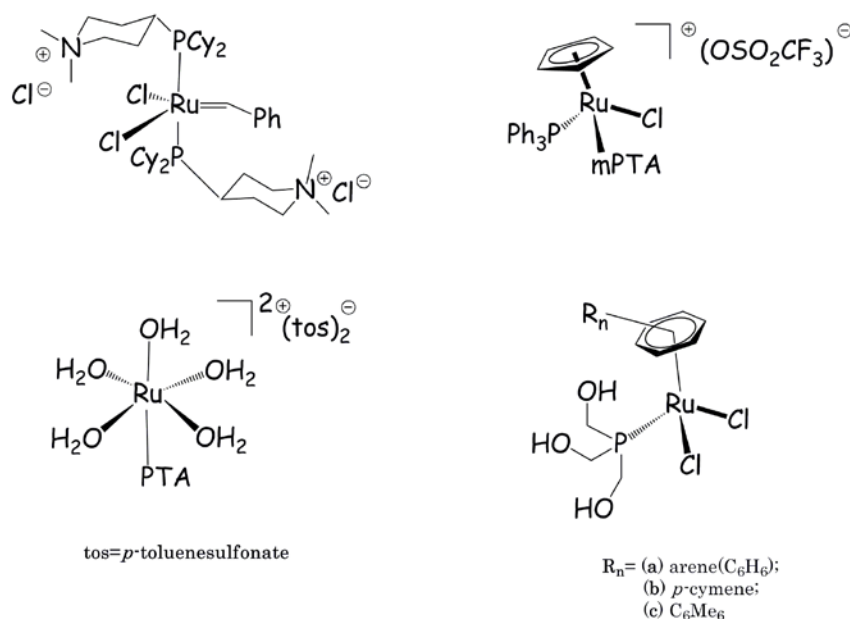


Figura 1.5. Ejemplos de complejos solubles en agua.

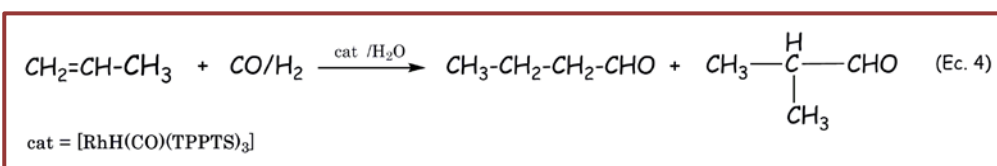
### 1.6.2.- Aspectos básicos de la catálisis bifásica

La *catálisis bifásica* constituye el procedimiento experimental más eficiente y versátil para la síntesis orgánica utilizando catalizadores acu-solubles. La condición básica de estas reacciones en agua radica en la utilización de una segunda fase inmiscible constituida bien, por un disolvente orgánico que contiene los sustratos reactivos, o por los propios sustratos, sin utilización de disolventes. Mediante agitación vigorosa, las dos capas se mezclan formando emulsiones donde los reactivos entran en contacto íntimo creando un efecto hidrofóbico que favorece la reactividad.



Esto permite superar los inconvenientes clásicos derivados de la insolubilidad en agua de la mayoría de sustratos orgánicos y catalizadores organometálicos.

En 1973, F. Joo publicó el primer trabajo sobre catálisis organometálica acuosa,<sup>11</sup> el mismo año en el cual, la idea de la catálisis bifásica líquida<sup>17,38</sup> se sugirió como un medio general para los catalizadores homogéneos acuo-solubles. Desde entonces, se han llevado a cabo grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevas y más eficientes reacciones catalíticas en disolución acuosa y en mezclas bifásicas de agua con disolventes inmiscibles en ella. Uno de los ejemplos más notables, lo constituye el proceso de Rurhchemie-Rhône Poulenc de hidroformilación industrial de propeno (Ecuación 4).<sup>18c</sup>



En este proceso, el catalizador hidrosoluble se encuentra en la fase acuosa (**A**), mientras que, el sustrato orgánico constituye la segunda fase. Ambas fases se agitan vigorosamente (**B**) en presencia de CO y H<sub>2</sub> gaseosos, permitiendo así el contacto del catalizador y de los sustratos en la emulsión formada. Una vez finalizada la transformación (**C**), se interrumpe la agitación y la mezcla se separa en dos capas, una conteniendo el catalizador y la otra, el producto de la reacción (Figura 1.6).<sup>5</sup>

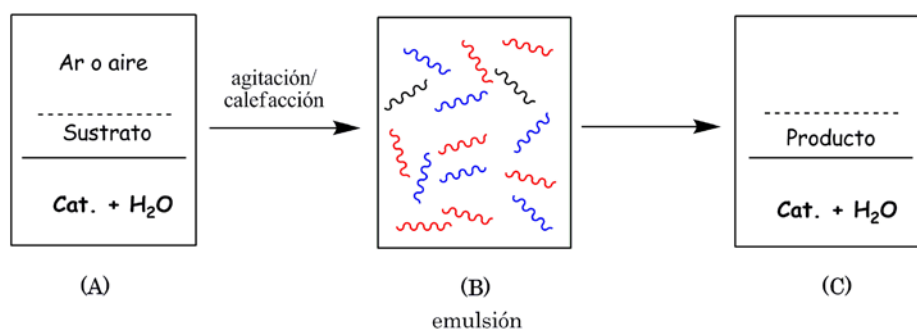


Figura 1.6. Reacción catalítica homogénea bifásica.

Esta metodología permite aprovechar las ventajas de la actividad catalítica de procesos homogéneos, al tiempo que, favorece la recuperación del catalizador como ocurre en los procesos catalíticos heterogéneos. Este hecho es de suma importancia a nivel industrial, puesto que permite la utilización de la catálisis homogénea (más eficiente y selectiva que la heterogénea) recuperando el valioso catalizador para un posterior uso.

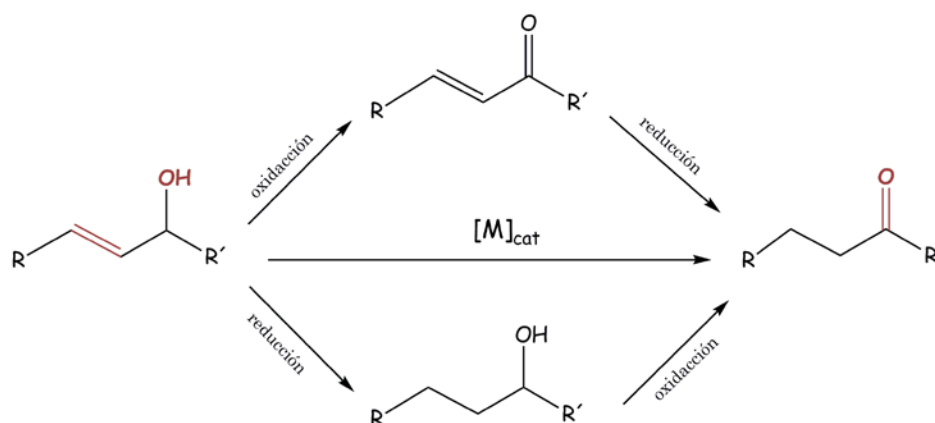
Una de las desventajas que presenta la catálisis bifásica es la dependencia de la difusión de los sustratos a la fase catalítica o, al menos, a la interfase donde transcurre la reacción. El transporte de una fase a otra, que es función del gradiente de concentraciones y actúa como la fuerza impulsora del proceso, no resulta ser una cuestión simple y sencilla. Los estudios de los mecanismos plantean una cadena de etapas que ponen de manifiesto la complejidad de estos procesos. Se aceptan, al menos, cuatro factores: (i) transferencia de masa en la interfase; (ii) solubilidad; (iii) equilibrio termodinámico de la fase; (iv) factores cinéticos.

### 1.6.3. - Isomerización de alcoholes alílicos

Las *reacciones de isomerización* constituyen uno de los ejemplos característicos de reacciones "atómicamente económicas" puesto que, en ellas no se generan subproductos.

La *isomerización de alcoholes alílicos*, un caso particular de la isomerización de olefinas, genera los correspondientes derivados carbonílicos (cetonas y aldehídos) mediante tautomerización de la especie *enol* intermedia. Este proceso, además, resulta ser un proceso económicamente importante, ya que, proporciona una vía de síntesis sencilla a materias primas de gran valor añadido en síntesis orgánica.<sup>39,40</sup>

La conversión de alcoholes alílicos en compuestos carbonilos, habitualmente, requiere de dos pasos consecutivos de reacción: (i) oxidación y (ii) reducción. Sin embargo, los complejos de metales de transición permiten una transformación catalítica equivalente a un proceso redox interno (Esquema 1.3), lo que supone una mejora útil y elegante, en el proceso de obtención de los mismos.<sup>41</sup>

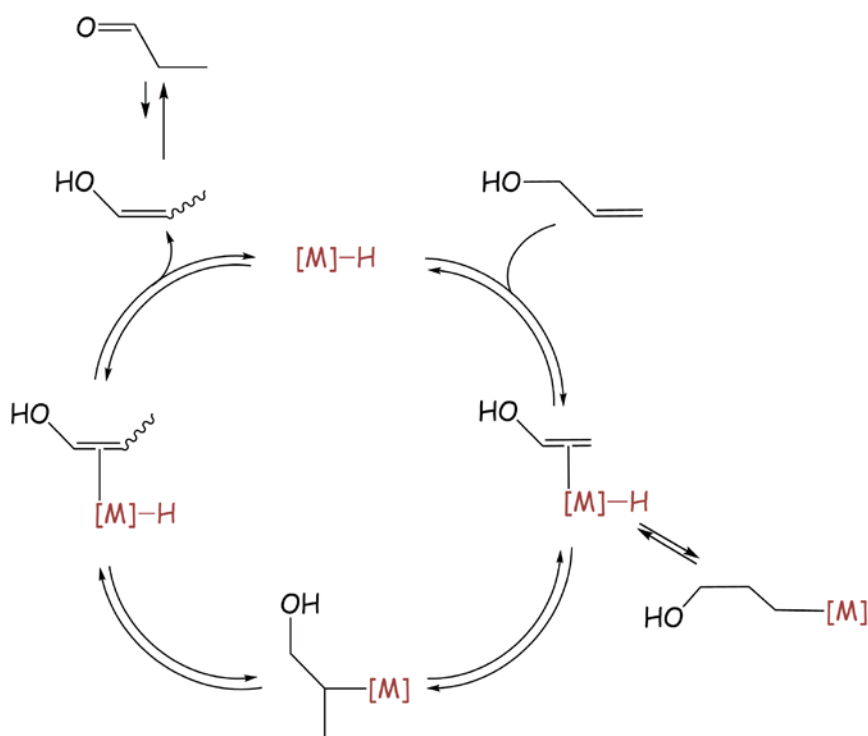


**Esquema 1.3.** Transformación de alcoholes alílicos a cetonas saturadas.

Desde un punto de vista mecanístico,<sup>42</sup> la isomerización catalítica de alcoholes alílicos se basa en el conocimiento de la capacidad de los complejos de metales de transición para migrar dobles enlaces carbono-carbono.<sup>43</sup> En este caso, esa migración genera un intermedio enol, que rápidamente tautomeriza a un compuesto carbonilo termodinámicamente más estable. Con los años, se han propuesto varios mecanismos diferentes para la reacción de isomerización (Esquema A, B y C).<sup>44</sup>

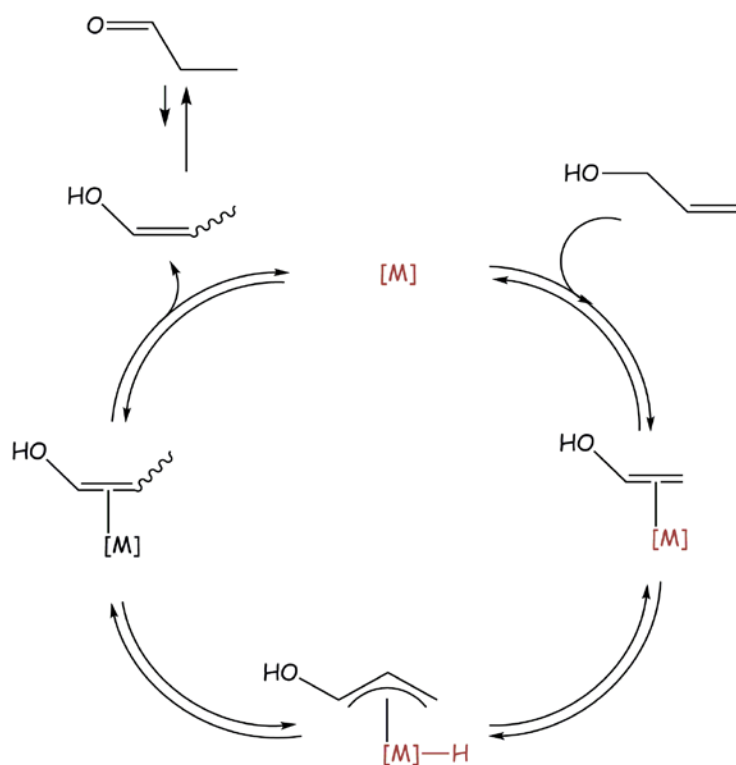
**1.- Mecanismo alquil.** Este mecanismo transcurre *vía* un intermedio alquil-metal. En este caso, el catalizador es un complejo hidruro-metal ( $M-H$ ), que puede ser aislado o generado *in situ*. El primer paso en el ciclo catalítico implica la  $\pi$ -coordinación del alcohol alílico al metal a través del doble enlace  $C=C$ , reacción de inserción que da lugar a  $\sigma$ -complejos. Esas reacciones son normalmente reversibles.

La posterior inserción del alqueno al enlace M-H, genera la especie metal-alquil, que evoluciona, a través de una  $\beta$ -eliminación del hidrógeno, al correspondiente complejo  $\eta^2$ -enol. En el paso final, una descomplejación (via mecanismo disociativo), regenera el catalizador hidruro-metal de partida (Esquema 1.4).<sup>42</sup> Independientemente de la naturaleza exacta de la etapa final de la reacción, es importante señalar que este mecanismo es *intermolecular*. Grubbs y colaboradores han demostrado, usando compuestos marcados, que este mecanismo tiene lugar cuando el complejo  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$  actúa como pre-catalizador.<sup>25b</sup>



Esquema 1.4. Mecanismo alquilo propuesto por B.M. Trost.

**2.- Mecanismo  $\eta^3$ -alil.** Este mecanismo transcurre *vía* intermedio  $\pi$ -alil. El ciclo catalítico comienza con la  $\pi$ -coordinación del alqueno al complejo metálico insaturado que no contiene enlace M-H. La adición oxidativa formal de uno de los enlaces simples C-H del alqueno genera un intermedio  $\pi$ -alil metal-hidruro que evoluciona, por eliminación reductora, hacia el correspondiente complejo  $\eta^2$ -enol. La des-coordinación regenera el catalizador y da el enol libre, que tautomeriza al correspondiente carbonilo (Esquema 1.5).<sup>42</sup> Es importante señalar que este mecanismo tiene implícito una transferencia *intramolecular* de hidrógeno. Dado que el estado de oxidación propuesto para el metal ha sido de 2+, este mecanismo normalmente se propone para catalizadores de metales de transición de baja valencia.<sup>43</sup> En este caso, Branchandell y Grée han demostrado, mediante cálculos teóricos por DFT, que dicho mecanismo es el que da lugar a la conversión de alcoholes alílicos a compuestos carbonilos catalizados por la unidad de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .<sup>45</sup>



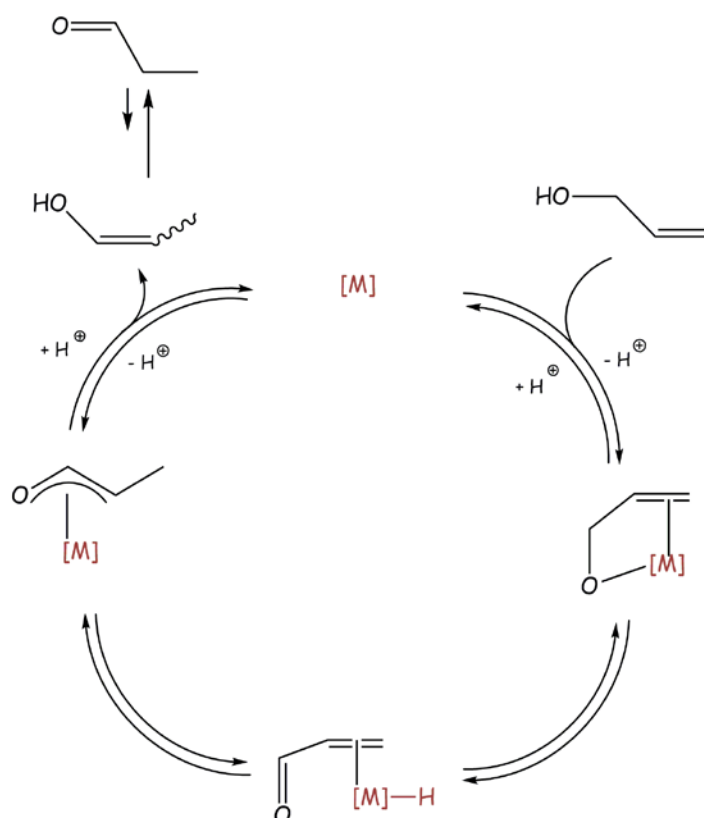
Esquema 1.5. Mecanismo  $\eta^3$ -alil propuesto por B.M. Trost.

En ambos mecanismos, los factores tanto estéricos como electrónicos, desempeñan un papel importante en la formación de intermedios clave, como los complejos  $\sigma$ -enlazados o derivados  $\pi$ -alilos. Por tanto, tales factores podrían influir notablemente en el alcance y la limitación de la reacción de isomerización. La generalidad de los dos mecanismos propuestos, para la isomerización de olefinas funcionalizadas catalizada por un complejo metálico, no asignan un papel específico al átomo de oxígeno durante el ciclo catalítico.

Además, ninguno de los dos, puede explicar por qué algunos catalizadores son capaces de isomerizar alcoholes alílicos de manera más rápida que los alquenos no funcionalizados,<sup>46</sup> o incluso, exclusivamente.<sup>47</sup> Teniendo en cuenta esta nueva consideración, se plantea un posible tercer mecanismo que tenga en cuenta la participación del átomo de oxígeno con el metal. Dicho mecanismo fue propuesto por Trost y Kulawiec quienes publicaron el primer ejemplo de complejos de rutenio-ciclopentadienilo, empleando el complejo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>39</sup> para la isomerización de alcoholes alílicos. Aunque, fue Gimeno y colaboradores quienes publicaron, por primera vez, un estudio teórico donde muestran el papel clave del átomo de oxígeno de los alcoholes alílicos, los cuales permiten la coordinación quelato del sustrato al metal favoreciendo la actividad catalítica. De manera general, implica la des-hidrogenación del alcohol para dar una cetona insaturada, seguida de la re-adición del metal hidruro al doble enlace.

**3.- Mecanismo  $\eta^3$ -oxo-alilo.** El ciclo catalítico lleva implícito la desprotonación del alcohol alílico y la coordinación quelato del alcóxido  $\alpha,\beta$ -insaturado al metal. La posterior  $\beta$ -eliminación del hidrógeno produce una especie *metal-hidruro enonato* que, después de la re-adición del ligando hidruro al sustrato, genera un complejo  $\pi$ -oxo-alilo. La protonación final libera el enol y regenera el complejo de partida (Esquema 1.6).<sup>42</sup> La formación inicial del alcóxido  $\alpha,\beta$ -insaturado está de acuerdo con la mejora de la actividad catalítica usualmente observada en presencia de bases como co-catalizadores.<sup>48,49</sup> Un estudio realizado, usando sustratos etiquetados con deuterio, ha sugerido que algunos catalizadores de Ru(II) con una disposición de "half-sandwich", operan a través de este mecanismo.<sup>50,51</sup>





Esquema 1.6. Mecanismo  $\eta^3$  oxo-alil propuesto por B.M. Trost.

En la mayoría de las investigaciones realizadas, los procesos de isomerización han sido estudiados en disolventes orgánicos como THF<sup>52</sup> y alcanos<sup>53</sup> y, en los últimos años, se está estudiando en condiciones bifásica (disolvente orgánico-agua), usando en estos casos, catalizadores (aislados o bien generados *in situ*) de complejos de metales de transición con ligandos solubles en agua.

De hecho, se han encontrado complejos de metales de transición como Ru, Rh, Fe, Co, Ni, Mo, Ir y Pt que han resultado ser activos catalíticamente para este tipo de transformación. En particular, los mejores resultados tanto en términos de selectividad como de *turnover frequencies* (TOF) y *turnover numbers* (TON), han sido publicados usando compuestos, entre otros, de Fe, Ru y Rh. Como ejemplos de algunos de ellos, a nivel general, se pueden incluir:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,<sup>41a</sup>  $[\text{Ni}(\text{COD}_2)/\text{DPPBTS}]$  (COD=1,5-ciclooctadieno; DPPBTS=tetrasulfonato-1,4-bis(difenilfosfonio)butano),<sup>54a</sup>  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Par}_3)]$  (Par<sub>3</sub>= triarilfosfina carboxilada),<sup>54b</sup>  $\text{RhCl}_3/\text{TPPTS}$  o  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TPPTS}$  (TPPTS= $\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ ),<sup>54c</sup>  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SUL-PHOS})]$  (SULPHOS= $^-\text{O}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ),<sup>54d</sup>  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{TPMP})_2](\text{BF}_4)$  (TPMP= $\text{Ph}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{Na}_2)$ ).<sup>54e</sup>

En el caso concreto del rutenio, se han desarrollado muchos sistemas catalíticos que han resultado ser muy eficientes,<sup>55</sup> e incluso, muchos de ellos han resultado ser activos catalíticamente en sistemas bifásicos orgánicos-acuosos.<sup>56</sup> Es el caso, por ejemplo, del complejo  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$  (tos=*p*-toluenosulfonato),<sup>25b</sup> y, otros como: el dímero de Ru(IV) -bis(alilo),  $[\{\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2\}_2]$ ,<sup>42</sup>  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cyneme})\{\kappa\text{-}(P)\text{-PPh}_3\}_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_n](\text{SbF}_6)_n$  (n=1,2 o 3),<sup>54f</sup>  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}]$ ,<sup>54f</sup>  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})(\text{THPA})]$  (THPA=2,4,10-trimetil-1,2,4,5,7,10-hexaaza-3-fosfatriciclo-[3.3.1.1]decano).<sup>57</sup>

Además, se han estudiado complejos de Rutenio (II) solubles en agua con *mtppms* (tppms=*m*-sulfonatofenil-difenilfosfina), tales como  $\text{Na}_4[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$ ,  $\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cp}(\text{mtppms})_2]$  y  $\text{Na}_4[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{mtppms})_2\}_2]$ <sup>58</sup> que también han resultado ser activos

catalíticamente para la isomerización redox de alcoholes alílicos en medio acuoso.

Ocurre lo mismo con complejos de Ru(II) con PTA y derivados, empleados ampliamente como catalizadores solubles en agua en reacciones tipo hidrogenación,<sup>59</sup> hidroformilación,<sup>60</sup> y reacciones de transferencia de hidrogenación,<sup>61</sup> así como, compuestos prometedores de actividad anti-cancerígena.<sup>62</sup> Es el caso, del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cyneme})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$ .<sup>61</sup>

Recientemente, ha sido publicado, por nuestro grupo de investigación, la síntesis de nuevos complejos de Ru(II) solubles en agua con ligandos derivados del PTA,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$   $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ ,<sup>63</sup> entre otros, los cuales, han resultado ser activos catalíticamente en la isomerización de alcoholes alílicos en sistemas bifásicos (agua-orgánico).<sup>64</sup>

### **1.7.- OBJETIVOS**

El presente trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación "Química Organometálica y Catálisis en Agua", perteneciente al Departamento de Química Inorgánica (ULL), cuyos objetivos se centran en la síntesis de nuevos complejos organometálicos y en el estudio de sus aplicaciones en catálisis homogénea bifásica, siendo éstas, de especial interés para la industria química y constituyendo una vía eficiente y compatible con el medio ambiente, sobre todo, cuando se emplean disolventes como el agua.

Considerando todo esto, los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- ✓ Sintetizar nuevos ligandos y complejos de Ru(II) solubles en agua. Caracterización estructural y espectroscópica tanto en estado sólido (IR, Rayos X, Tg) como en disolución (RMN), de todos los complejos obtenidos
- ✓ Estudiar el comportamiento en disolución acuosa mediante diferentes técnicas (RMN, UV-Vis, MALDI y LDI TOF).
- ✓ Estudiar la actividad catalítica en la isomerización de alcoholes alílicos en condiciones bifásica (agua-disolvente orgánico).

---

*Experimental*

---

## 2.1. REACTIVOS Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados han sido adquiridos de fuentes comerciales (Sigma y Aldrich)<sup>65</sup> y usados sin posterior purificación.

Los disolventes empleados fueron previamente destilados y secados bajo Argón. Siguiendo los estándares conocidos<sup>66</sup> y en función del tipo de disolvente, se usaron diferentes agentes deshidratantes: molecular sieves/ $K_2CO_3$  (acetona),  $CaCl_2/P_2O_5$  (cloroformo),  $CaO$ /óxido de  $Mg$  (etanol) y  $CH_3OH/Na_{(m)}$  (tolueno).

Todas las reacciones descritas a lo largo de la Tesis Doctoral, se han realizado bajo atmósfera de Argón, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

## 2.2. INSTRUMENTACIÓN

Los espectros de RMN de los núclidos  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{31}P\{^1H\}$  y  $^{19}F\{^1H\}$  fueron realizados en un espectrómetro Bruker DRX 300 ( $^1H$  300.13 MHz,  $^{13}C\{^1H\}$  75.47 MHz,  $^{31}P\{^1H\}$  121.49 MHz y  $^{19}F\{^1H\}$  282.40 MHz) perteneciente a los Servicios Técnicos<sup>67</sup> de la Universidad de Almería (UAL). Igualmente, fue utilizado un espectrómetro Bruker DRX 400 ( $^1H$  400.13 MHz,  $^{13}C\{^1H\}$  100.62 MHz,  $^{31}P\{^1H\}$  161.97 MHz y  $^{19}F\{^1H\}$  376.45 MHz) perteneciente a los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación<sup>68</sup> (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL) y del Consejo Superior de Investigación Científica (CSIC-Tenerife).<sup>69</sup> Las muestras de RMN fueron preparadas en tubos de 5 mm de diámetro y tomando la señal del deuterio como ajuste interno.

Para los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se empleó el TMS como referencia interna, mientras que para los de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  se usó el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% y el  $\text{CFCl}_3$  como referencia externa, respectivamente.

Los espectros de IR se registraron en el rango  $4000\text{-}400\pm 2\text{ cm}^{-1}$  usando un espectrómetro ThermoNicolet Avatar 360 FT-IR y un Mattson Infinity Series FT-IR ATI (Dptos. Química Inorgánica-ULL y -UAL, respectivamente), dispersando la muestra en KBr.

El análisis elemental (% C, H, N y S) fue obtenido a partir de un Analizador Elemental Fisons EA 1108 (SEGAI-ULL).

El estudio de TG/DTG-DTA para los complejos  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**),  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_{2-\kappa}\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**10**) y  $[\text{RuCp}(\text{OH}_{\kappa}\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\cdot(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**11**) fue realizado en un PerkinElmer (mod. Pyris Diamond TG/DTA, SEGAI-ULL). Las muestras fueron depositadas (~ 10 mg) en cápsulas de aluminio y calentadas desde la temperatura ambiente hasta los  $250^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y bajo  $\text{N}_{2(\text{g})}$  como gas portador ( $v_{\text{flujo}} \sim 80\text{ cm}^3/\text{min}$ ).

Las medidas UV-Vis fueron realizadas en un espectrofotómetro Diodo Array Hewlett Packard HP 84553 equipado con células de cuarzo de 1 cm de longitud y conectado a un equipo Vectra ES (Hewlett Packard), a través de una interfase RS232C, disponible en el Departamento de Química Analítica de la ULL. El pH fue medido con un pHmetro digital Radiometer PHM84 equipado con un electrodo de calomelano saturado (Radiometer), el cual fue calibrado con dos disoluciones buffer estándar de pH 4.02 y 7.00, también de Radiometer.<sup>70</sup>



La temperatura de las disoluciones fue controlada con un Termostato Lauda MS& a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . La estimación del número de especies en disolución y el Factor de Análisis fueron analizados con el software de Estadística V.6 de STAT sofá Inc.<sup>71</sup>

Los estudios de LDI y MALDI-TOF, fueron realizados con un espectrómetro de masas AXIMA CFR TOF equipado con un láser de nitrógeno (Laser Science Inc ) a 337 nm (Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Univ. de Masaryk, República Checa). La fuente del láser fue utilizada en modo de repetición de 10 Hz de frecuencia con un ancho de pulso de 3 ns. La potencia máxima del láser tuvo un valor promedio de 6 mW. Para la calibración externa (modo ión positivo y negativo), se usaron los iones de los ácidos CHCA y DHB. Cada espectro de masas fue obtenido usando un mínimo de acumulación de 100-200 pulsos. Las estructuras modeladas semi-empíricamente se obtuvieron a través del programa HYPERCHEM<sup>TM</sup>, Release 5.1, 1998 de Hypercube. Todos los cálculos computacionales fueron realizados con un ordenador personal Pentium.

Los estudios de CG fueron realizados en un cromatógrafo Hewlett-Packard HP 5890 Series II (Dpto. de Química-Física-Univ. de Debrecen-Hungría) usando una columna Varian CP-Wax 52 CB, 30 m, 0.32 mm.  $0.25 \mu\text{m}$  (CP884) a  $80^{\circ}\text{C}$ , un detector de ionización de llama (FID) a  $280^{\circ}\text{C}$  y Argón como gas portador. Igualmente, fue utilizado un cromatógrafo Varian CP-3380 (Dpto. de Química Analítica-ULL), equipado con un inyector 1177 split/splitless ( $250^{\circ}\text{C}$ ), usando una columna capilar Factor Tour VF23 y un detector de ionización de llama a  $280^{\circ}\text{C}$ . La elución fue realizada en modo split (relación de split 1/20), isotérmico a  $80^{\circ}\text{C}$  y nitrógeno como gas portador a 1 ml/min.

### **2.3. SÍNTESIS DE LIGANDOS**

#### **2.3.1. - Síntesis de Ciclopentadieno (1)**

Preparado siguiendo los pasos descritos en la bibliografía.<sup>72</sup> Durante el transcurso de la síntesis y su posterior obtención, tiene lugar el *cracking* del DCPD.<sup>73</sup>

A través de un embudo de adición, se añaden 25 mL de una disolución de DCPD, gota a gota, sobre DHN justo cuando alcanza la temperatura de ebullición ( $T \sim 180^\circ\text{C}$ ). Una vez que termina la adición ( $\sim 10$  minutos), comienza el proceso de destilación del Cp que se recoge progresivamente en un balón, previamente enfriado ( $T \sim -20^\circ\text{C}$ ) por una mezcla frigorífica de hielo/acetona/ $\text{N}_2(\text{l})$ . Transcurridos 30 minutos, se detiene el proceso de destilación; recogiendo cerca de 10 mL de Cp puro. Finalmente, son guardados en el congelador bajo Argón ( $T \sim -18^\circ\text{C}$ ).

#### **2.3.2. - Síntesis de PTA (2)**

A un balón que contiene una mezcla de Hielo (13 g, 0.72 moles) y 30 mL de THPC (0.17 moles), se adiciona una disolución al 50% de NaOH (5 g, 0.13 moles). La mezcla toma un aspecto lechoso que se aclara hasta casi transparencia por agitación ( $\sim 30$  minutos). A la disolución resultante y a la temperatura ambiente, se le añaden lentamente 76 mL de  $\text{CH}_2\text{O}$  (1.02 moles) y, a continuación, 18.82 g de HMTA (0.13 moles). La disolución se agita durante 0.5 h a temperatura ambiente, se distribuye sobre un cristalizador ancho y se deja en reposo.

Transcurridos 3 días, se ha evaporado el 90% y los cristales blancos resultantes se filtran a vacío y al aire. Se lavan con etanol frío (3x10 mL) para conseguir eliminar posibles restos de HMTA y con éter etílico (3x3 mL), asegurándose la total deshidratación. El sólido blanco, así obtenido, se disuelve en cloroformo (~250 mL), eliminándose por filtración, el  $\text{NaCl}_{(s)}$  aún presente. Por último, y por evaporación en rota-vapor, se obtiene, de nuevo, un polvo blanco que se recristaliza en etanol caliente (~100 mL).<sup>74</sup>

Rdto.: 11.72 g, 55.55%.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{P}$  (157.15 g/mol): teórico C 45.82, H 7.64, N 26.73 %; exp. C 45.83, H 7.83, N 26.31.  $S_{25^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 137.5$ ,  $S_{25^\circ\text{C},\text{Acetona}} = 4.63$  mg/mL. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2896 (s),  $\nu(\text{C-N})$  1288, 1236 (s) (Figura 2.1).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  3.89 (d,  $J_{\text{HP}} = 8.94$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ , 6 H), 4.44 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.05$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ , 6 H) (Figura 2.2).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  47.67 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19.8$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 70.79 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ) (Figura 2.3).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -97.91 (s, PTA) (Figura 2.4).

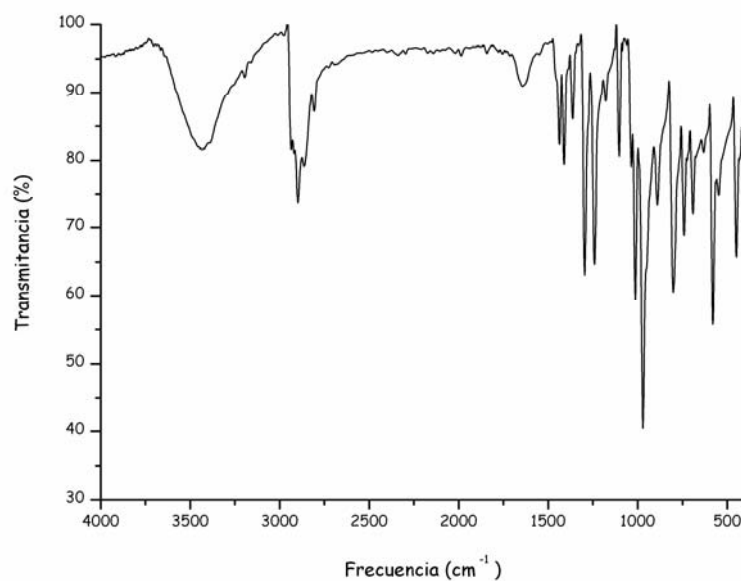


Figura 2.1. Espectro de IR de 2.

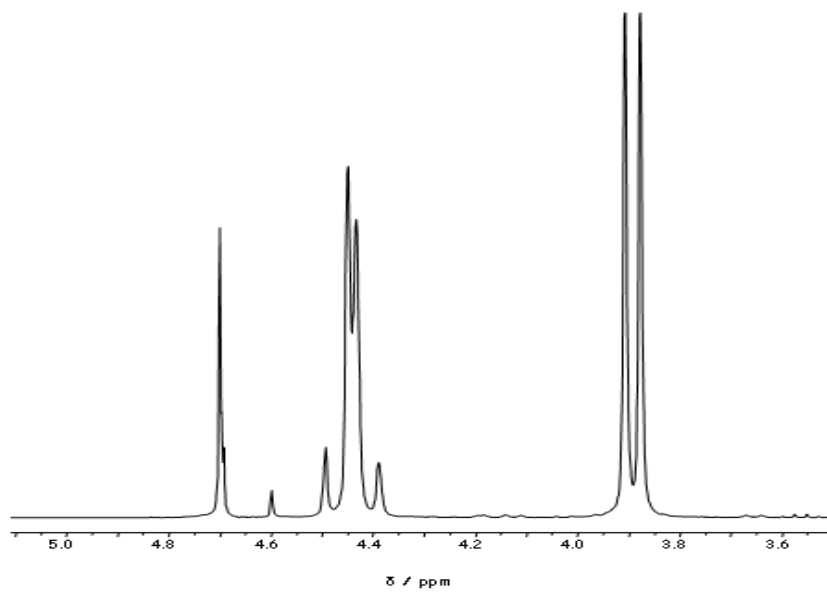


Figura 2.2. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 2.

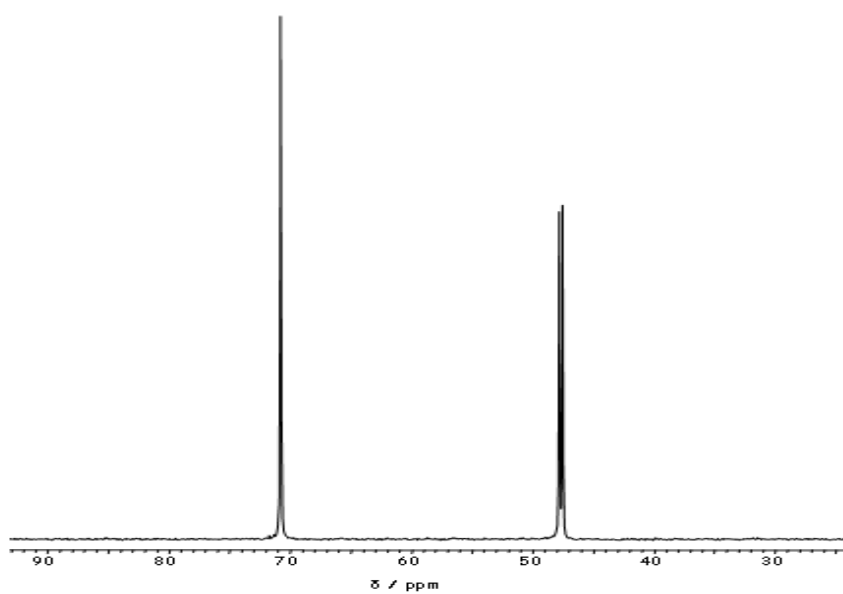


Figura 2.3. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 2.

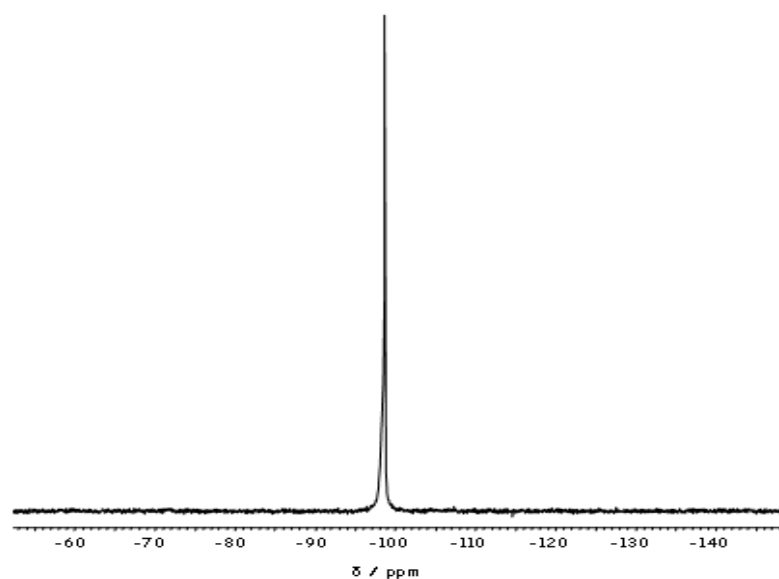


Figura 2.4. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **2**.

### 2.3.3.- Síntesis de mPTA( $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (**3**)

La estrategia de síntesis utilizada para la obtención de este ligando, se basó en la *modificación parcial* de la descrita previamente en la bibliografía.<sup>34</sup> Este proceso requiere de una menor temperatura de reacción y proporciona un mayor rendimiento.

A un balón que contiene 40 mL de cloroformo, se le añade 0.956 g de **2** (6.11 mmoles). A la disolución resultante, se le adiciona lentamente 0.670 mL de  $\text{CH}_3\text{OTf}$  (6.11 mmoles) y se deja en agitación permanente durante 1 hora y a la temperatura ambiente. El precipitado blanco obtenido, se filtra al vacío bajo Argón, se lava con cloroformo (3x3 mL) y se seca al vacío.

Rdto.: 1.936 g, 99.1%.  $C_8H_{15}N_3PSO_3F_3$  (321.26 g/mol) teórico C 29.88, H 4.67, N 13.07, S 9.96; exp. C 29.86, H 4.62, N 12.87, S 10.09%.  $S_{25^\circ C, H_2O} = 72.50$ ,  $S_{25^\circ C, Acetona} = 96$  mg/mL. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(OSO)_{OTf}$  1257 (s) (Figura 2.5).  $^1H$  RMN ( $D_2O$ ):  $\delta$  2.69 (s,  $CH_3N$ , 3H), 3.74-3.97 (m,  $PCH_2N$ , 4H), 4.29 (d,  $^2J_{HP} = 6.90$  Hz,  $PCH_2NCH_3$ , 2H), 4.47 (dd,  $^2J_{HH} = 13.9$  Hz,  $NCH_2N$ , 2H), 4.83 (dd,  $^2J_{HH} = 12.07$  Hz,  $NCH_2NCH_3$ , 4H) (Figura 2.6).  $^{13}C\{^1H\}$  RMN ( $D_2O$ ):  $\delta$  45.05 (d,  $^1J_{CP} = 21.26$  Hz,  $PCH_2N$ ), 49.73 (s,  $NCH_3$ ), 56.23 (d,  $^1J_{CP} = 32.93$  Hz,  $PCH_2NCH_3$ ), 68.87 (s,  $NCH_2N$ ), 79.76 (s,  $NCH_2NCH_3$ ), 119.24 (q,  $^1J_{C-F} = 316.8$  Hz,  $OSO_2CF_3$ ) (Figura 2.7).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $D_2O$ ):  $\delta$  -85.01 (s, mPTA) (Figura 2.8).  $^{19}F\{^1H\}$  RMN ( $D_2O$ ):  $\delta$  -78.98 (s,  $OSO_2CF_3$ ) (Figura 2.9).

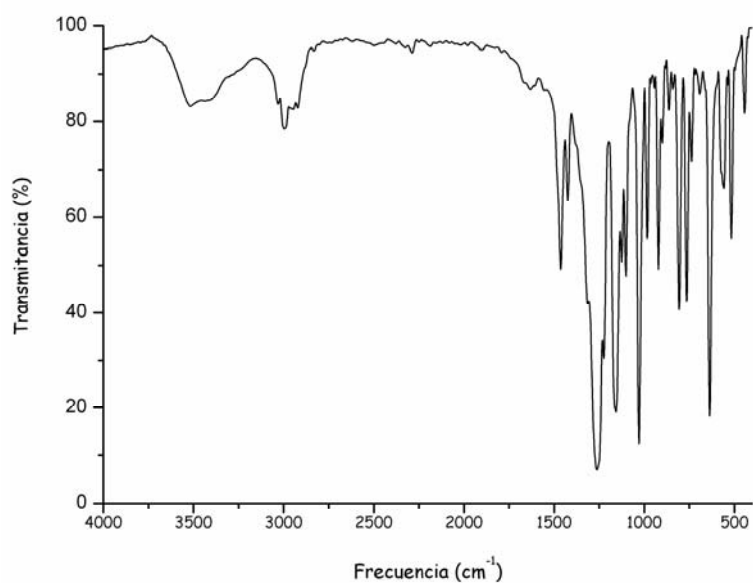


Figura 2.5. Espectro de IR de 3.

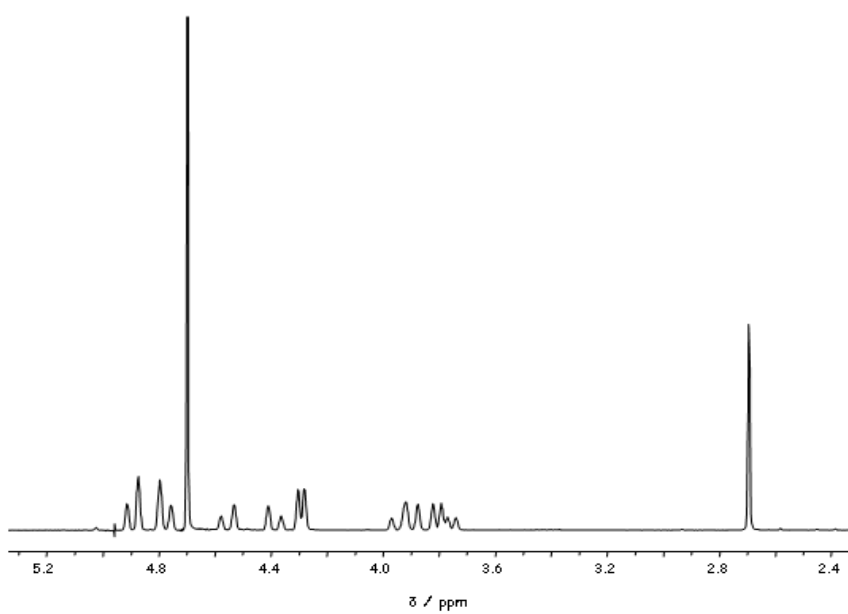


Figura 2.6. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 3.

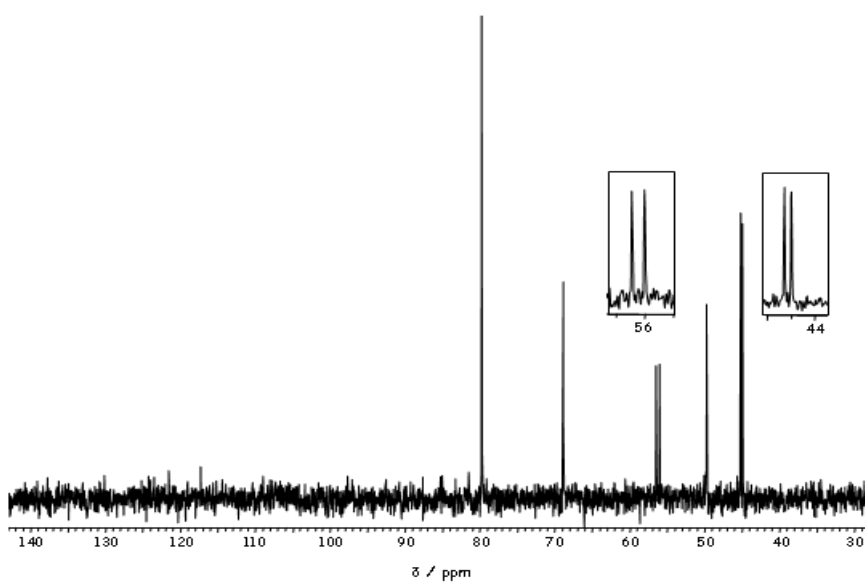


Figura 2.7. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 3.

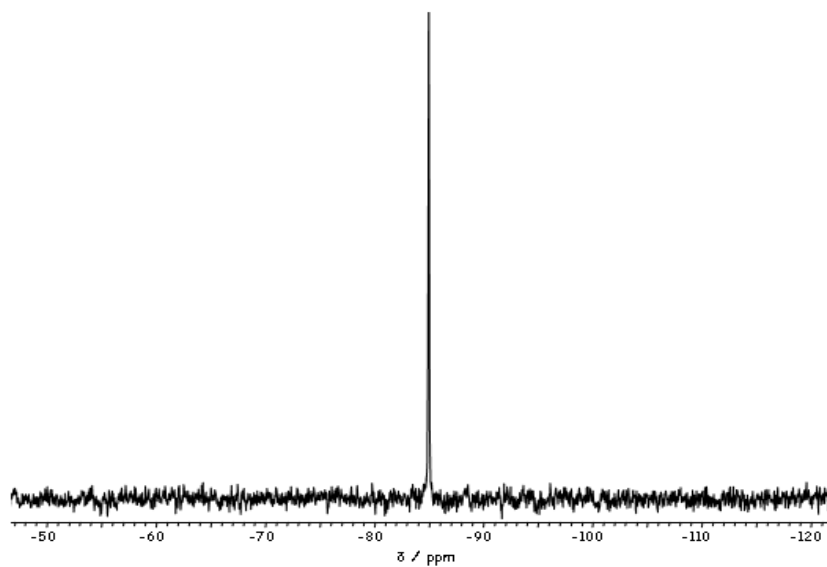


Figura 2.8. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **3**.

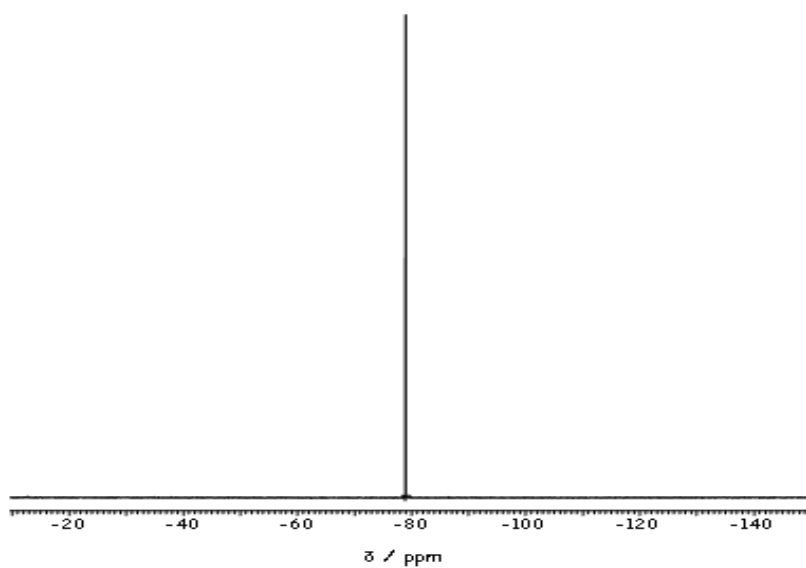


Figura 2.9. Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **3**.



## 2.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS

### 2.4.1.- Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ (4)

A un balón que contiene 6.6 g de  $\text{PPh}_3$  (25.16 mmoles) disueltos en 600 mL de etanol, se le adicionan 2.0 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (7.65 mmoles) y 5 mL de **1** en 100 mL de etanol. La mezcla, de color rojiza, se pone a reflujo durante 1 hora y se filtra en caliente. La disolución resultante se tapa y se enfría ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) durante 48 horas. El sólido cristalino formado de color rojizo se filtra, se lava con éter etílico (2 x 2 mL) y se seca al aire.<sup>75</sup>

Rdto.: 5.2 g, 93.6%;  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{ClRu}$  (726,19 g/mol) teórico C 67.75, H 4.8; exp. C 67.12, H 4.97%.  $S_{25^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 0$ ;  $S_{25^\circ\text{C},\text{Acetona}} = 0.26$ ;  $S_{25^\circ\text{C},\text{CHCl}_3} = 7.88$  mg/mL. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{arCH})$  3048 (s),  $\nu(\text{arC-C})$  1629, 1572, 1484 (s),  $\nu(\text{C-C})_{\text{Cp}}$  1432, 1083 (s) (Figura 2.10).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.12 (s, Cp, 5H), 7.12-7.39 (m,  $\text{PPh}_3$ , 30H) (Figura 2.11).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  81.35 (s, Cp), 127.45-138.56 (m,  $\text{PPh}_3$ ) (Figura 2.12).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.47 (s,  $\text{PPh}_3$ ) (Figura 2.13).

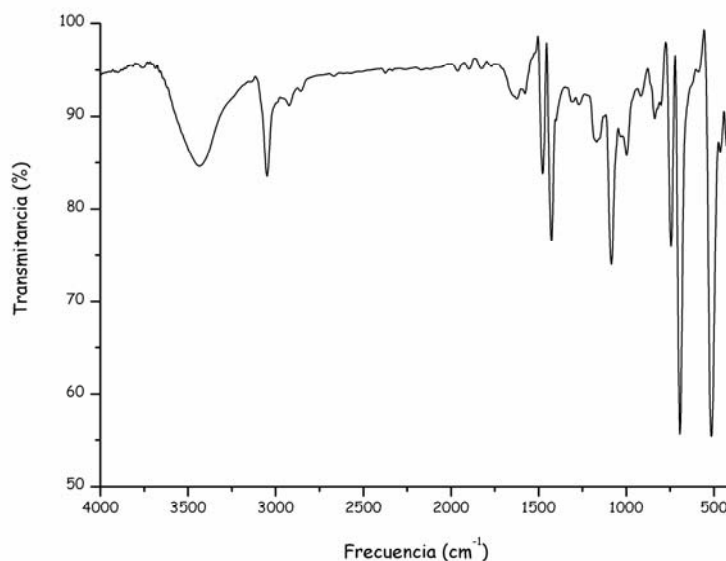


Figura 2.10. Espectro de IR de **4**.

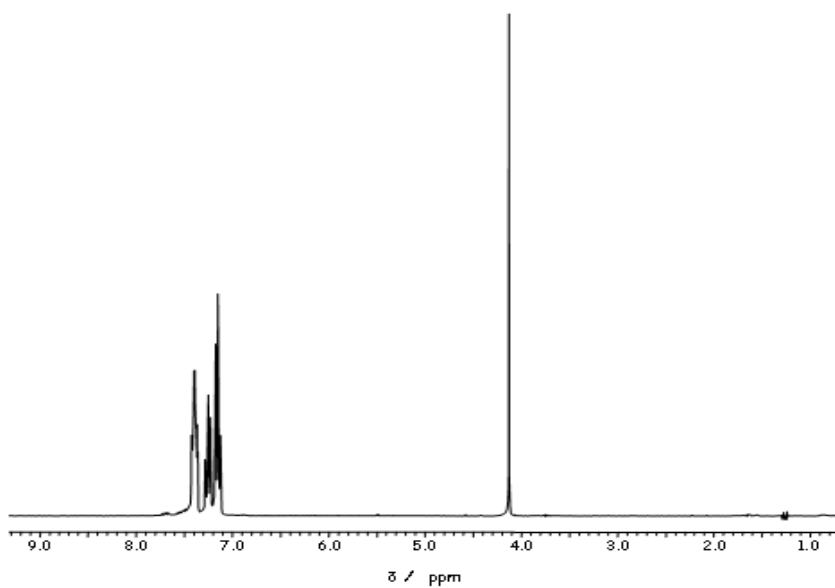


Figura 2.11. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de 4.

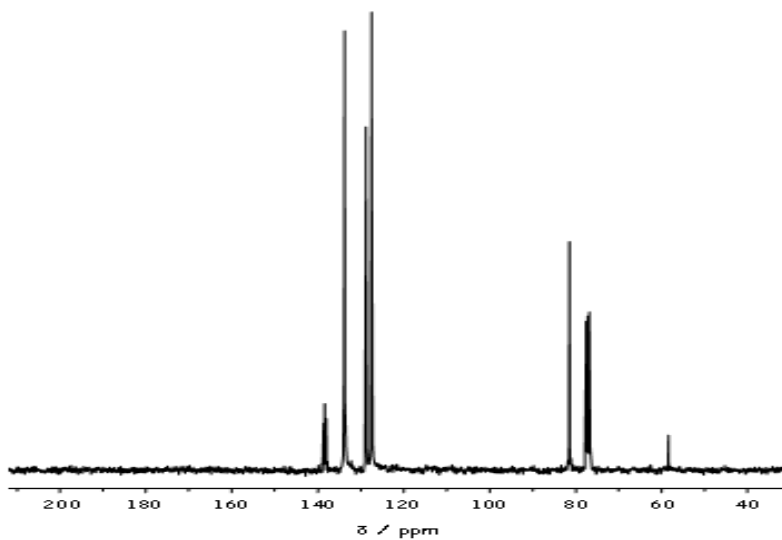


Figura 2.12. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de 4.

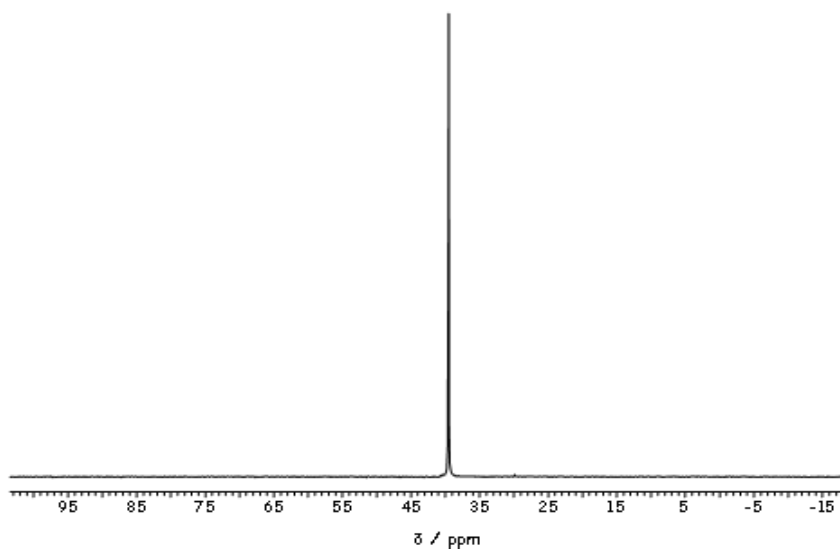


Figura 2.13. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de **4**.

#### 2.4.2. - Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$ (**5**)

A un balón que contiene 500 mg de **4** (0.690 mmoles) disueltos en 50 mL de tolueno, se le añaden 217 mg de **2** (1.38 mmoles). La mezcla formada se pone a reflujo durante 3 horas. La disolución resultante se filtra en caliente y el precipitado amarillo-naranja obtenido, se lava con éter etílico (2x5 mL) y se seca al vacío.<sup>76</sup>

Rdto.: 231 mg, 65%.  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{P}_2\text{ClRu}$  (515.92 g/mol): teórico C 39.54, H 5.62, N 16.28; exp. C 39.60, H 6.21, N 15.5%.  $S_{25^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 4.75$  (mg/mL). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  3079 (s),  $\nu(\text{C-C})_{\text{Cp}}$  1409, 1095 (s),  $\nu(\text{C-N})$  1278, 1231 (s) (Figura 2.14).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  4.0 - 4.25 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ , 12H), 4.62 (m,  $\text{CH}_2\text{N}$ , 12H), 4.70 (s, Cp, 5H) (Figura 2.15).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  -24.69 (s, PTA) (Figura 2.16).

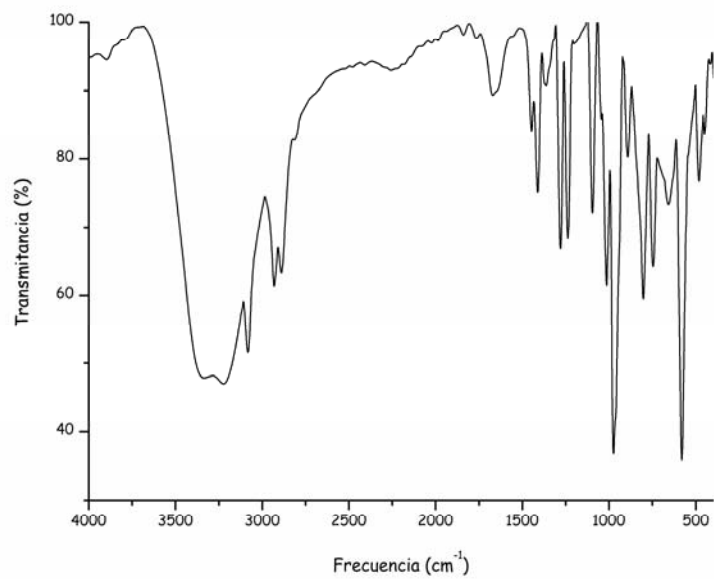


Figura 2.14. Espectro de IR de 5.

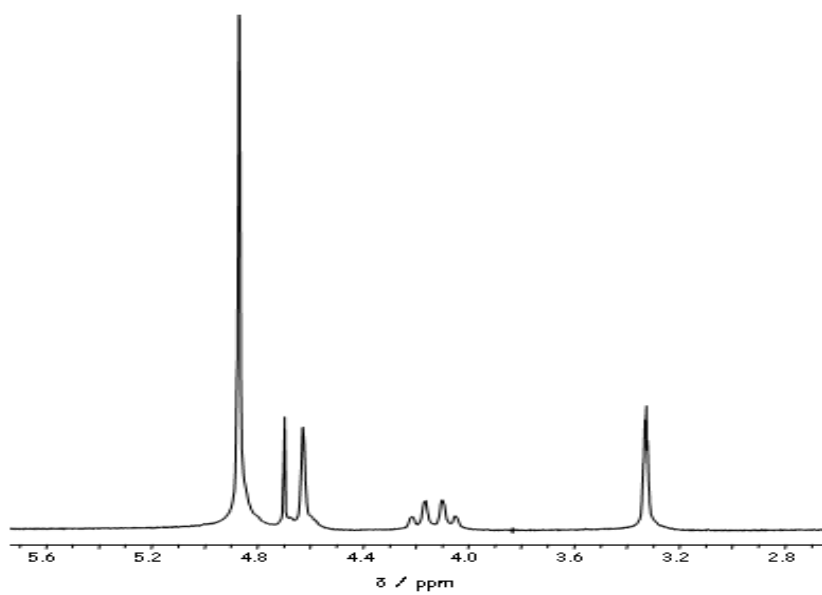


Figura 2.15. Espectro de <sup>1</sup>H RMN en CD<sub>3</sub>OD de 5.

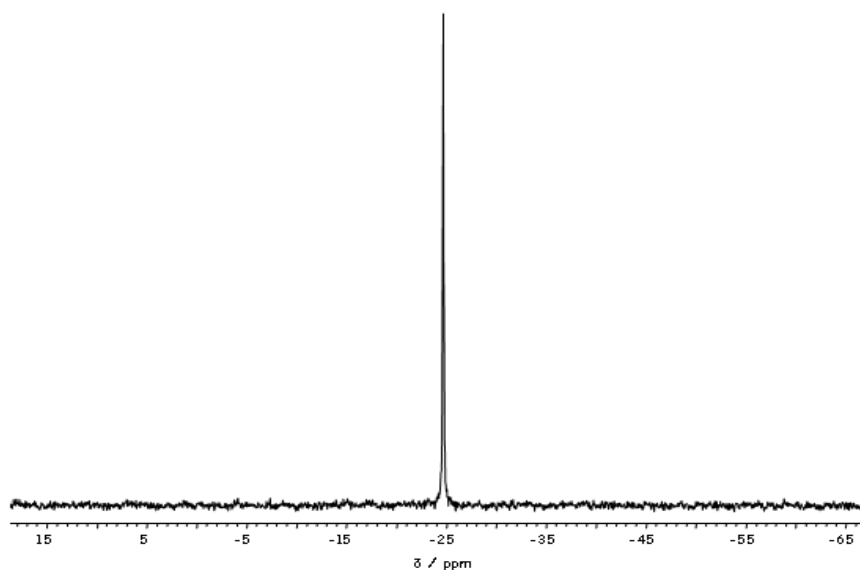


Figura 2.16. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CD}_3\text{OD}$  de 5.

#### 2.4.3. - Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (6)

A un balón que contiene 100 mg de 4 (0.14 mmoles) disueltos en 10 mL de acetona, se le añaden 80 mg de  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (3) (0.28 mmoles). La mezcla formada se pone a reflujo durante 4 horas. La disolución resultante se filtra en caliente y el precipitado amarillo-naranja obtenido, se lava con acetona (2x2 mL) y se seca al vacío.<sup>34</sup>

Rdto.: 0.077 g, 71 %.  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{F}_3\text{ClO}_3\text{P}_2\text{SRu}$  (785.16 g/mol) teórico C 47.42, H 4.49, N 5.35, S 4.08; exp. C 47.24, H 4.52, N 5.12, S 3.82%.  $S_{25^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 1.1$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OSO})_{\text{OTf}}$  1251 (s) (Figura 2.17).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  2.50 (s,  $\text{NCH}_3$ , 3H), 3.12-3.77 (m,  $\text{PCH}_2$ , 6H), 4.09-4.95 (m,  $\text{CH}_2\text{N}$ , 6H), 4.54 (s, Cp, 5H), 7.45-7.47 (m,  $\text{PPh}_3$ , 15H,) (Figura 2.18).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  48.87 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 49.17 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 12.7$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 51.97 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 15.3$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 58.76 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 59.44 (s,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ), 79.3 (s, Cp), 121.08 (c,  $^1J_{\text{CF}} = 321.4$  Hz,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ), 128.54-134.03 (m,  $\text{PPh}_3$ ) (Figura 2.19).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -15.56 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 54.81$  Hz, mPTA), 47.25 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 54.81$  Hz, PPh $_3$ ) (Figura 2.20).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -77.72 (s,  $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.21).

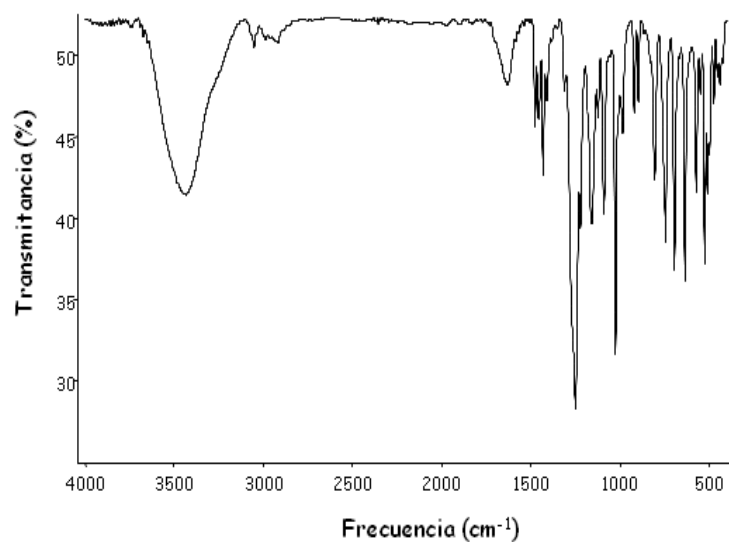


Figura 2.17. Espectro de IR de 6.

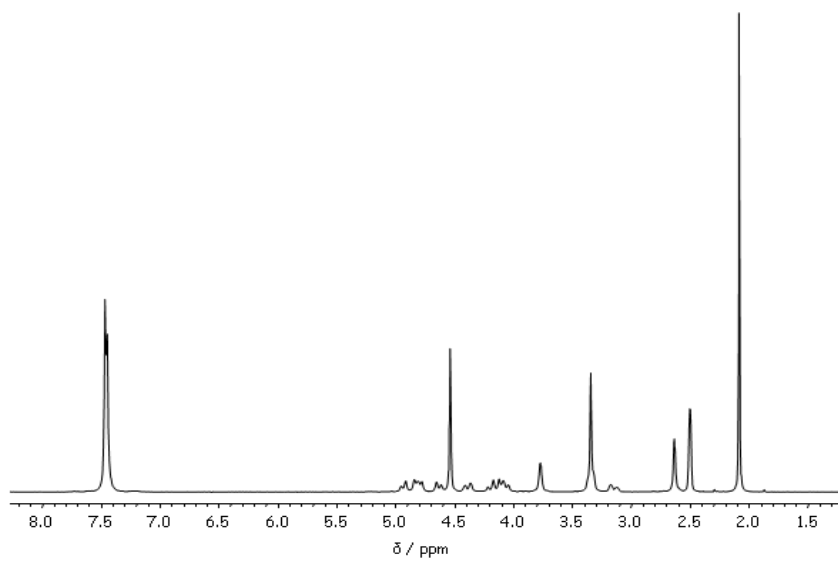


Figura 2.18. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en DMSO- $d_6$  de

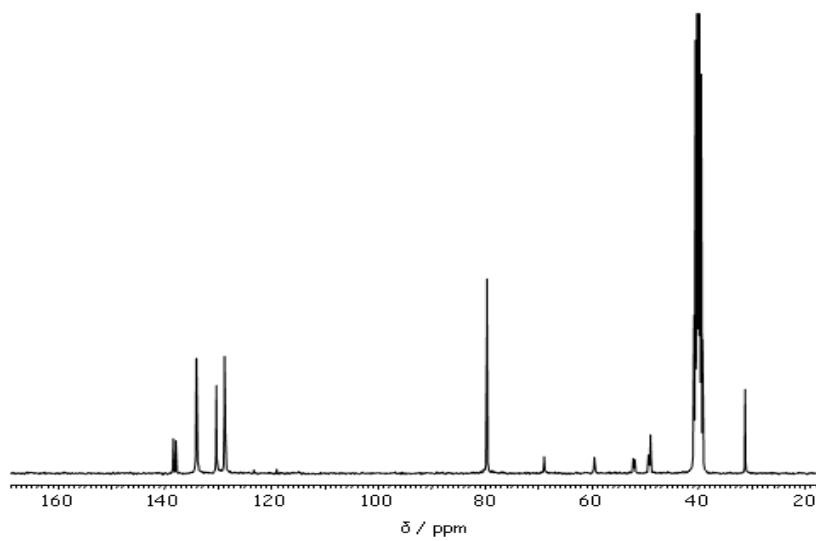


Figura 2.19. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **6**.

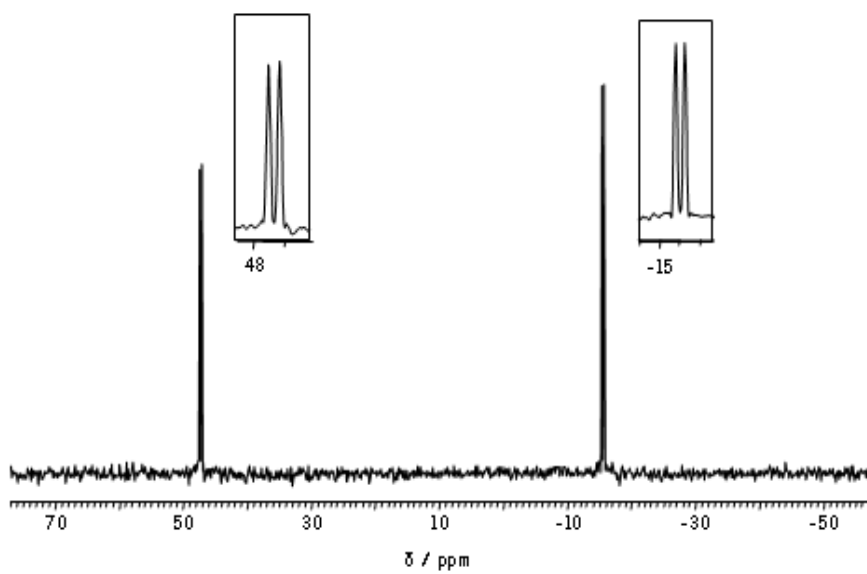


Figura 2.20. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  de **6**.

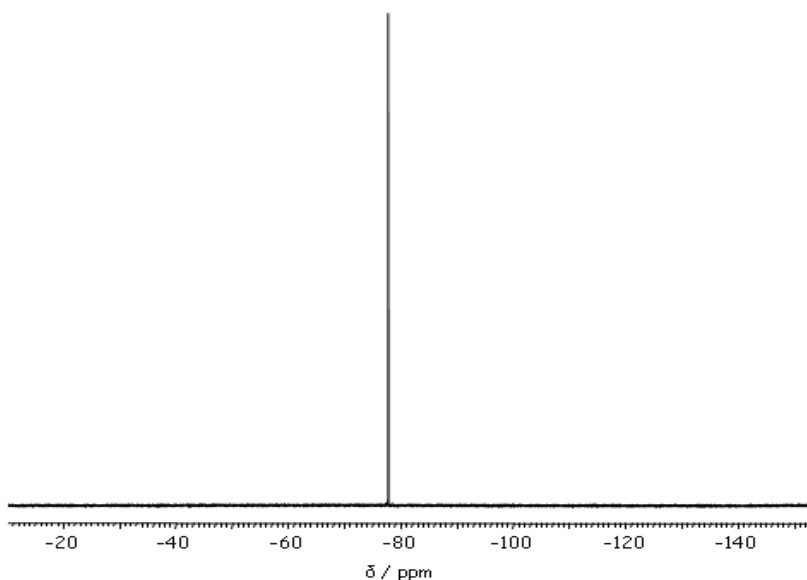


Figura 2.21. Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **6**.

#### 2.4.4. - Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**)

La estrategia de síntesis utilizada para la obtención de este complejo, se basó en la *modificación parcial* de la descrita previamente en la bibliografía.<sup>34</sup> En este proceso se usa la acetona como disolvente y por ende una reducción del tiempo de reacción, además de un incremento del rendimiento. Asimismo, esta modificación parcial, ha permitido optimizar dos rutas alternativas en la síntesis del citado complejo.

**Método A:** A un balón que contiene 1.0 g de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (**4**) (1.38 mmol) disueltos en 200 mL de acetona, se le adicionan 0.98 g de  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (**3**) (3.03 mmol). La mezcla resultante se pone a reflujo durante 4 horas. La disolución amarilla obtenida se enfría a la temperatura ambiente y el precipitado amarillo que resulta, se filtra, se lava con éter etílico (2x5 mL) y se seca al vacío.



**Método B:** A un balón que contiene 0.19 g de  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  (**5**) (0.37 mmoles) disueltos en 35 mL de cloroformo, se le adicionan lentamente 0.081 mL de  $\text{CH}_3\text{OTf}$  (0.73 mmoles). La mezcla resultante se pone a reflujo durante 2 horas. La disolución amarilla obtenida, se enfría a la temperatura ambiente y el precipitado amarillo que resulta se filtra, se lava con éter etílico (2x5 mL) y se seca al vacío.

El sólido amarillo obtenido se recristaliza en agua. Por lenta evaporación y a la temperatura ambiente, se obtuvieron varios cristales de los cuales algunos, fueron adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal (Tabla 2.15, *vide infra*).

Rdto.: 0.76 g, 64 % (Método A); 0.23 g, 74% (Método B).  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{F}_6\text{ClO}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Ru}$  (844.13 g/mol) teórico C 29.85, H 4.14, N 9.95, S 7.58; exp. C 29.84, H 4.06, N 9.94, S 7.83%.  $S_{25^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 16$ ,  $S_{22^\circ\text{C},\text{DMSO}} = 70$  mg/mL. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OSO})_{\text{OTf}}$  1261 (s) (Figura 2.22).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  2.84 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.93-4.17 (m,  $\text{PCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.35-4.62 (m,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3 + \text{NCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.90-5.04 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 4.86 (s, Cp, 5H) (Figura 2.23).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ , T =  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  49.59 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 51.54 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 35.03$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 52.80 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 34.02$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 60.67 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 21.03$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 69.39 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 78.88 (s,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ), 80.70 (s, Cp), 120.13 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 268.59$  Hz,  $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.24).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -10.77 (s, mPTA) (Figura 2. 25).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -78.84 (s,  $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.26).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  2.75 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.83-4.10 (m,  $\text{PCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.30-4.64 (m,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3 + \text{NCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.88 (s, Cp, 5H), 4.91-5.11 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), (Figura 2.27).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  48.73 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 51.26 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 35.6$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 52.77 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 36.52$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 59.76 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 22.48$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 68.82 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 78.15 (s,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ), 79.76 (s, Cp), 131.37 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 290.1$  Hz,  $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.28).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  -8.57 (s, mPTA) (Figura 2.29).

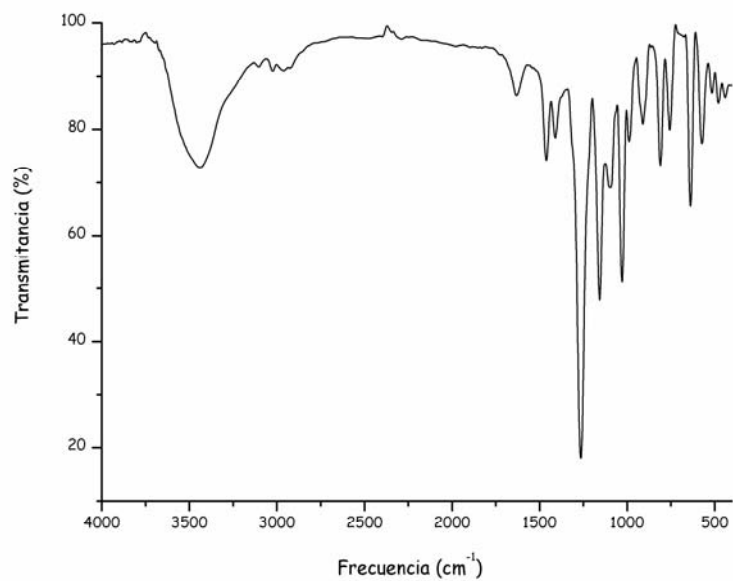


Figura 2.22. Espectro de IR de 7.

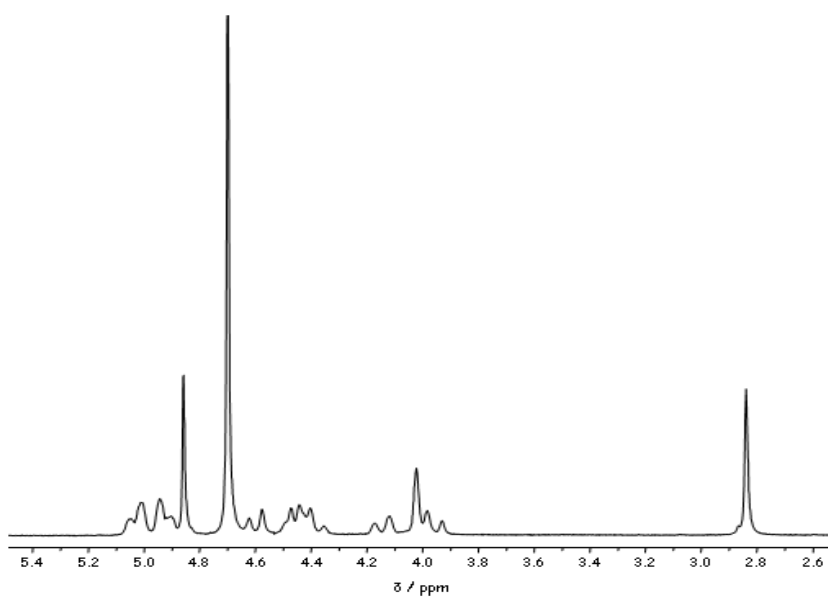


Figura 2.23. Espectro de <sup>1</sup>H RMN en D<sub>2</sub>O de 7.

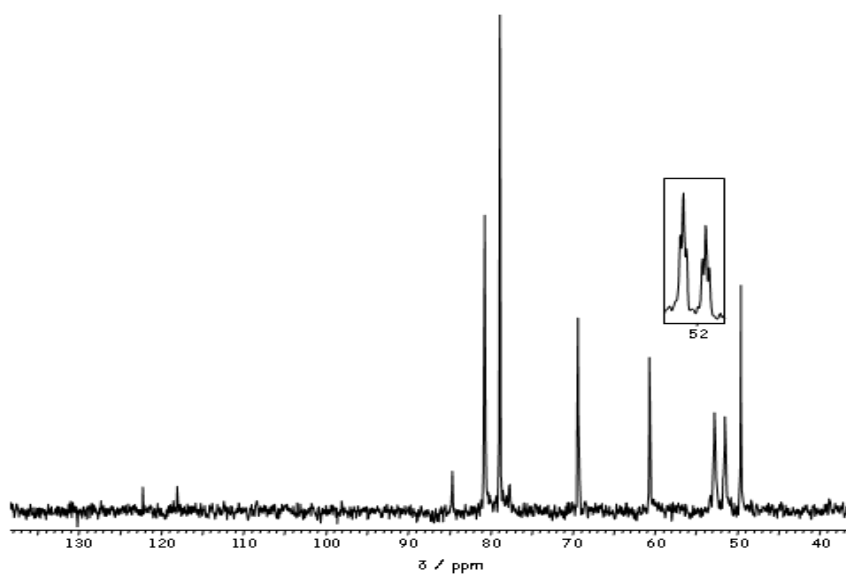


Figura 2.24. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 7.

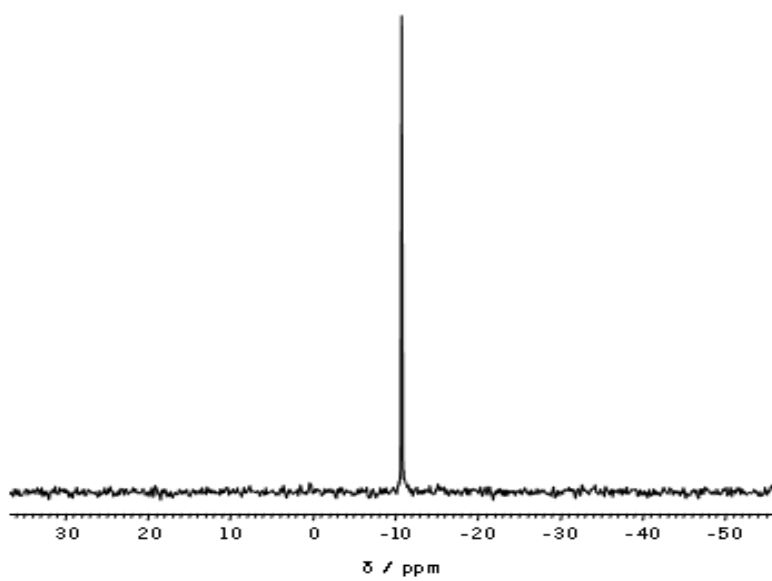


Figura 2.25. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 7.

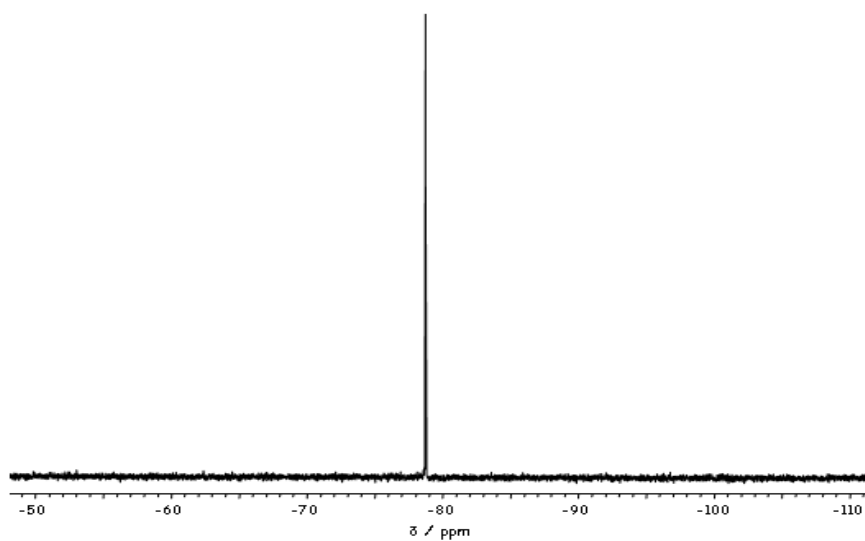


Figura 2.26. Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 7.

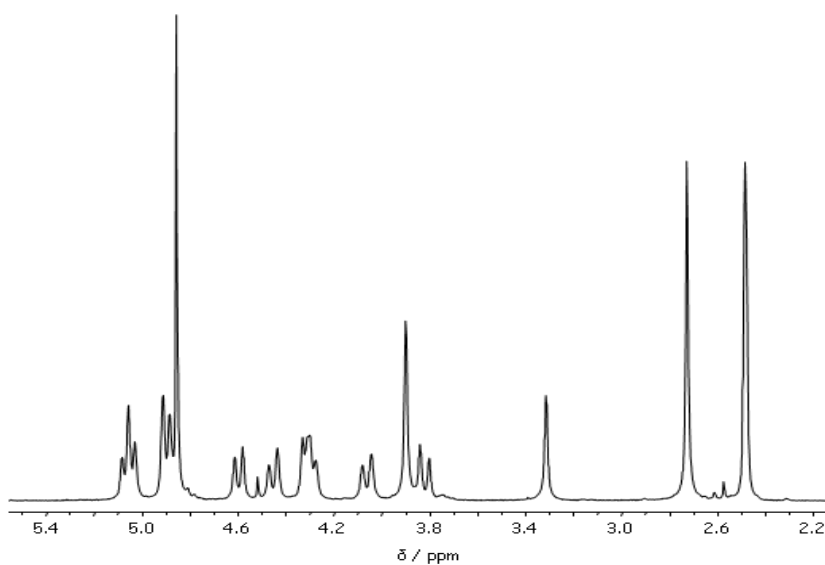


Figura 2.27. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de 7.

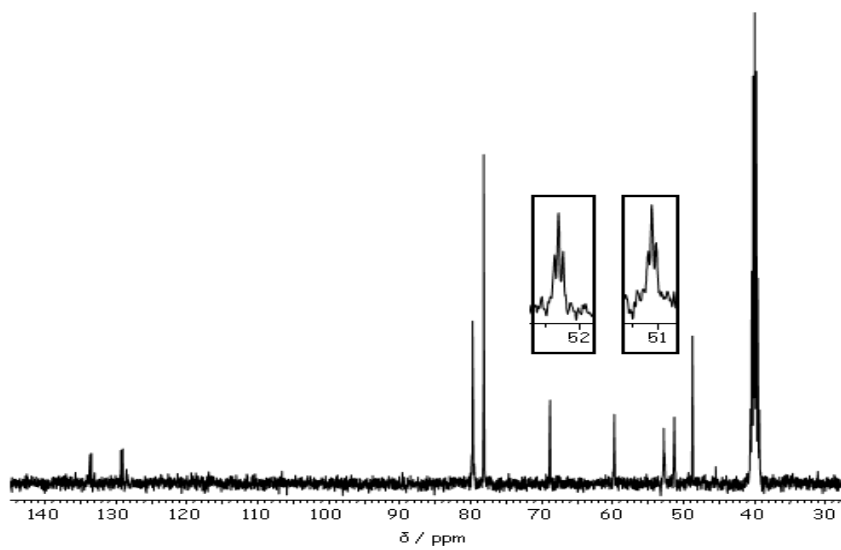


Figura 2.28. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de 7.

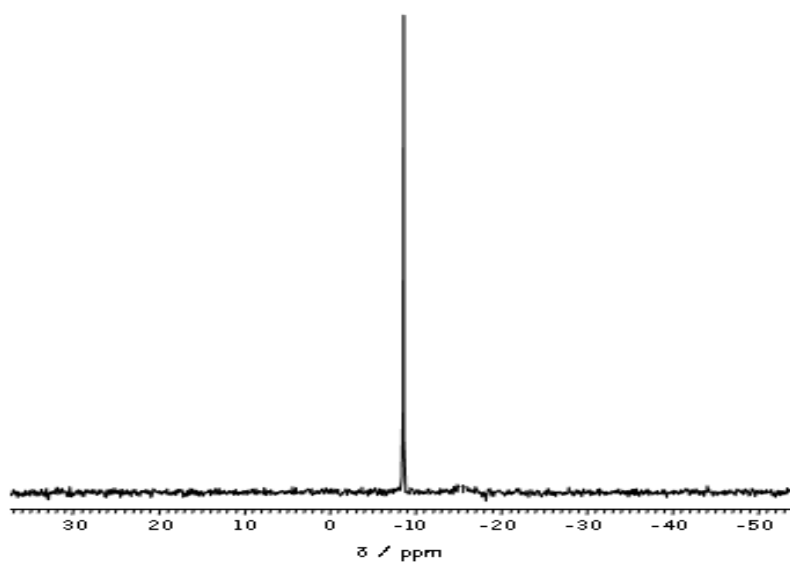


Figura 2.29. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de 7.

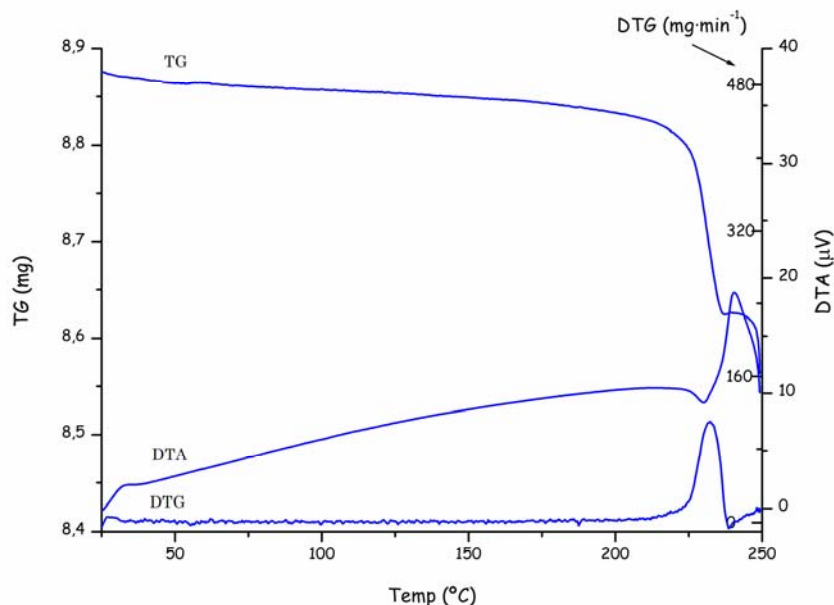


Figura 2.30. Análisis térmico de 7.

#### 2.4.5. - Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$ (8)

A un balón que contiene 0.100 g de 7 (0.12 mmoles) disueltos en 5 mL de agua, se le adicionan 0.068 g de  $\text{NaBF}_4$  (0.62 mmoles). La mezcla resultante se agita durante 25 minutos a la temperatura ambiente. El precipitado naranja formado, se filtra, se lava con éter etílico (2x2 mL) y se seca al vacío.

Rdto.: 0.062 g, 73%.  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{F}_8\text{P}_2\text{B}_2\text{RuCl}$  (719.60 g/mol) teórico C 31.71, H 4.86, N 11.67; exp. C 31.68, H 4.82, N 11.93%.  $S_{25^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 0.29$  mg/mL. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BF})_{\text{BF}_4}$  1035 (Figura 2.31).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  2.72 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.79-4.08 (m,  $\text{PCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.28-4.61 (m,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3 + \text{NCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.90-5.08 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 4.85 (s, Cp, 5H) (Figura 2.32).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  48.75 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 51.26 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 35.03$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 52.75 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 34.02$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 59.73 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 21.03$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 68.82 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 78.19 (s,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ), 79.74 (s, Cp) (Figura 2.33).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -8.66 (s, mPTA) (Figura 2.34).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -147.90 (m,  $\text{BF}_4$ ) (Figura 2.35).

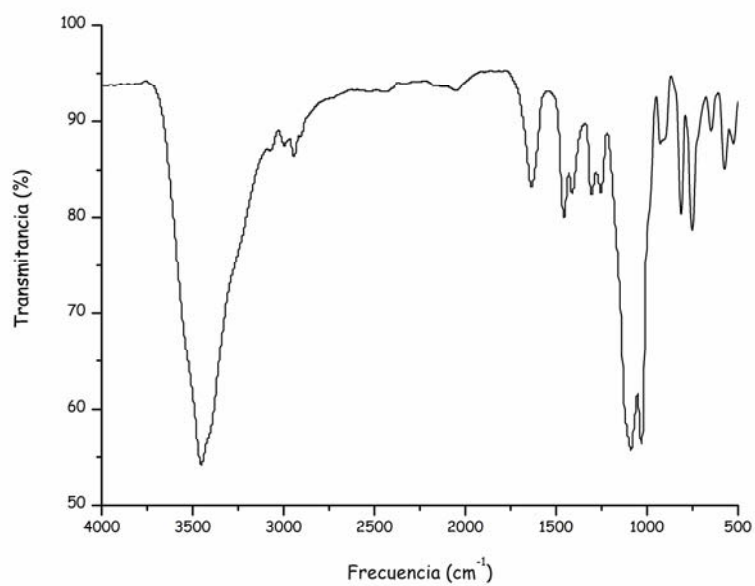


Figura 2.31. Espectro de IR de **8**.

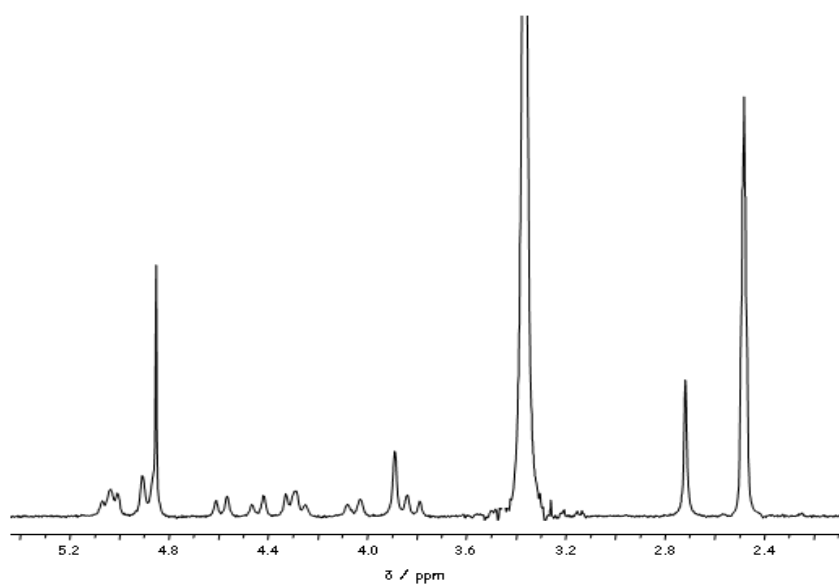


Figura 2.32. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **8**.

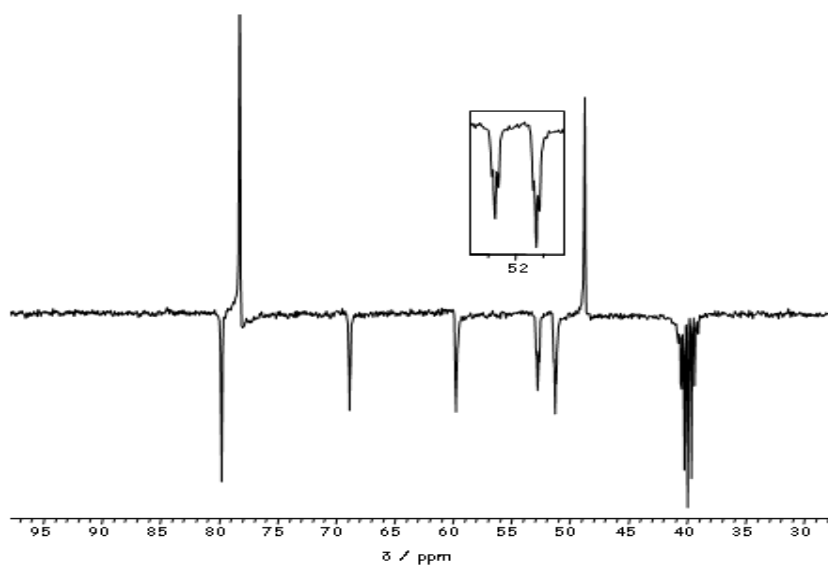


Figura 2.33. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **8**.

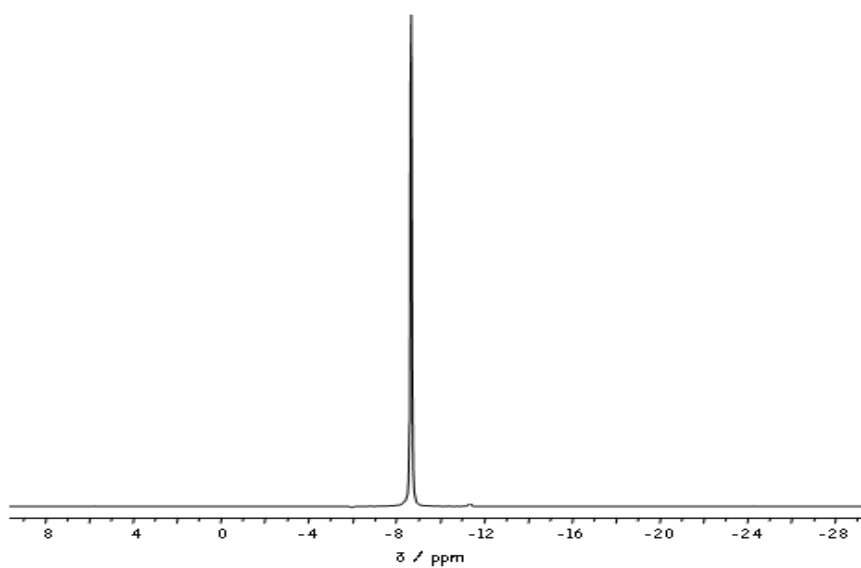


Figura 2.34. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **8**.



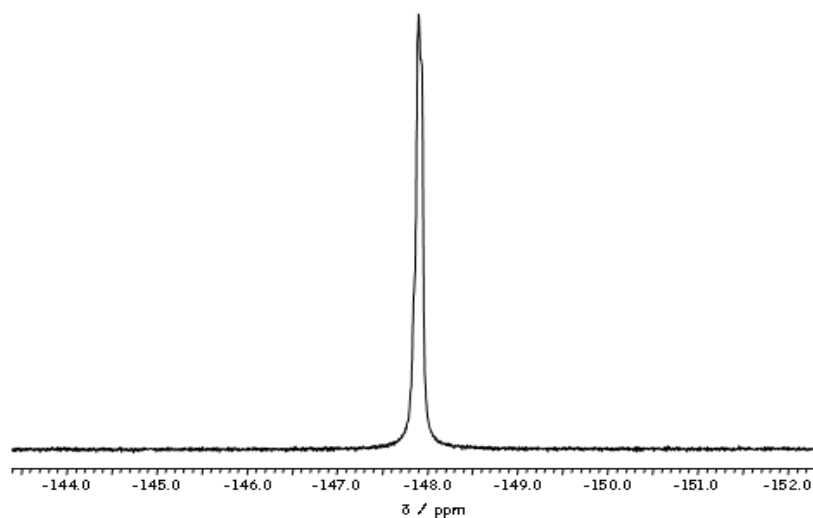


Figura 2.35. Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en DMSO- $d_6$  de **8**.

#### 2.4.6.- Síntesis de $[\text{RuCp}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

A un balón que contiene 100 mg de **7** (0.12 mmoles) disueltos en 2 mL de DMSO, se le añaden 46 mg de AgOTf (0.18 mmoles) disueltos en 2 mL de DMSO. La mezcla resultante se agita durante 17 horas a 80°C. El precipitado grisáceo formado (AgCl) se filtra bajo Argón y la disolución resultante es llevada al punto de sequedad. El residuo-aceitoso obtenido se lava con éter etílico (6x5 mL) y el sólido pulverulento amarillo-pálido formado, se seca al vacío.

El sólido amarillo-pálido obtenido se recristaliza en agua. Por evaporación lenta y a la temperatura ambiente, se obtuvieron varios cristales de los cuales, algunos fueron adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal (Tabla 2.15, *vide infra*).

Rdto.: 97 mg, 76.0 %.  $C_{24}H_{45}N_6F_9O_{12}P_2RuS_4$  (1071.91 g/mol) teórico C 26.86, H 4.20, N 7.84, S 11.96; exp. C 26.89, H 4.10, N 7.67, S 11.52%. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  (OSO)<sub>OTf</sub> 1257,  $\nu$ (SO)<sub>DMSO-κS</sub> 1025 (Figura 2.36).  $^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.54 (s, DMSO- $\kappa$ S, 6H), 2.78 (s, NCH<sub>3</sub>, 6H), 3.91-4.17 (m, PCH<sub>2</sub>N, 8H), 4.33-4.77 (m, PCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> + NCH<sub>2</sub>N, 8H), 4.95-5.22 (m, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>, 8H), 5.50 (s, Cp, 5H) (Figura 2.37).  $^{13}C\{^1H\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  39.88 (CH<sub>3</sub>, DMSO- $\kappa$ S), 48.90 (s, NCH<sub>3</sub>), 52.17 (bd,  $^1J_{CP}$ = 34.62 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 53.02 (bd,  $^1J_{CP}$ = 39.422 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 59.88 (bd,  $^1J_{CP}$ = 25.68 Hz, PCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 68.38 (s, NCH<sub>2</sub>N), 79.53 (s, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 84.55 (s, Cp), 121.04 (q,  $^1J_{CF}$ = 320.15 Hz,  $\nu$ OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (Figura 2.38).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -11.25 (s, mPTA) (Figura 2.39).  $^{19}F\{^1H\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -77.74 (s, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (Figura 2.40).  $^1H$  RMN (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  2.85 (s, NCH<sub>3</sub>, 6H), 3.43 (s, DMSO- $\kappa$ S, 6H), 4.01-4.27 (m, PCH<sub>2</sub>N, 8H), 4.41-4.62 (m, PCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> + NCH<sub>2</sub>N, 8H), 4.93-5.13 (m, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>, 8H), 5.36 (s, Cp, 5H) (Figura 2.41).  $^{13}C\{^1H\}$  RMN (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  39.88 (m, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), 49.08 (s, NCH<sub>3</sub>), 52.28 (bd,  $^1J_{CP}$ = 37.23 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 52.68 (bd,  $^1J_{CP}$ = 36.60 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 57.63 (CH<sub>3</sub>, DMSO- $\kappa$ S), 60.14 (bd,  $^1J_{CP}$ = 26.14 Hz, PCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 68.61 (s, NCH<sub>2</sub>N), 80.03 (s, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 84.23 (s, Cp), 119.54 (q,  $^1J_{CF}$ =315.05 Hz,  $\nu$ OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (Figura 2.42).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  -12.73 (s, mPTA) (Figura 2.43).

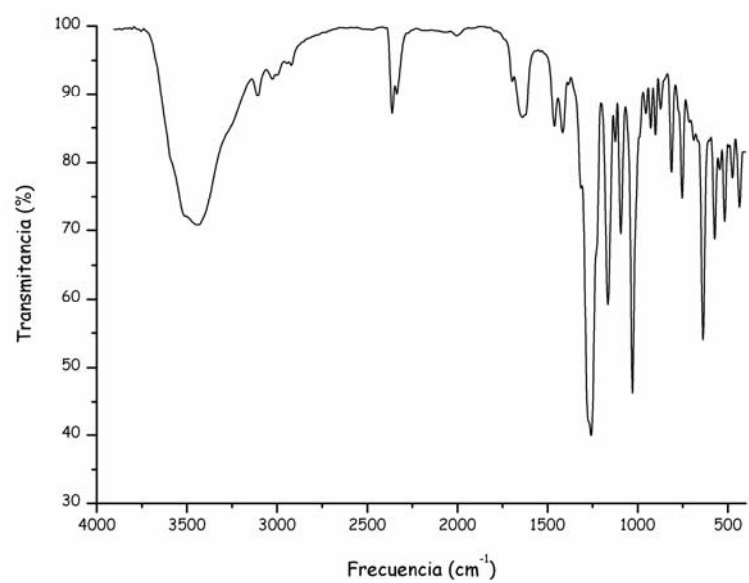


Figura 2.36. Espectro de IR de 9.

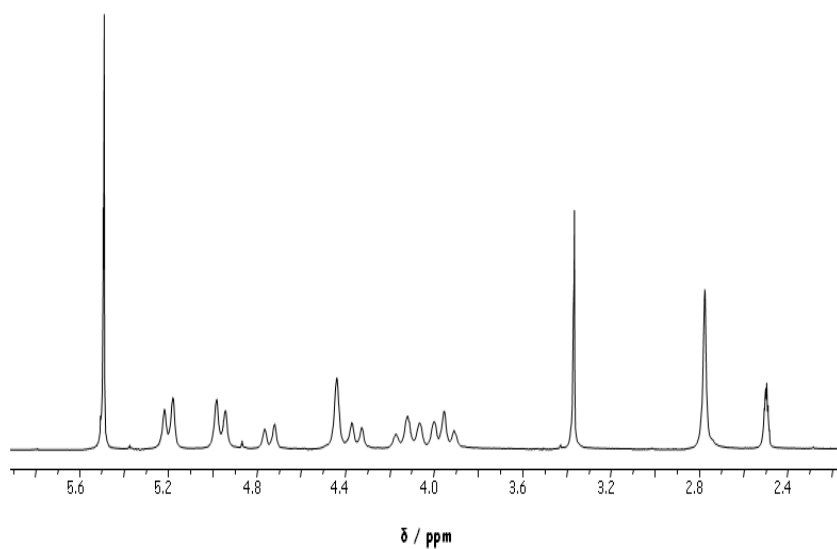


Figura 2.37. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de 9.

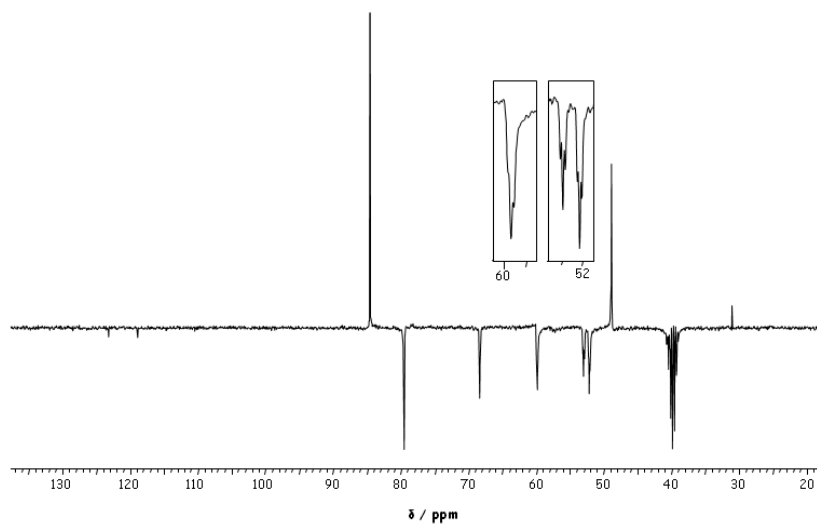


Figura 2.38. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **9**.

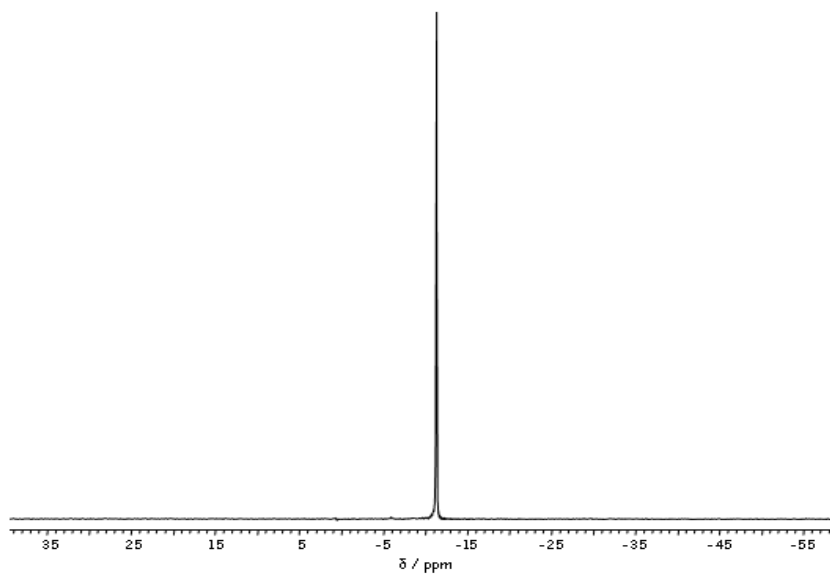


Figura 2.39. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **9**.

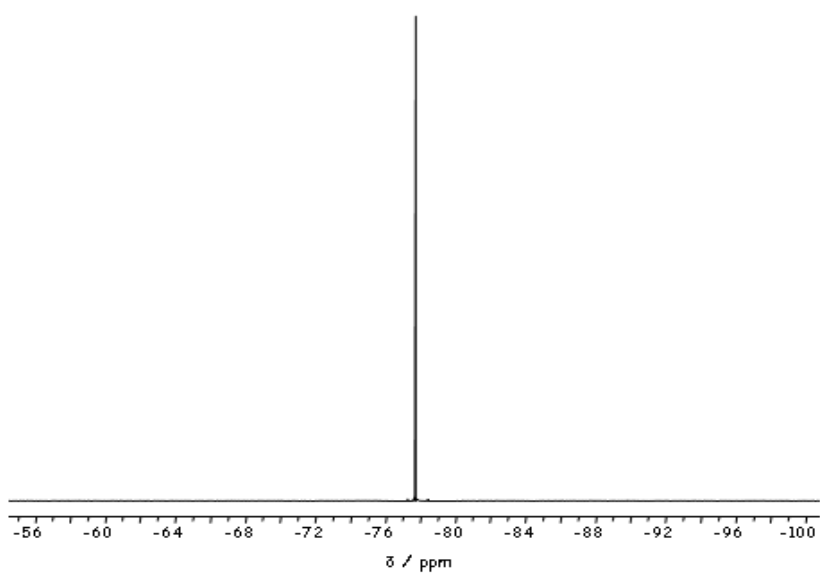


Figura 2.40 Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **9**.

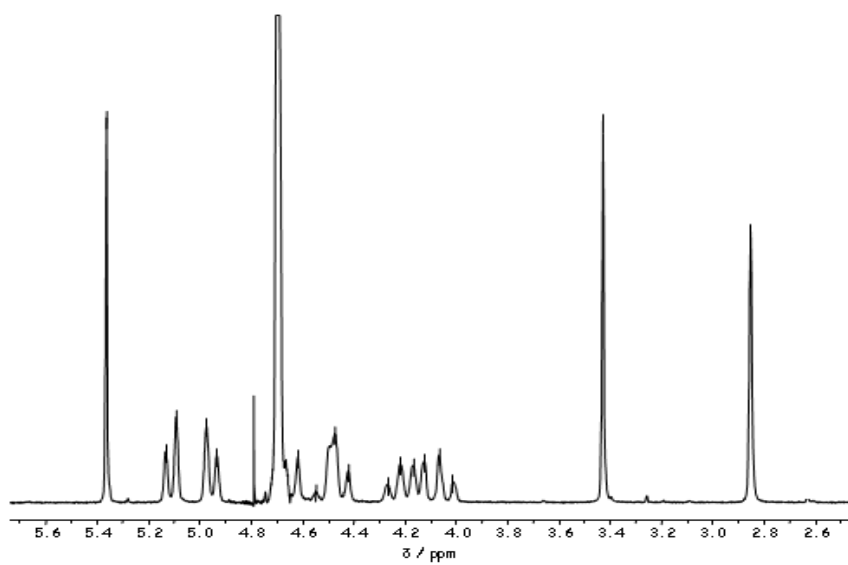


Figura 2.41. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **9**.

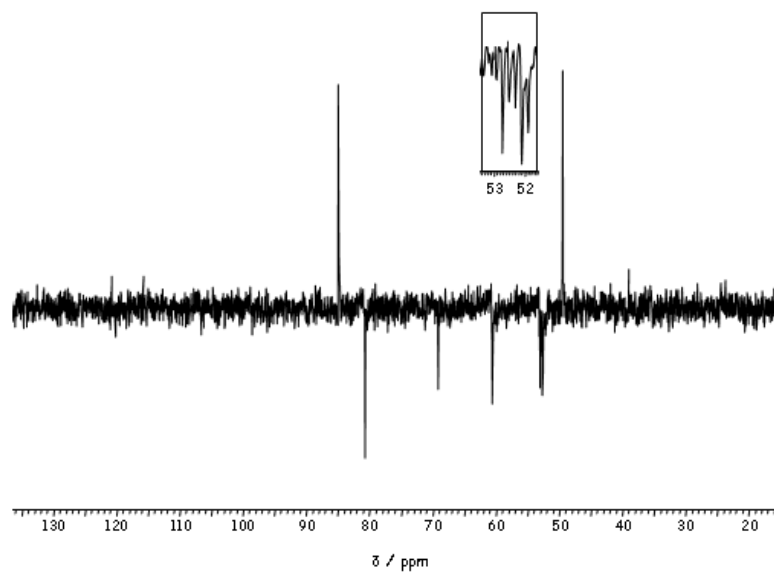


Figura 2.42. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **9**.

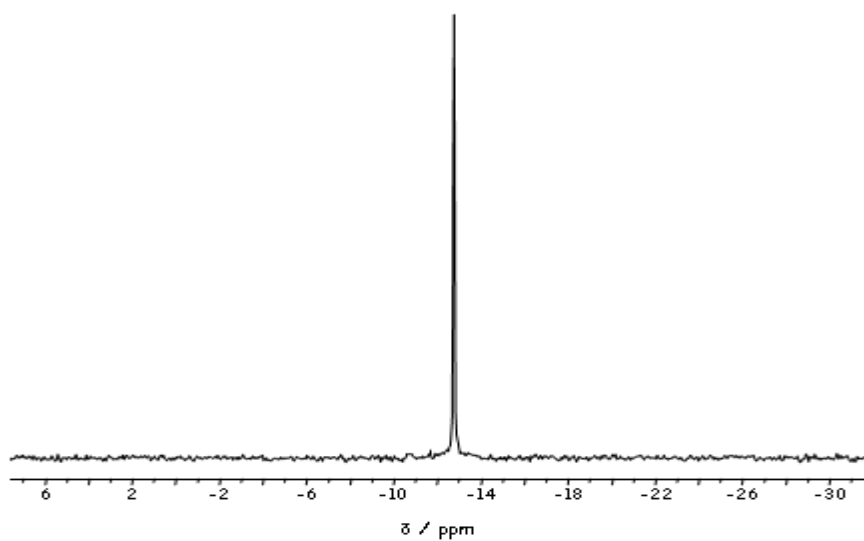


Figura 2.43. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **9**.

**2.4.7. - Síntesis de  $[\text{RuCp}(\text{mPPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (10)**

A un balón que contiene 200 mg de **7** (0.24 mmoles) disueltos en 20 mL de agua, se le adicionan 82 mg de AgOTf (0.32 mmoles) disueltos en 1.2 mL de agua. La mezcla resultante se agita durante 4 horas a la temperatura ambiente. El precipitado grisáceo formado se filtra bajo Argón y la disolución resultante es llevada al punto de sequedad. El residuo-aceitoso obtenido se lava con éter etílico (8x5 mL) y el sólido pulverulento amarillo-naranja formado, se seca al vacío.

Rdto.: 141.8 mg, 70.1 %.  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{F}_9\text{O}_{11.5}\text{P}_2\text{RuS}_3$  (1030.84 g/mol) teórico C 27.98, H 4.26, N 8.15, S 9.31; exp. C 28.01, H 4.17, N 8.20, S 9.25%.  $S_{22^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 55$ ,  $S_{22^\circ\text{C},\text{DMSO}} = 98.33$ ,  $S_{22^\circ\text{C},\text{CH}_3\text{OH}} = 5.8\text{mg/mL}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$  3459, 3357,  $\nu(\text{OSO})_{\text{OTf}}$  1239 (Figura 2.44).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  1.11 (t,  $\text{CH}_3$ , éter), 2.85 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.49 (q,  $\text{CH}_2$ , éter), 3.99-4.20 (m,  $\text{PCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.46-4.61 (m,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3 + \text{NCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.90 (s, Cp, 5H), 4.94-5.08 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H) (Figura 2.45).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  14.54 (s,  $\text{CH}_3$ , éter), 49.72 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 51.08 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 37.92$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 52.19 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 32.32$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 60.04 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 21.08$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 66.42 (s,  $\text{CH}_2$ , éter), 69.35 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 77.74 (s,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ), 80.71 (s, Cp), 120.10 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 315.19$  Hz,  $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.46).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -10.69 (s, mPPTA) (Figura 2.47).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -78.72 (s,  $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.48).

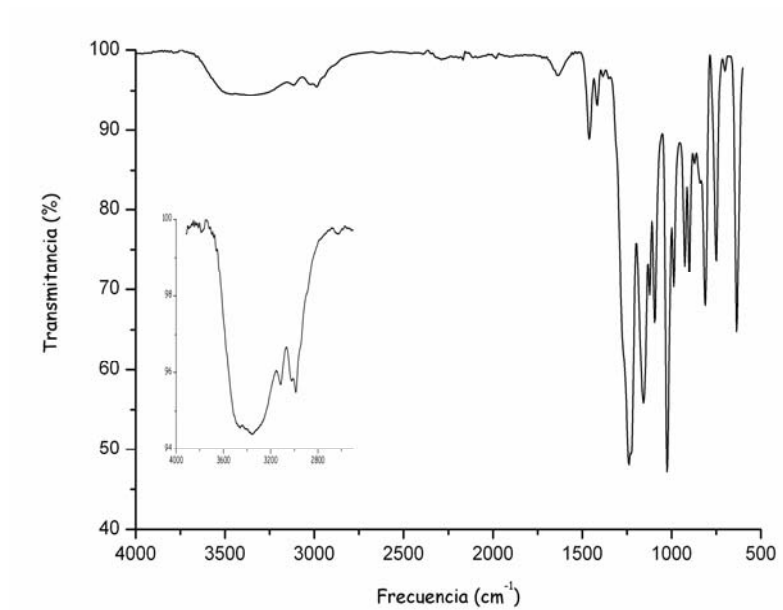


Figura 2.44. Espectro de IR de 10.

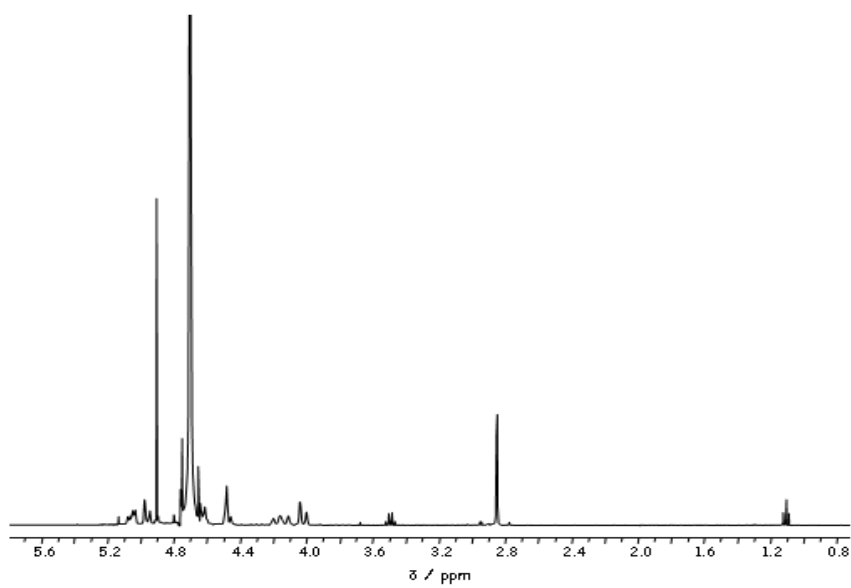


Figura 2.45. Espectro de <sup>1</sup>H RMN en D<sub>2</sub>O de 10.



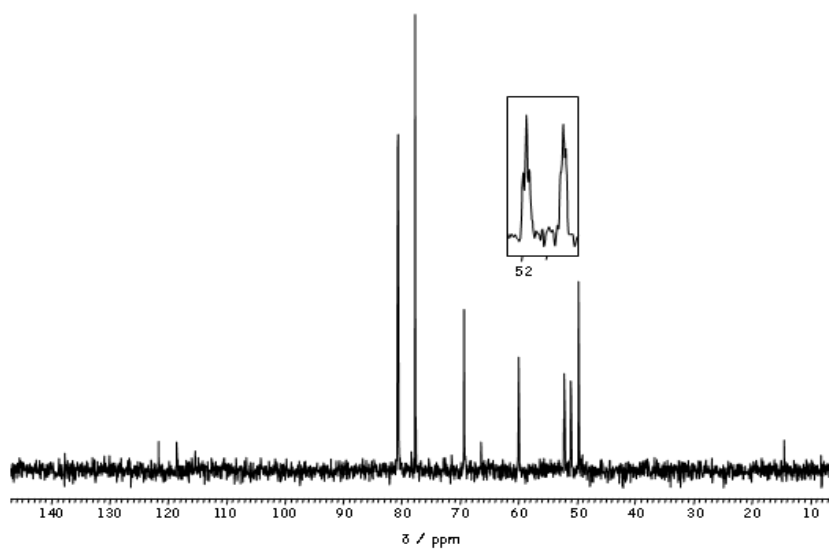


Figura 2.46. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 10.

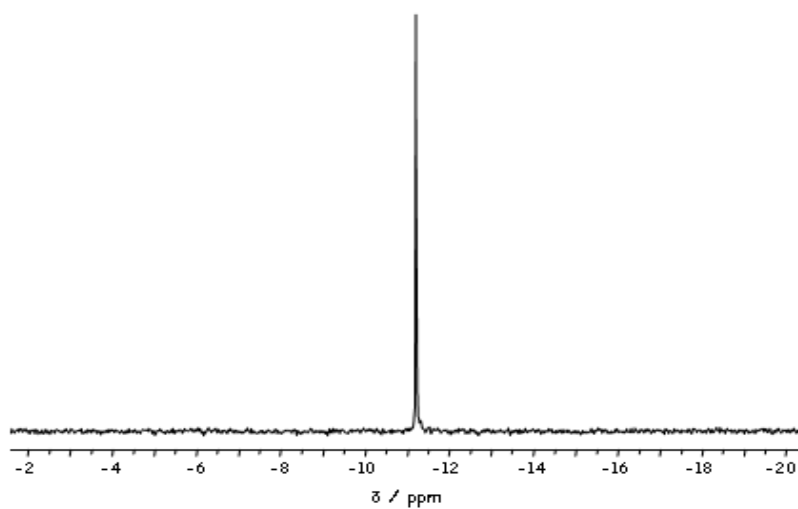


Figura 2.47. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 10.

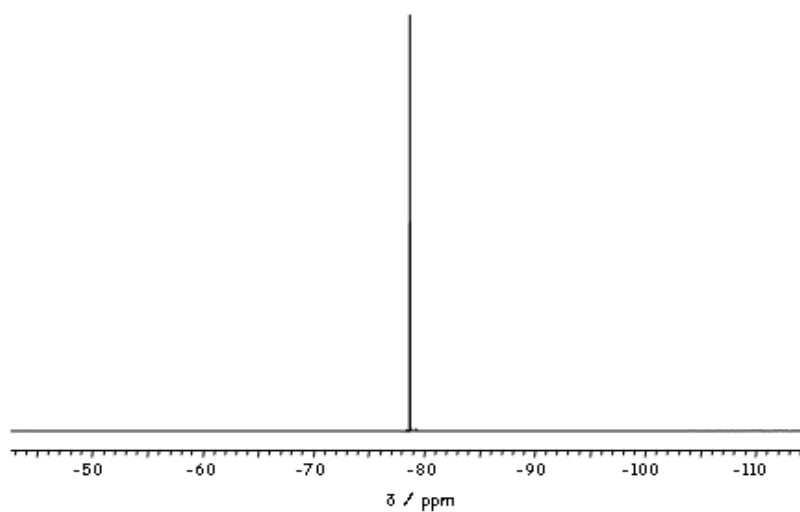


Figura 2.48. Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 10.

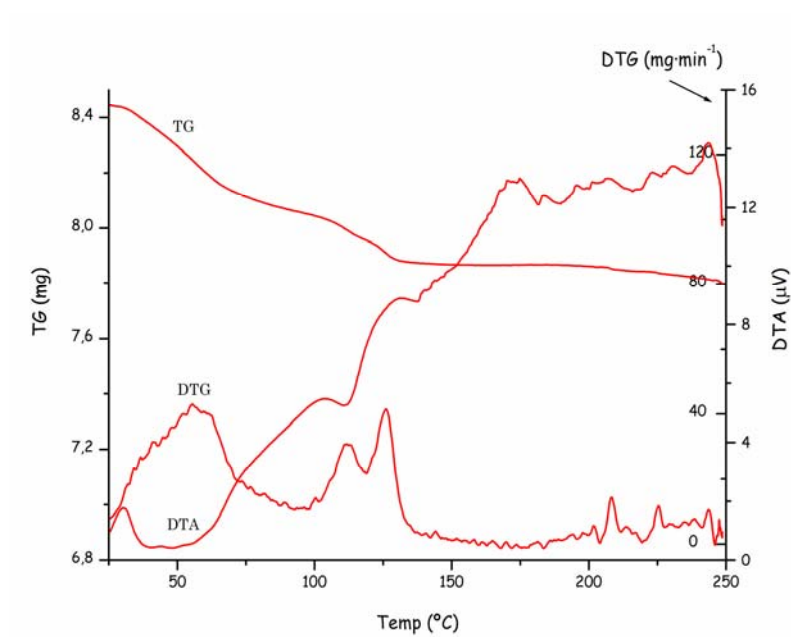


Figura 2.49. Análisis térmico de 10.

#### 2.4.8. - Síntesis de $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ (11)

La estrategia utilizada para la obtención de este complejo, se basa en dos rutas alternativas.

**Método A:** A un balón que contiene 90.5 mg de **7** (0.11 mmoles) disueltos en 6 mL de agua, se le añaden 6 mg de NaOH (0.15 mmol). La mezcla resultante se agita durante 1 hora a la temperatura ambiente. El precipitado grisáceo formado, se filtra bajo Argón y la disolución resultante es llevada al punto de sequedad. El residuo-aceitoso obtenido se lava con éter etílico (8x5 mL) y el sólido pulverulento amarillo-naranja formado, se seca al vacío.

**Método B:** A un balón que contiene 42 mg de **10** (0.041 mmoles) disueltos en 6 mL de agua, se le adicionan 1.72 mg de NaOH (0.043 mmol). La mezcla resultante se agita durante 1 hora a la temperatura ambiente. El precipitado grisáceo formado, se filtra bajo Argón y la disolución resultante es llevada al punto de sequedad. El residuo-aceitoso obtenido se lava con éter etílico (8x5 mL) y el sólido pulverulento amarillo-naranja formado, se seca al vacío.

Rdto.: (A) 46.3 mg, 48 % (B) 32.30 mg, 76.90%.  $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{F}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{RuS}_2$  (899.80 g/mol) teórico C 33.34, H 5.11, N 7.11, S 9.34; exp. C 33.12, H 5.14, N 7.20, S 9.12%.  $S_{22^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 30.7$ ,  $S_{22^\circ\text{C},\text{DMSO}} = 62.7$ ,  $S_{22^\circ\text{C},\text{CH}_3\text{OH}} = 19.2$  mg/mL. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$  3533, 3514,  $\nu(\text{OSO})_{\text{OTf}}$  1239 (Figura 2.50).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  1.11 (t,  $\text{CH}_3$ , éter), 2.84 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.49 (q,  $\text{CH}_2$ , éter), 3.98-4.17 (m,  $\text{PCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.44-4.63 (m,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ , +  $\text{NCH}_2\text{N}$ , 8H), 4.85 (s, Cp, 5H), 4.93-5.03 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H) (Figura 2.51).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  14.53 (s,  $\text{CH}_3$ , éter), 49.64 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 51.41 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 26.72$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 52.64 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 35.12$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 60.44 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 15.44$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 66.54 (s,  $\text{CH}_2$ , éter), 69.31 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 78.24 (s,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ), 80.58 (s, Cp), 120.22 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 374.75$  Hz,  $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.52).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -8.59 (s, mPTA) (Figura 2.53).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -78.77 (s,  $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) (Figura 2.54).

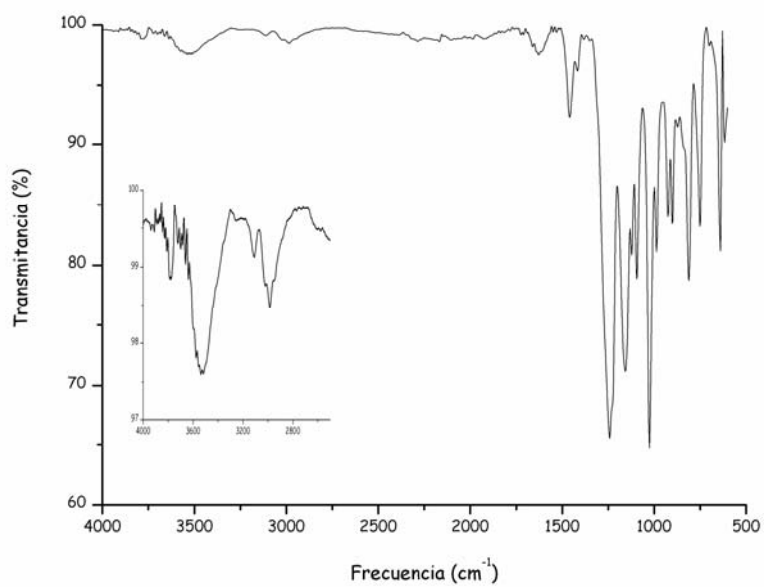


Figura 2.50. Espectro de IR de 11.

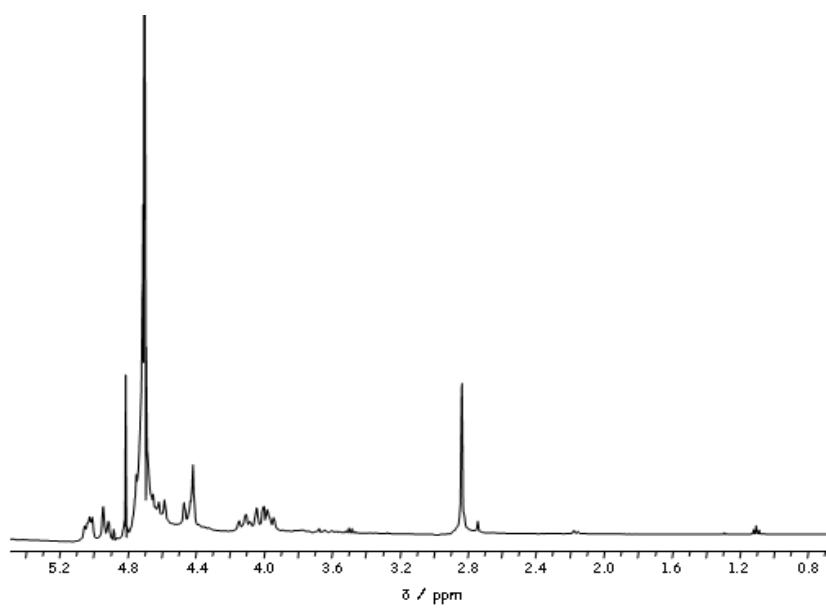


Figura 2.51. Espectro de <sup>1</sup>H RMN en D<sub>2</sub>O de 11.

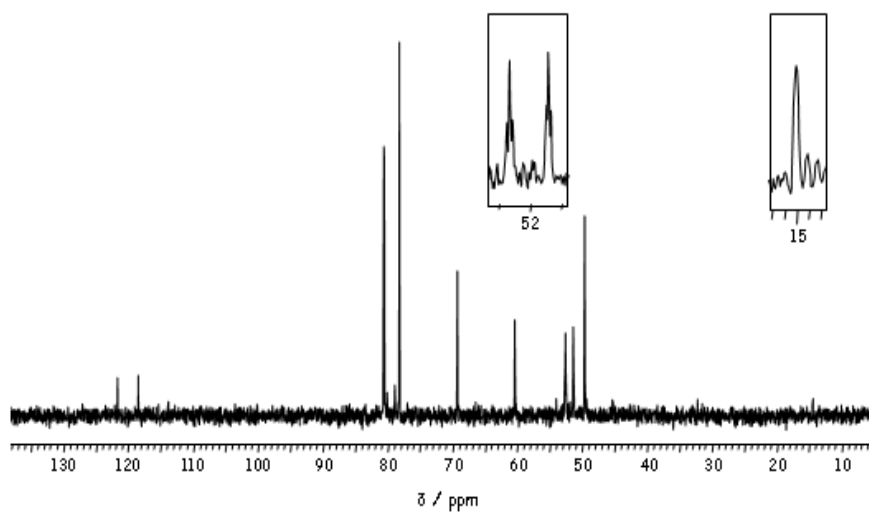


Figura 2.52. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 11.

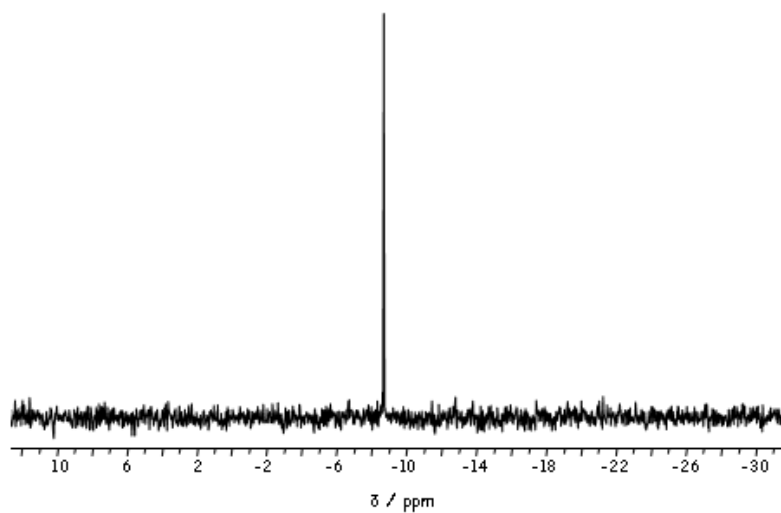


Figura 2.53. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 11.

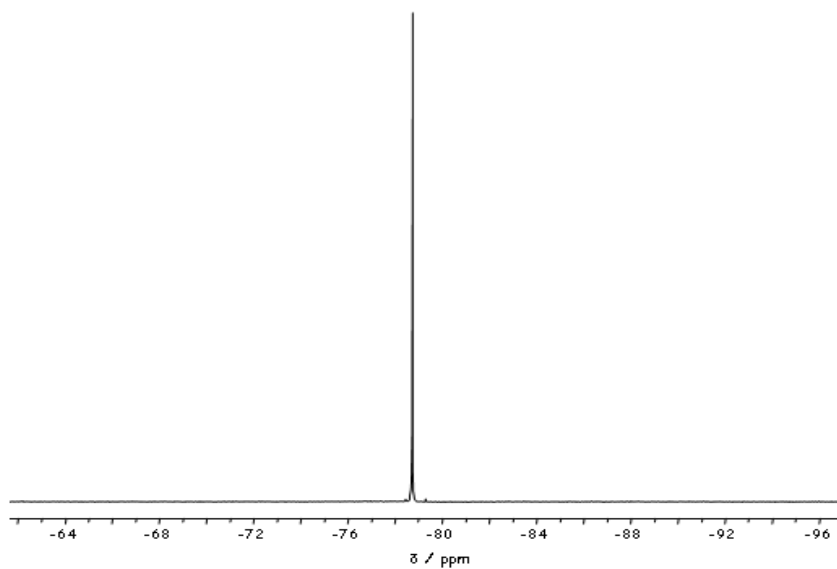


Figura 2.54. Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de 11.

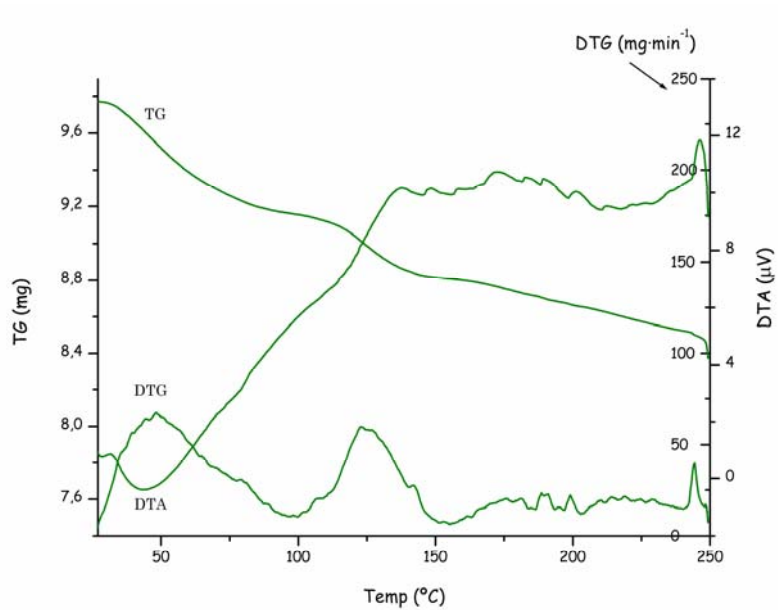


Figura 2.55. Análisis térmico de 11.

## 2.5. REACTIVIDAD

### 2.5.1.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) con $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (**3**) en función del volumen de acetona

Se basa en la *modificación* del volumen de disolvente empleado en el **Método B** de la síntesis del complejo **7** (*vide supra*).

Se preparan dos disoluciones con 100 mg de **4** (0.14 mmoles) y 90 mg de **3** (0.28 mmoles), disueltos en (a) 10 mL y (b) 25 mL de acetona, respectivamente. Las disoluciones se ponen a refluxo durante 4 horas. Los precipitados obtenidos (a) naranja y (b) amarillo, se filtran al vacío, se lavan con éter etílico (2x2 mL) y se secan al vacío.

*Experimento (a):*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -15.56 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.81$  Hz, mPTA) y 47.25 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.81$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) (**6**), -8.57 (s, mPTA) (**7**) (Figura 2.56). *Experimento (b):*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -8.57 (s, mPTA) (**7**) (Figura 2.29).

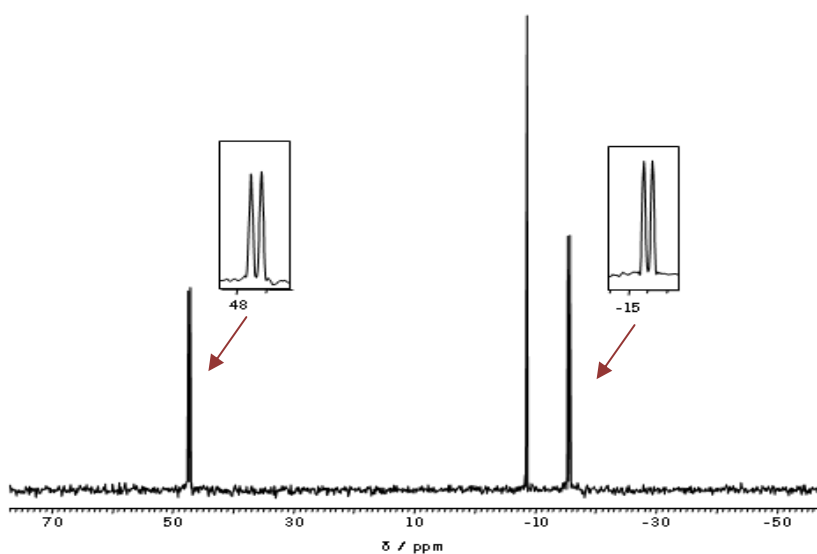


Figura 2.56 Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **6** y **7**.

### 2.5.2.- Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (**6**) con $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (**3**)

A una disolución de 100 mg de **6** (0.13 mmoles) en 25 mL de acetona, se le añaden 49 mg de **3** (0.15 mmoles). El precipitado naranja formado, tras 4 horas de reflujo, se filtra al vacío y a la temperatura ambiente. Asimismo, la disolución resultante es llevada al punto de sequedad, obteniéndose un sólido-pulverulento de color naranja. La caracterización por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de ambos sólidos, no muestra modificación apreciable en el valor del desplazamiento químico respecto a **6** y **3**.



*Sólido obtenido* (precipitado naranja):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -15.56 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.81$  Hz, mPTA) y 47.25 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.81$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) (**6**) (Figura 2.20). *Filtrado* (sólido naranja):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -15.61 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.77$  Hz, mPTA) y 47.27 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 52.52$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ) (**6**); -86.34 (s, mPTA) (**3**) (Figura 2.57).

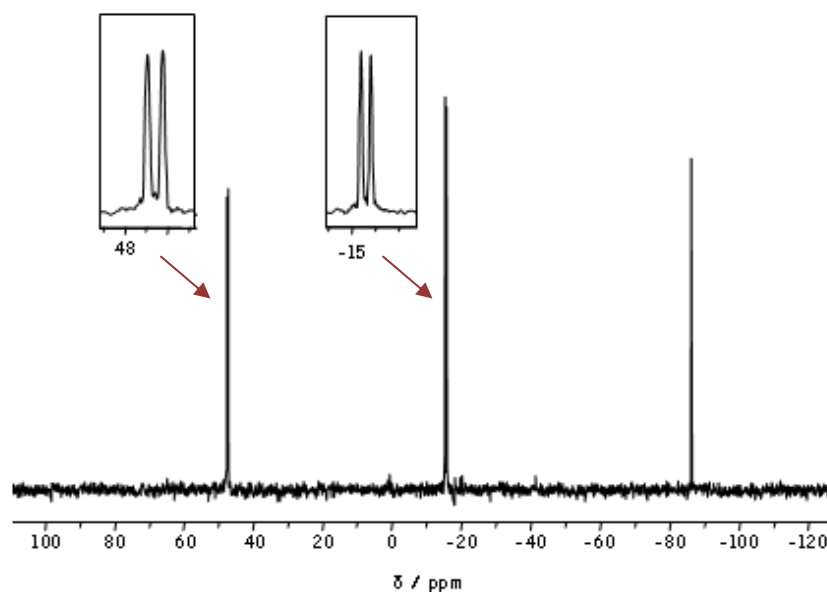


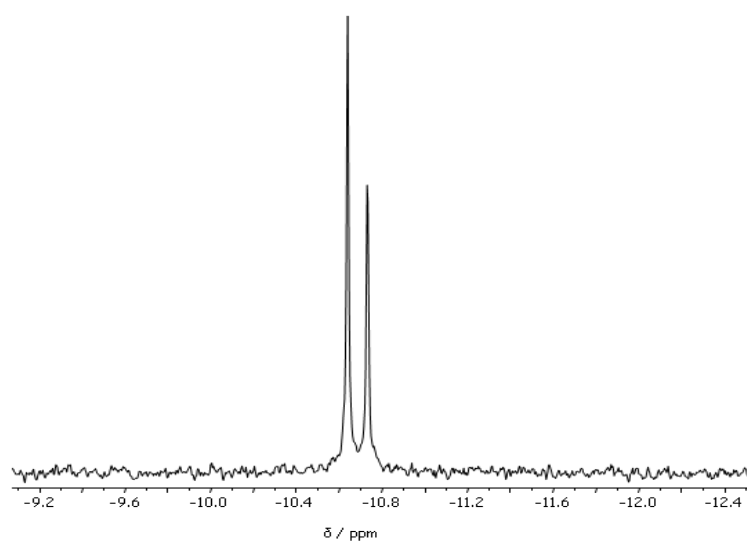
Figura 2.57. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en DMSO- $d_6$  de **6** y **3**.

### 2.5.3. - Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) con $\text{H}_{2(g)}$ y $\text{CO}_{(g)}$

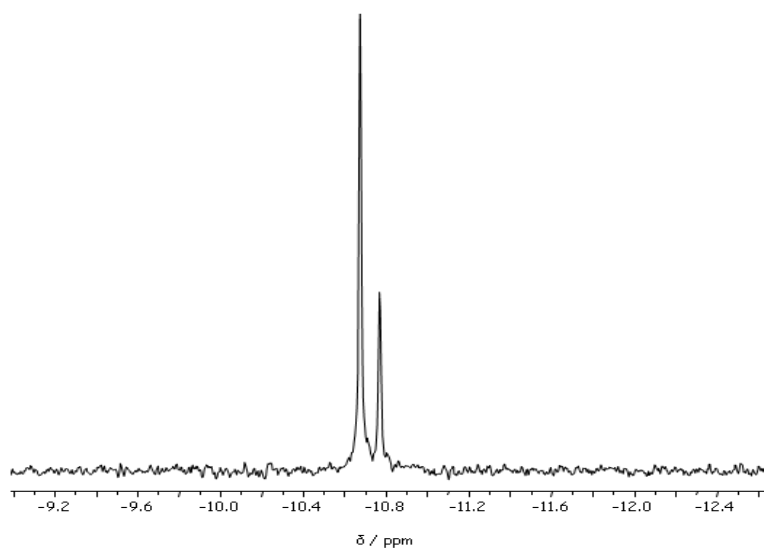
Se preparan dos disoluciones del complejo **7** (8 mg, 0.01 mmol) en 0.5 mL de  $\text{D}_2\text{O}$  en sendos tubos de RMN de 5 mm. A una, se le burbujea  $\text{H}_{2(g)}$  mientras que a la otra,  $\text{CO}_{(g)}$  durante unos minutos. La evolución de ambas reacciones por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, no muestra cambio en el valor del desplazamiento químico (-10.77 ppm), tanto a la temperatura ambiente como a valores superiores ( $T \sim 40$  y  $80^\circ\text{C}$ ).

#### 2.5.4. - Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) con $\text{AgOTf}$

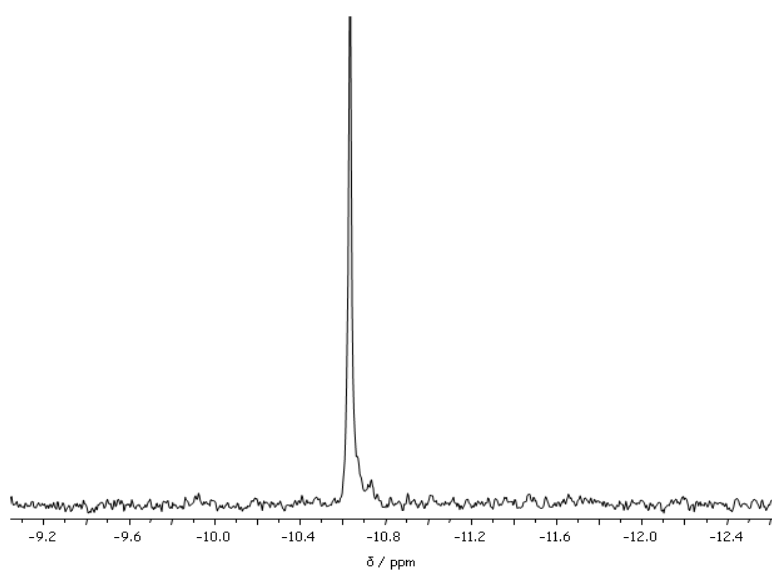
En un tubo de RMN de 5 mm, se adicionan 9.5 mg de **7** (0.01 mmoles) disueltos en 0.8 mL de  $\text{D}_2\text{O}$ . A la disolución resultante, se le añaden: (i) 2 mg (Figura 2.58); (ii) 0.6 mg (Figura 2.59) y (iii) 0.8 mg (Figura 2.60) de  $\text{AgOTf}$ . La evolución de la reacción, por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, muestra una progresiva conversión de **7** a  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**10**) (~58, 70 y 100 %).



**Figura 2.58** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **7** con 2 mg de  $\text{AgOTf}$  después de 30 minutos en el ultrasonido.



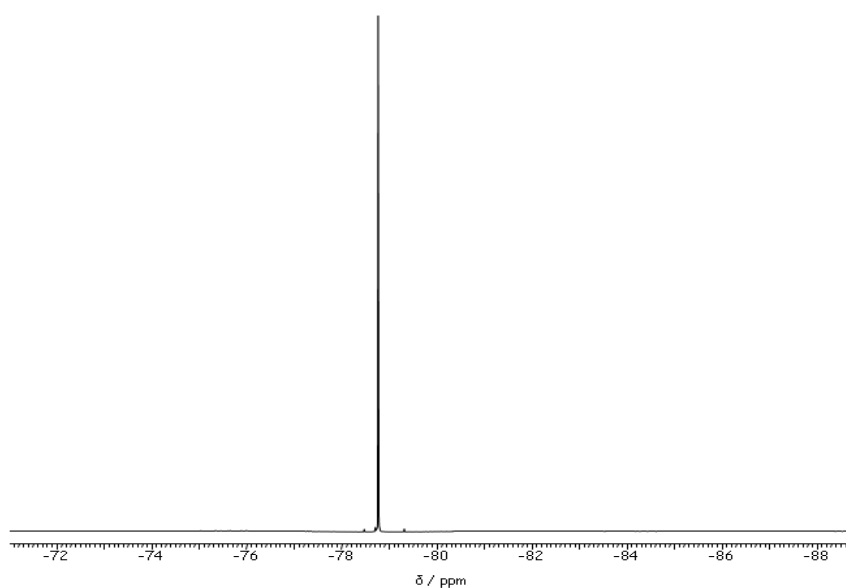
**Figura 2.59.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con 0.6 mg más de AgOTf después de 30 minutos en el ultrasonido.



**Figura 2.60.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con 0.8 mg más de AgOTf después de 30 minutos en el ultrasonido.

**2.5.5. - Reacción de  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) con exceso de  $\text{AgOTf}$** 

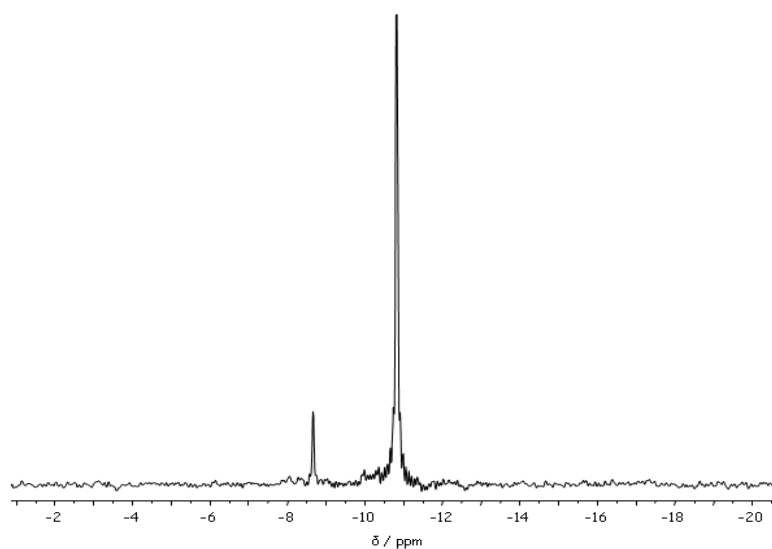
En un tubo de RMN de 5 mm, se adicionan 9 mg de **7** (0.011 mmoles) disueltos en 0.7 mL de  $\text{D}_2\text{O}$  y posteriormente, se añaden 31.1 mg de  $\text{AgOTf}$  (0.12 mmoles). Tras 1 hora en el ultrasonido, la disolución se deja en reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente. La evolución de la reacción, por  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN, no muestra modificación apreciable en el valor del desplazamiento químico respecto a **7** (-78.76 ppm) (Figura 2.61).



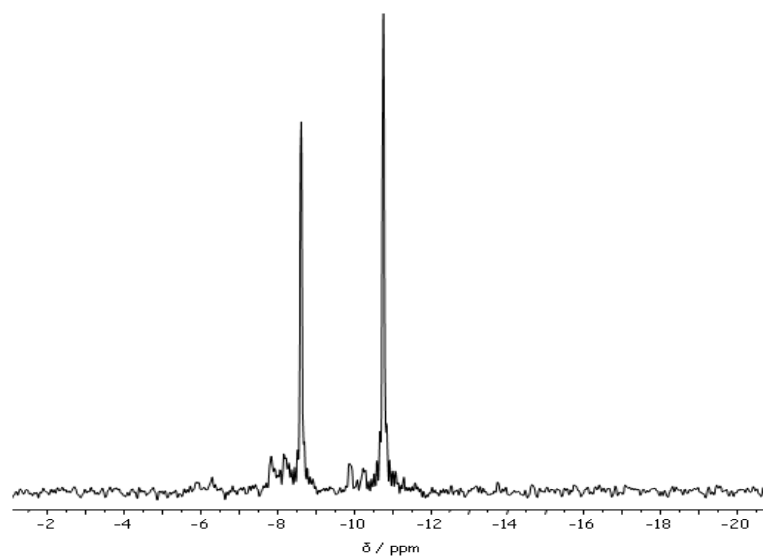
**Figura 2.61.** Espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **7** con 31.1 mg de  $\text{AgOTf}$ .

### 2.5.6. - Reacción de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) con NaOH

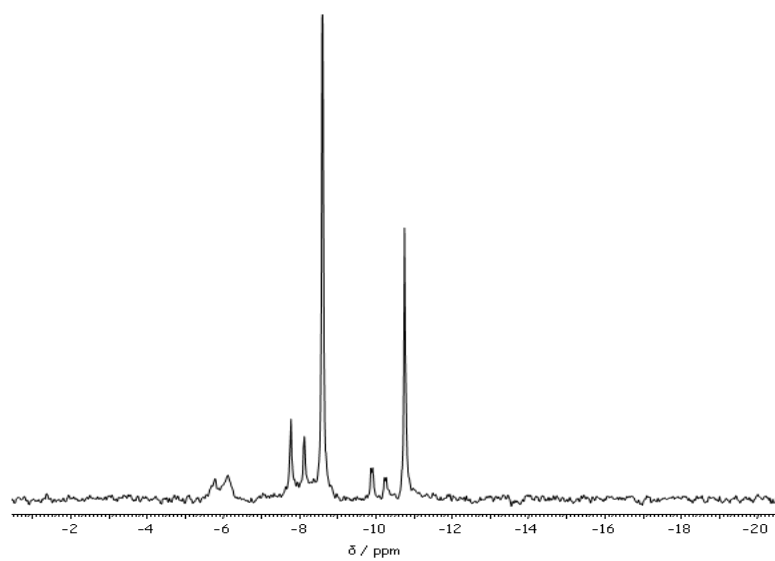
En un tubo de RMN de 5 mm, se adicionan 9.5 mg de **7** (0.011 mmoles) disueltos en 0.7 mL de  $\text{D}_2\text{O}$ . A la disolución resultante, se le añaden sucesivas alícuotas de: (i) 50  $\mu\text{L}$  (Figura 2.62); (ii) 100  $\mu\text{L}$  (Figura 2.63); (iii) 100  $\mu\text{L}$  (Figura 2.64); (iv) 150  $\mu\text{L}$  (Figura 2.65) y (v) 300  $\mu\text{L}$  (Figura 2.66) de NaOH (0.075M) a 25 °C. La evolución de la reacción por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, muestra una progresiva conversión hacia  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**11**) (~11%, 42%, 66%, 75% y 89 %, respectivamente).



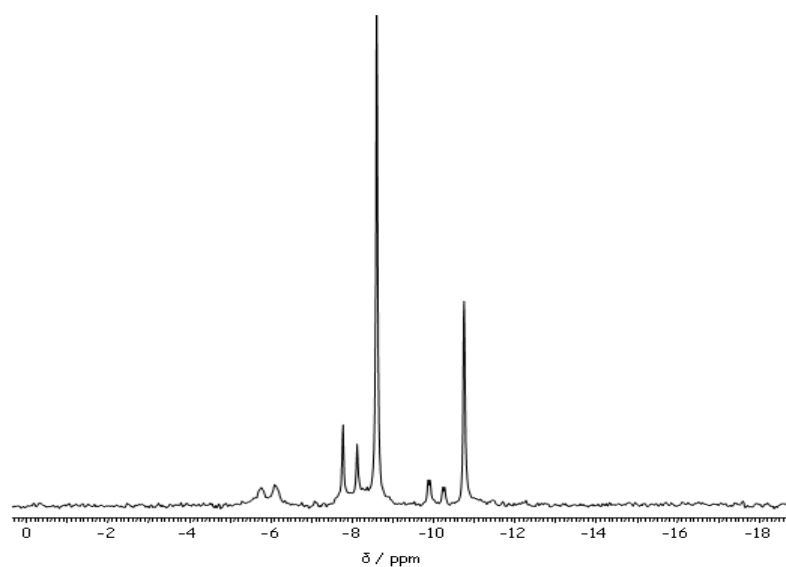
**Figura 2.62.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **7** con 50  $\mu\text{L}$  NaOH (0.075 M) después de 5 minutos.



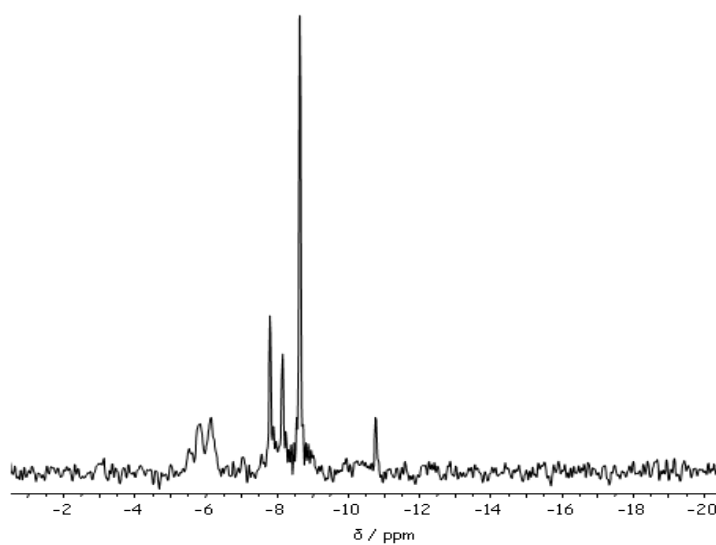
**Figura 2.63.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con  $100 \mu\text{L}$  más de  $\text{NaOH}$  ( $0.075 \text{ M}$ ) después de 5 minutos.



**Figura 2.64.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con  $100 \mu\text{L}$  más de  $\text{NaOH}$  ( $0.075 \text{ M}$ ) después de 5 minutos.



**Figura 2.65.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con  $150 \mu\text{L}$  más de  $\text{NaOH}$  ( $0.075 \text{ M}$ ) después de 5 minutos.



**Figura 2.66.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con  $300 \mu\text{L}$  más de  $\text{NaOH}$  ( $0.075 \text{ M}$ ) después de 5 minutos.

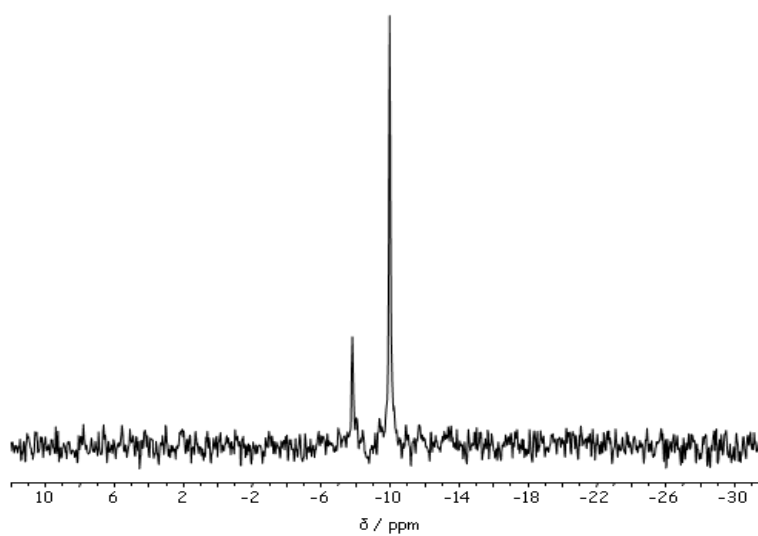
**2.5.7.- Reacción de  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**10**) en agua con NaCl a 25°C y 80°C**

En un tubo de 5 mm que contiene 0.5 mL de agua fue disuelto **10** (10 mg, 0.012 mmoles) y 5 equivalentes de NaCl (3.5 mg, 0.6 mmoles). El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a temperatura ambiente mostró la presencia exclusiva de **7** (-10.77 ppm), lo cual, se mantuvo como el único compuesto detectado a 80°C (Figura 2.25).

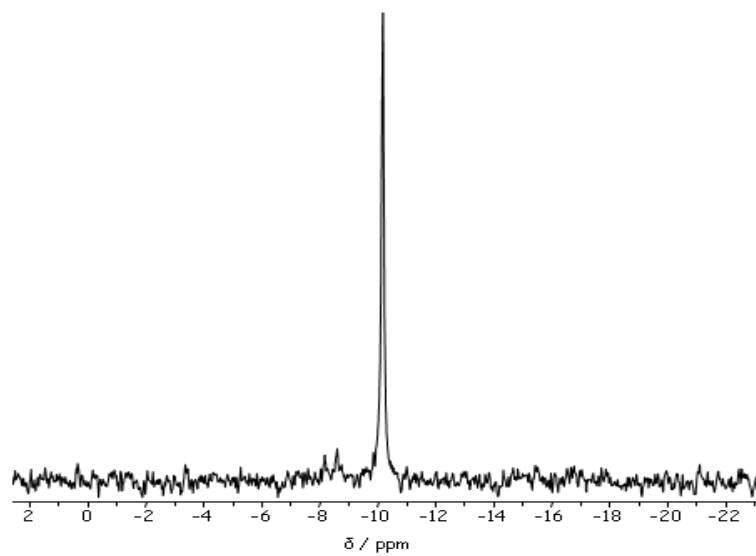
**2.5.8.- Reacción de  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**11**) con NaCl a 25°C**

En un tubo de RMN de 5 mm, se adicionan 8.0 mg de **11** (0.009 mmoles) disueltos en 0.6 mL de  $\text{D}_2\text{O}$ . A la disolución resultante, se le añaden alícuotas de: (i) 25  $\mu\text{L}$  (Figura 2.67) y (ii) 125  $\mu\text{L}$  (Figura 2.68) de NaCl (0.35 M) a 25 °C. La evolución de la reacción, por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, muestra una progresiva conversión hacia **7** (~70 y 100 %, respectivamente).





**Figura 2.67.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **11** con 25  $\mu\text{L}$  de NaCl (0.35 M) después de 5 minutos.



**Figura 2.68.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de la disolución anterior con 125  $\mu\text{L}$  más de NaCl (0.35 M) después de 5 minutos.

**2.6. COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE  $[RuClCp(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_2$  (**7**),  
 $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3 \cdot 2H_2O$  (**9**) y  
 $[RuCp(mPTA)_2(OH_2-\kappa O)](OSO_2CF_3)_3$  (**10**) EN AGUA A 25 y 80 °C**

En un tubo de RMN de 5 mm se adicionan 10 mg de **7** (0.012 mmoles) disueltos en 0.6 mL de  $D_2O$  a 25 °C. La evolución de la disolución por  $^{31}P\{^1H\}$  RMN no muestra cambio significativo en el valor del desplazamiento químico (-10.77 ppm) después de 24 horas (Figura 2.25). Un progresivo aumento de la temperatura (hasta ~80 °C) con el tiempo (hasta ~24 h), muestra únicamente la señal correspondiente a -10.77 ppm (Figura 2.25).

Siguiendo un protocolo similar al realizado con **7**, el comportamiento de **9** y **10** en agua, también fue estudiado.

En un tubo de RMN de 5 mm, se adicionan 15 mg de **9** (0.015 mmoles) disueltos en 0.5 mL de  $D_2O$  a 25 °C. La evolución de la disolución por  $^{31}P\{^1H\}$  RMN no muestra cambio significativo en el valor del desplazamiento químico (-12.73 ppm) después de 24 horas. Un progresivo aumento de la temperatura (hasta ~80 °C) con el tiempo (hasta ~72 h), muestra únicamente la señal correspondiente a -12.73 ppm (Figura 2.39).

En un tubo de RMN de 5 mm, se adicionan 10 mg de **10** (0.012 mmoles) disueltos en 0.5 mL de  $D_2O$  a 25 °C. La evolución de la disolución por  $^{31}P\{^1H\}$  RMN evolucionó desde -10.61 ppm a temperatura ambiente a una señal a -10.50 ppm (Figura 2.69), la cual retorna a la señal original cuando la temperatura se reduce a 25 °C.

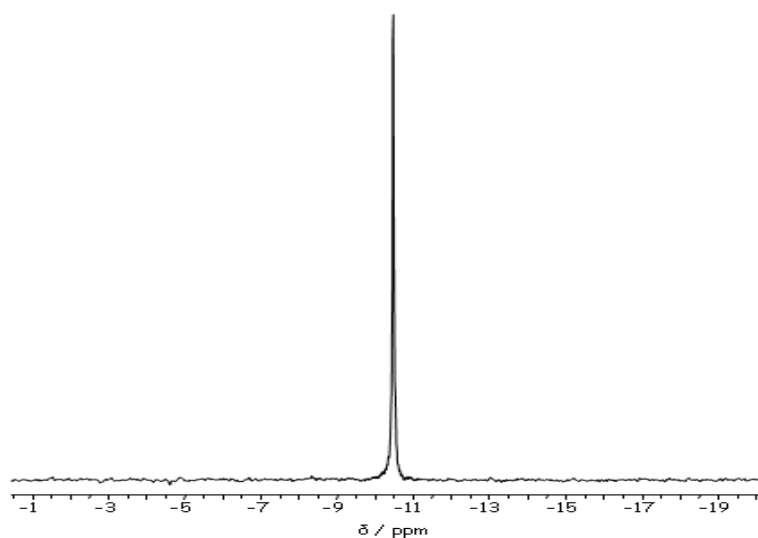
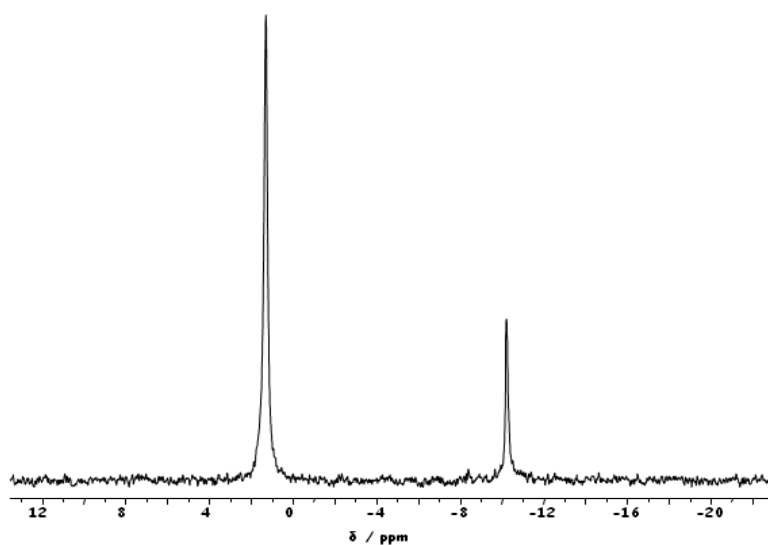


Figura 2.69. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de **10** a  $80^\circ\text{C}$ , después de 1 hora.

**2.7. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) Y  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**10**) EN BUFFER FOSFATO 0.1 M a pH 4.75 ( $25^\circ\text{C}$ ;  $80^\circ\text{C}$ )**

En un tubo de RMN de 5mm, se adicionan 9 mg de **7** (0.011 mmoles) disueltos en 0.5 mL de buffer de fosfato 0.1M a pH 4.75. El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN medido con capilar de  $\text{D}_2\text{O}$  obtenido después de 5 minutos a temperatura ambiente mostró una señal a -10.77 ppm (Figura 2.25). A  $80^\circ\text{C}$ , la señal observada se desplaza a -10.33 ppm (Figura 2.70) y se mantiene sin cambios durante 2 horas a esa temperatura. La muestra se deja enfriar y el espectro registrado nuevamente, mostró la misma señal de partida previamente observada a esa temperatura (Figura 2.25).



**Figura 2.70.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en buffer fosfato 0.1 M a pH 4.75 de 7 a  $80^\circ\text{C}$  después de 2 horas.

En un tubo de RMN de 5mm, se adicionan 10 mg de **10** (0.012 mmoles) disueltos en 0.5 mL de buffer de fosfato 0.1M a pH 4.75. El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  obtenido después de 5 minutos a temperatura ambiente mostró varias señales a: 8.64 ppm (2.50%), 0.66 ppm (60.93%, fosfato), -5.32 ppm (0.91%), -8.95 ppm (3.77%) y -10.58 ppm (31.90%) las cuales no muestran cambios durante 2 horas (Figura 2.71). A  $80^\circ\text{C}$ , las señales observadas fueron a: 9.13 ppm (3.52%), 1.23 ppm (72.91%, fosfato), -3.63 ppm (0.76%), -8.52 ppm (4.22%) y -10.45 ppm (18.59%) (Figura 2.72) y no cambian significativamente después de 2 horas a esa temperatura. La muestra se deja enfriar y el espectro registrado nuevamente, mostró las mismas señales de partida previamente observadas a esa temperatura (Figura 2.73).

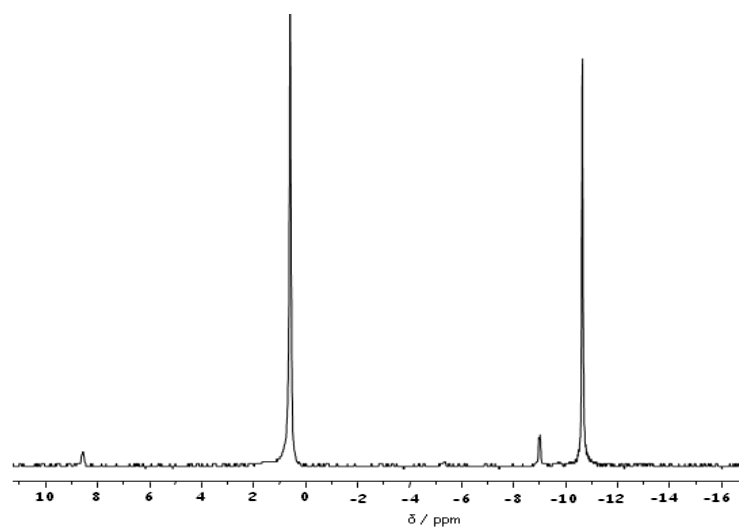


Figura 2.71. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en buffer fosfato 0.1 M a pH 4.75 de 10 a  $25^\circ\text{C}$  después de 5 minutos.

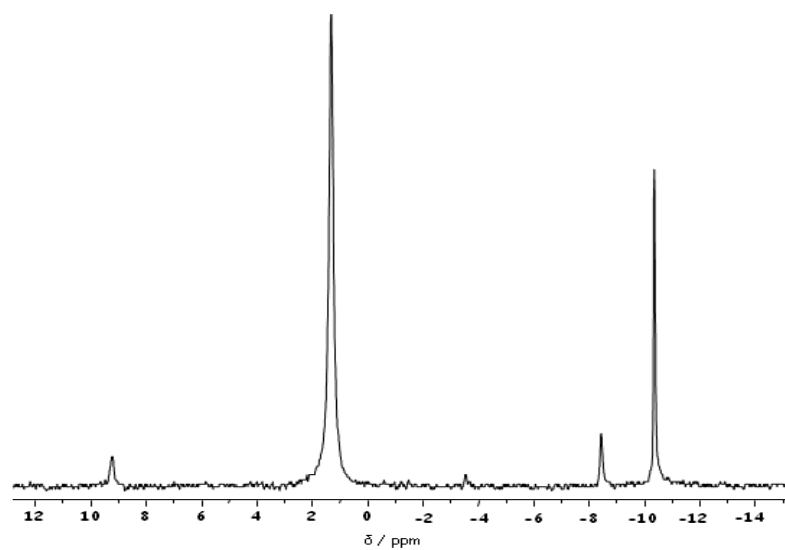
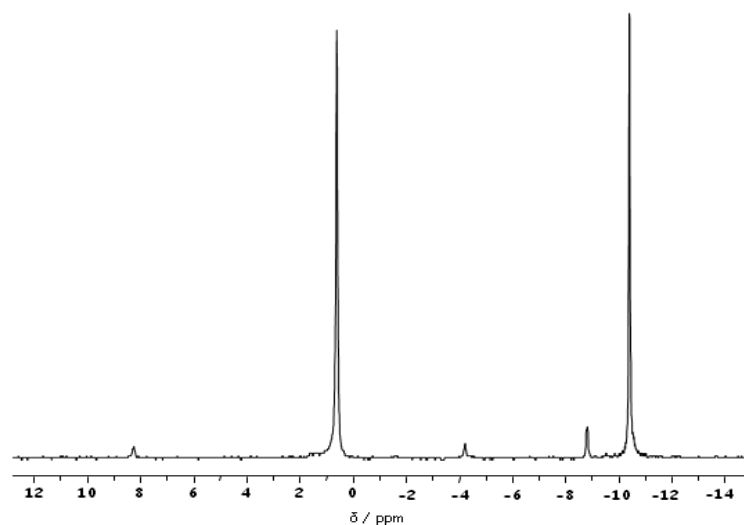


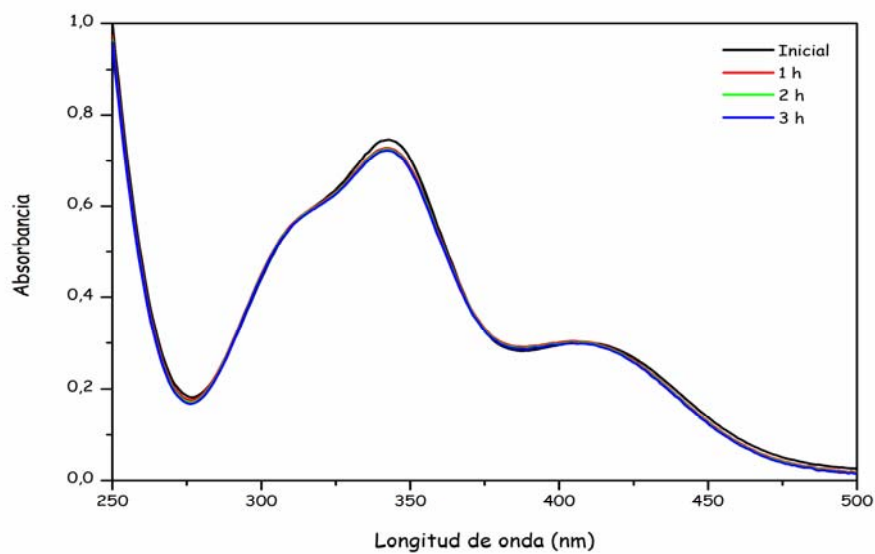
Figura 2.72. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en buffer fosfato 0.1 M a pH 4.75 de 10 a  $80^\circ\text{C}$  después de 2 horas.



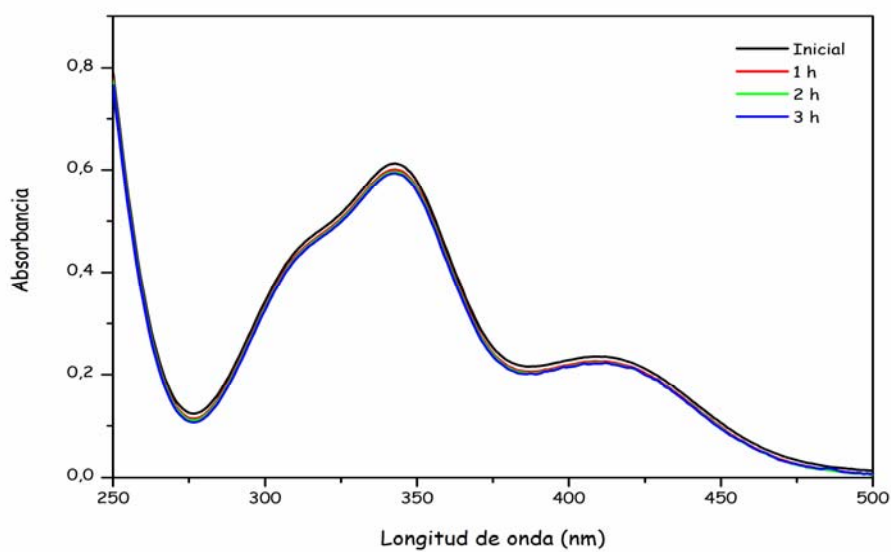
**Figura 2.73.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en buffer fosfato 0.1 M a pH 4.75 de 10 enfriado a 25°C.

## **2.8. ESTUDIO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis**

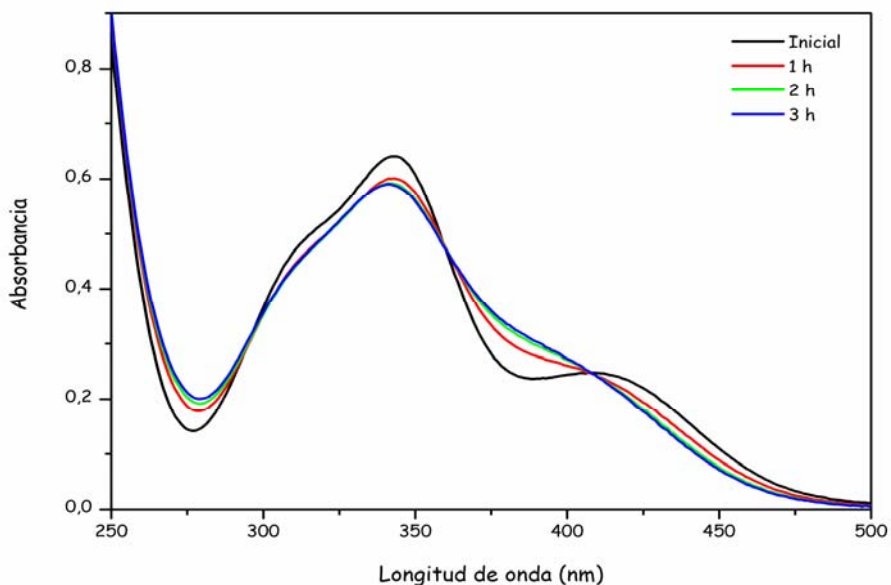
Se preparó una disolución del complejo **7** (0.34 mM) con agua doblemente destilada a 25°C. Tomando volúmenes de 2.5 mL de la disolución se estudió su evolución en función del tiempo a temperatura ambiente y a diferentes pH: (a) disolución a  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5.94$ ; (b) disolución a  $\text{pH} = 2.17$  (100  $\mu\text{L}$  de HCl 0.1M); (c) disolución  $\text{pH} = 11.56$  (100  $\mu\text{L}$  de NaOH 0.1M). En los experimentos (a) y (b) no se observó cambio significativo (Figuras 2.74 y 2.75), mientras que en (c), lo hubo sustancialmente (Figura 2.76).



**Figura 2.74.** Cambios en el espectro de absorción de una disolución acuosa de  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) a pH 5.94 durante 3 horas. Concentración 0.34 mM.  $\lambda_{\text{máx}}=312, 341, 409$  nm.



**Figura 2.75.** Cambios en el espectro de absorción de una disolución acuosa de  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) a pH 2.17 durante 3 horas. Concentración 0.34 mM.  $\lambda_{\text{máx}}=313, 342, 409$  nm.



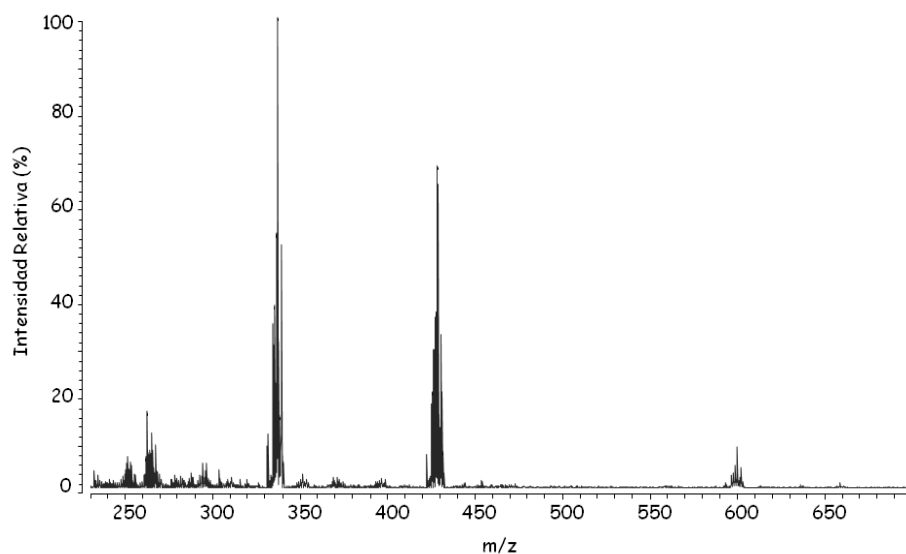
**Figura 2.76.** Cambios en el espectro de absorción de una disolución acuosa de  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) a pH 11.56 durante 3 horas. Concentración 0.34 mM.  $\lambda_{\text{máx}}=315, 343, \text{PI}=300, 355, 405 \text{ nm}$ .

## 2.9. ESTUDIOS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS LDI-TOF y MALDI-TOF

El estudio de LDI-TOF de **7** fue realizado a partir de  $1 \mu\text{L}$  de una disolución acuosa del complejo, depositada en una placa y secada a temperatura ambiente en una corriente de aire. El espectro resultante se muestra en la Figura 2.77.

LDI-MS:  $m/z$  250.1  $[\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]^+$ , 268.2  $[\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 338.2  $[\text{RuCp}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{Na}]^+$ , 349.71  $[\text{RuCl}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})\text{Na}]^+$ , 373.4  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$ , 396.8  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})\text{Na}]^+$ , 427.9  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , 600.6  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (Figura 2.77)

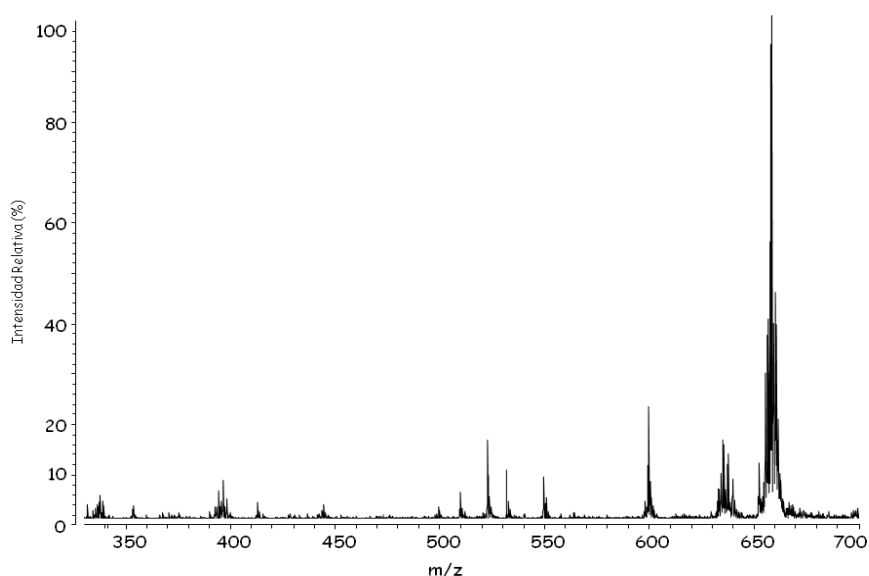




**Figura 2.77.** Espectro de masas LDI-TOF en modo ión positivo de  $[\text{RuClCp}(\text{mPТА})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**). Condiciones: pH 5.56, 0.34 mM.

El estudio de MALDI-TOF de **7** fue realizado a partir de 1  $\mu\text{L}$  de una disolución acuosa del complejo y pipeteada sobre una disolución matriz [disolución acuosa de AnorgPro-matrix (10  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) y TFA al 0.1% en una relación molar 1:1]. El espectro resultante se muestra en la Figura 2.78.

MALDI-MS:  $m/z$  337.6  $[\text{RuCl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$ , 338.2  $[\text{RuCp}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{Na}]^+$ , 393.4  $[\text{RuCp}(\text{mPТА})(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}]^+$ , 396.8  $[\text{RuClCp}(\text{mPТА})\text{Na}]^+$ , 600.3  $[\text{RuCp}(\text{mPТА})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^+$ , 636.7  $[\text{RuClCp}(\text{mPТА})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ , 657.6  $[\text{RuCp}(\text{mPТА})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2\text{Na}]^+$ , 658.1  $[\text{RuClCp}(\text{mPТА})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Na}]^+$  (Figura 2.78)



**Figura 2.78.** Espectro de masas MALDI-TOF en modo ión positivo de  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**). Condiciones: pH 5.56, 0.34 mM.

## 2.10. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) Y $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ (**10**)

### 2.10.1.- Isomerización de alcoholes alílicos mediada por **7**

1.74 mL de disolvente desoxigenado (agua, buffer de fosfato- o bien citrato-de sodio a diferentes pH) son introducidos en un tubo de Schlenk y cerrado. Posteriormente, el aire es eliminado del tubo por varios ciclos de evacuación y relleno de Argón. A continuación, se añaden el catalizador precursor (~0.1-4 mol%) y el alcohol alílico (~1 mmol) bajo Argón.

Finalmente, el tubo se coloca en un baño de agua con termostato digital programable y agitación permanente. Transcurrido el tiempo requerido, la mezcla resultante y a la temperatura ambiente, se extrae con cloroformo, se filtra a través de  $MgSO_4$  y se analiza por cromatografía de gas y por RMN. La identidad de los productos se cotejó con las correspondientes muestras comerciales.

La evaluación de la reacción de isomerización del oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en agua, en función del tiempo, se muestra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función del tiempo.

Tiempo (h)	% Conversión	TOF ( $h^{-1}$ )
1	13.1	9.7
2	51.4	19.1
4	22	0.4

*Condiciones:* 12 mg catalizador (0.014 mmoles), 160  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL agua, 80°C.

Los resultados obtenidos del mismo estudio pero en una mezcla bifásica de buffer fosfato con tolueno, se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función del tiempo.

Tiempo (h)	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	2.2	1.6
2	3.9	1.4
3	6.1	1.5
4	7.7	1.4
5	10.1	1.5
6	11.9	1.5
7	13.4	1.4
8	16.2	1.5
9	18.2	1.5

*Condiciones:* 12 mg catalizador (0.014 mmoles), 160  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL buffer fosfato, pH=4.75, 1.5 mL tolueno, 80°C.

A un tiempo de 2 horas, se evaluó el rendimiento en función de la temperatura. Los resultados se recogen en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
40	14.3	1.7
50	18.9	2.2
60	24.6	2.9
65	27	3.2
74	31	3.6
80	34.9	4.1

*Condiciones:* 9 mg catalizador (0.0107 mmoles), 40  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (0.25 mmol), 3 mL buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas.

El efecto sobre el proceso catalítico del pH de la disolución a  $80^{\circ}\text{C}$  y a 2 horas, se realizó usando buffer de fosfato (100 mL  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 0.1\text{M}$ ; 100 mL  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} 0.1\text{M}$ ) (Tabla 2.4) y citrato (100 mL  $\text{NaH}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 0.1 \text{ M}$ ) (Tabla 2.5). El ajuste del pH se realizó añadiendo la cantidad adecuada de cada uno de los componentes del buffer hasta obtener el pH deseado.

**Tabla 2.4.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función del pH.

pH	% Conversión	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
4.27	28	9.9
4.5	45.7	16.1
4.75	48.8	17.2
4.93	43.7	15.4
5.12	6.2	2.2
6	3.8	1.3

*Condiciones:* 12 mg catalizador (0.0142 mmoles), 160  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL buffer fosfato 0.1 M, 2 horas,  $80^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 2.5.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función del pH.

pH	% Conversión	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
3.74	22.13	7.8
4.25	12.76	4.5
4.75	10.64	3.7
5.24	8.52	3.0
5.74	6.48	2.3

*Condiciones:* 12 mg catalizador (0.0142 mmoles), 160  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL buffer citrato 0.1 M, 2 horas,  $80^{\circ}\text{C}$ .

El efecto de la variación de la relación molar del sustrato con respecto al catalizador a pH 4.75, 2 horas de reacción y 80°C, se recoge en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función de la cantidad de sustrato.

Sustrato ( $\mu\text{mol}$ )	Rend. 3-octanona ( $\mu\text{mol}$ )
3.74	22.13
4.25	12.76
4.75	10.64
5.24	8.52
5.74	6.48

*Condiciones:* 12 mg catalizador (0.0142 mmoles), 3 mL buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas, 80°C.

La variación de la isomerización de 1-octen-3-ol por **7** en función de la concentración del catalizador se muestra en la Tabla 2.7.

**Tabla 2.7.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función de la concentración del catalizador.

Conc <sub>catalizador</sub> ( $\times 10^{-3} \text{M}$ )	% Conversión	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
1.2	20.1	7.0
2.4	29.1	5.1
3.6	59	6.8
4.7	53.8	4.8

*Condiciones:* 40  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (0.25 mmol), 3 mL buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas, 80°C.

Un pH de 4.75, 80°C y 2 horas, fueron las condiciones óptimas para evaluar la reacción con otros alcoholes alílicos. Los resultados obtenidos de la isomerización se recogen en la Tabla 2.8.

**Tabla 2.8.** Isomerización de varios alcoholes alílicos catalizada por 7.

Sustrato	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
Oct-1-en-3-ol	50	18.7
Hept-1-en-3-ol	28	10.0
Hex-1-en-3-ol	20	7.1
Pent-1-en-3-ol	20	7.1
But-1-en-3-ol	17	6.1
2-metilprop-2-en-1-ol	27	9.6
Prop-2-en-1-ol	0	0

*Condiciones:* 1 mmol de sustrato, 12 mg catalizador (0.00142 mmoles), 3 mL buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas, 80°C.

### 2.10.2. - Isomerización de alcoholes alílicos mediada por 10

1.74 mL de disolvente desoxigenado (agua, buffer de fosfato- o bien citrato-de sodio a diferentes pH) son introducidos en un tubo de Schlenk y cerrado. Posteriormente, el aire es eliminado del tubo por varios ciclos de evacuación y relleno de Argón. A continuación, se añaden el catalizador precursor (~0.1-4 mol%) y el alcohol alílico (~1 mmol) bajo Argón. Finalmente, el tubo se coloca en un baño de agua con termostato digital programable y agitación permanente. Transcurrido el tiempo requerido, la mezcla resultante y a la temperatura ambiente, se extrae con cloroformo, se filtra a través de MgSO<sub>4</sub> y se analiza por cromatografía de gas y por RMN. La identidad de los productos se cotejó con las correspondientes muestras comerciales. El mismo procedimiento fue seguido para el estudio de la isomerización de alcoholes alílicos pero en ausencia de atmósfera inerte.

La evaluación de la reacción de isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por **10** en agua, en función de la temperatura, se muestra en la Tabla 2.9.

**Tabla 2.9.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
50	39.9	39.9
60	56.31	56.3
70	70.6	70.6
80	90.4	90.4

*Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 80 µL oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL agua, 1 hora.

A la temperatura de 80°C, se evaluó el rendimiento de la reacción en función del tiempo. Los resultados se recogen en la Tabla 2.10.

**Tabla 2.10.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en función del tiempo.

Tiempo (min)	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
15	38.96	155.8
30	62.28	124.6
60	90.40	90.4
90	98.42	65.6
120	94.00	47

*Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 80 µL oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL agua, 1 hora.

El efecto del pH sobre la reacción catalítica a 80°C y a 1 hora, se realizó usando buffer de fosfato (100 mL NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 0.1M; 100 mL Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 M). El ajuste del pH se realizó de la misma forma que en el caso anterior. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.11.



**Tabla 2.11.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en función del pH.

pH	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
3	66.26	66.3
5	32.19	32.2
6.5	11.53	11.5
8.1	8.13	8.1

*Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 80  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL buffer fosfato 0.1 M, 1 hora, 80°C.

El efecto de la variación de la cantidad de sustrato con respecto al catalizador **10** en 1 hora y 80°C, se recoge en la Tabla 2.12.

**Tabla 2.12.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en función de la cantidad de sustrato.

Sustrato ( $\mu$ mol)	% Conversión
261.14	96.73
522.23	90.40
1044.45	40.97
1566.68	31.87

*Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 1.74 mL agua, 1 hora, 80°C.

Ya que las mejores condiciones para la isomerización de 1-octen-3-ol fueron a 80 °C, 1 hora y agua como disolvente, éstas se usaron para evaluar la reacción con otros alcoholes alílicos. Los resultados obtenidos de la isomerización se recogen en la Tabla 2.13.

**Tabla 2.13.** Isomerización de varios alcoholes alílicos catalizada por **10**.

Sustrato	% Conversión
Oct-1-en-3-ol	94.1
Hept-1-en-3-ol	98.9
Pent-1-en-3-ol	88.5

*Condiciones:* 0.5 mmol de sustrato, 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 1.74 mL agua, 1 hora, 80°C.

Con el fin de estudiar la robustez del catalizador, se evaluó la reacción de isomerización del oct-1-en-3-ol a 80°C en agua durante 1 hora, variando la relación sustrato/catalizador ([S/C]). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.14.

**Tabla 2.14.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** variando la relación [sustrato/catalizador].

[S/C]	Tiempo (h)	% Conversión	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
100	1	94.1	94	94
200	2	98.1	196	98
400	4	96.8	387	97
1000	10	75.9	759	76
1000	20	93.1	931	47

*Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 80 µL oct-1-en-3-ol (0.5 mmoles), 1.74 mL agua, 80°C.

**2.11. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS COMPLEJOS  $[RuClCp(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_2$  (7) y  $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3 \cdot 2H_2O$  (9)**

Sendos cristales adecuados para la difracción de RX en monocristal, fueron montados y medidos en un difractómetro BRUKER APEX CCD (Servicio XDIFRACT-UAL) para el complejo **7** y en un difractómetro KAPPA CCD (Servicio XDIFRACT-ULL) para el complejo **9**. Las estructuras cristalinas fueron resueltas con los programas SIR 97<sup>77</sup> y SHELXS-97<sup>77</sup> y refinadas con el SHELXTL.<sup>78</sup> El anillo Cp en el complejo **9** y el anión triflato (<sup>-</sup>OTf), en ambos complejos, fueron refinados de forma isotrópica debido a su carácter distorsionado. El resto de átomos no-hidrogenoides lo fueron de forma anisotrópica. Después de los procesos de refinamiento, se obtuvieron los valores de R y Rw cuyos esquemas de pesada fueron:  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0700P)^2 + 11.4777P]$  para **7** y  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1186P)^2 + 10.5715P]$  para **9**. La descripción de las estructuras (distancias, ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc.) fue hecha con el programa Diamond Version 3.1b. Los principales datos cristalográficos, las condiciones de registro y de refinamiento, se muestran en la Tabla 2.15. La totalidad de datos cristalográficos, se muestran en el Anexo V en formato cif.

**Tabla 2.15.** Datos cristalográficos, condiciones de registro y de refinamiento de los complejos **7** y **9**.

	<b>7</b>	<b>9</b>
Fórmula empírica	$C_{21}H_{35}N_6F_6ClO_6P_2S_2Ru$	$C_{24}H_{45}N_6F_9O_{12}P_2RuS_4$
Masa molecular	844.13	<b>1071.91</b>
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P2(1)/n
Color	amarillo	amarillo
a/Å	6.5110(2)	15.225(2)
b/Å	20.3062(7)	11.407(5)
c/Å	23.2101(8)	23.551(3)
$\alpha$ /deg	90.00	90.00
$\beta$ /deg	90.4800(10)	90.01(3)
$\gamma$ /deg	90.00	90.00
V, Å <sup>3</sup>	3068.58(18)	4090.1(19)
Z	4	4
$d_{\text{calcd}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.827	1.687
F(000)	1712	2101
Coefficiente absorción. (mm <sup>-1</sup> )	0.924	0.764
Mo- K $\alpha$	0.71073	0.71070
Temp (K)	273(2)	293(2)
Rango de $\theta$ (°)	6.258, 49.583	1.59, 28.65
h,k,l	-7,7; -19,24; -27,27	-19, 15; -14, 15; -31, 22
Datos/Restringidos/parámetros	5408/0/408	9734/0/502
Final R índices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0504; wR2 = 0.1294	R1 = 0.0763; wR2 = 0.2061
R índices (todos los datos)	R1 = 0.0570; wR2 = 0.1439	R1 = 0.1060; wR2 = 0.2337
$\Delta\rho$ (máx.), $\Delta\rho$ (min) (e·Å <sup>3</sup> )	1.134; -1.088	2.567; -0.975

## 2. 12. ESTUDIO COMPUTACIONAL

El programa informático con el que se han realizado estos cálculos ha sido el GAUSSIAN 03, Revision-B04<sup>79</sup> y la visualización de las estructuras se ha realizado a través de su interfaz gráfica GaussView. Las propiedades energéticas, electrónicas y estructurales de todos los complejos en estudio, fueron calculadas mediante el funcional híbrido de 3 parámetros de Becke<sup>80</sup> combinado con la correlación funcional de Lee-Yang-Parr<sup>81</sup> y el nivel de teoría abreviado B3LYP, usando la base LANL2DZ (incluye Dunning/Huzinaga<sup>82</sup> valencia doble- $\xi$  en la primera fila del sistema periódico con doble- $\xi$  sobre Na-Bi)<sup>83,84</sup> complementado con las funciones de polarización sobre todos los átomos excepto los de hidrógeno. Esta función híbrida permite obtener resultados aceptables para las energías moleculares y geometrías de los compuestos de metales de transición.<sup>85</sup>

Con el fin de obtener resultados comparables, se usó adicionalmente la base LANL2DZP que contiene la base estándar LANL2DZ y las funciones de polarización tipo  $f$  para el Ru,<sup>86</sup> tipo  $d$  para el P y el Cl<sup>86</sup> y para los átomos de C y N.<sup>87</sup>

Los cálculos de frecuencia fueron hechos sobre las estructuras optimizadas para caracterizar los puntos estacionarios, así como, una base mínima para el cálculo de las energías en el punto cero, entalpías, entropías y energías de Gibbs en fase gaseosa a 298K.

El análisis de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO), se calculó de acuerdo con la bibliografía.<sup>88</sup>

El efecto de la acetona del medio, para todas las estructuras optimizadas, se llevó a cabo por la aplicación del Modelo Continuo Polarizable (PCM) a los cálculos Single-Point-Energy (SPE).<sup>89</sup> Estos cálculos se han realizado con los parámetros por defecto sobre las geometrías en fase gaseosa ya optimizadas.<sup>90</sup>

Las energías de Gibbs ( $\Delta G_{\text{acetona}}$ ) se obtuvieron mediante la suma de las energías de Gibbs en fase gaseosa y las de solvatación desde el modelo PCM. Inicialmente, las estructuras fueron optimizadas usando el método UFF de mecánica molecular<sup>91</sup> también implementado en el Gaussian 03W. No se han impuesto restricciones a las geometrías en todos los cálculos.

Los parámetros estructurales calculados de las geometrías de equilibrio, junto con los valores experimentales, así como, las energías en el punto cero calculadas para todos los compuestos,  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (**4**),  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$  (**12**),  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (**6**) y  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**), a nivel B3LYP usando la base LANL2DZP, se muestran en la Tabla 2.16.

**Tabla 2.16.** Parámetros estructurales teóricos de las geometrías de equilibrio calculadas a nivel B3LYP/LANL2DZP de teoría junto con los valores experimentales en paréntesis<sup>a</sup> (Å y °) y las sumas de las energías electrónicas y en el punto cero calculadas (Kcal·mol<sup>-1</sup> × 10<sup>-3</sup>). HOMO y LUMO (Kcal·mol<sup>-1</sup>).

Compuesto	Ru-C <sub>p</sub>	Ru-Cl	Ru-P		
4	2.255-2.275	2.504	2.385-2.408		
5	2.245-2.295 (2.193-2.228)	2.493 (2.468)	2.314-2.318 (2.284-2.287)		
6	2.246-2.291 (2.201-2.250)	2.507 (2.448)	2.289-2.397 (2.262-2.304) <sup>b</sup>		
7	2.242-2.281 (2.273-2.306)	2.506 (2.421)	2.330-2.331 (2.251-2.259)		
12 <sup>a</sup>	2.248-2.290(2.201-2.250)	2.495 (2.448)	2.331-2.352 (2.277-2.302) <sup>b</sup>		

Compuesto	P-Ru-P	P <sub>PPh<sub>3</sub></sub> -Ru-Cl	E	HOMO	LUMO
4	100.3	91.49	-1069.80	-112.96	-25.40
5	95.54 (96.85)	---	-699.87	-115.08	-19.20
6	98.47 (99.08)	91.29 (90.96)	-909.73	-177.30	-81.79
7	101.85 (99.44)	---	-749.59	-250.69	-148.91
12	96.50 (96.06)	90.72 (89.90)	-884.84	-113.16	-26.07

<sup>a</sup> representa al complejo [RuClCp(PTA)(PPh<sub>3</sub>)]; <sup>b</sup> Los valores más altos corresponden a la distancia de enlace Ru-P<sub>Ph<sub>3</sub></sub>.

---

# *Caracterización*

---



### 3.1. $[RuClCp(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_2$ (**7**)

La reacción de  $[RuClCp(PPh_3)_2]$  (**4**) con  $mPTA(OSO_2CF_3)$  (**3**) en acetona, da lugar al complejo **7**. Fue caracterizado por RMN, IR, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

El espectro de  $^1H$  RMN en  $D_2O$  (Figura 2.23), muestra un singlete a 4.86 ppm que integra para cinco protones, atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. El resto de señales son atribuibles al ligando  $mPTA$  (**3**). El singlete observado a 2.84 ppm, es asignado al grupo metilo enlazado a uno de los átomos de nitrógeno del ligando  $PTA$  (**2**). El resto, se derivan de los grupos  $[-CH_2-]_{puente}$ , químicamente-equivalentes del citado ligando: (i)  $-PCH_2N-$  3.93-4.17; (ii)  $-PCH_2N_{CH_3}-$  y  $-NCH_2N-$  4.35-4.62, (iii)  $-NCH_2N_{CH_3}-$  4.90-5.04 ppm.

El espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  RMN en  $D_2O$  (Figura 2.24) obtenido a  $40^\circ C$ , sigue un comportamiento similar al descrito para la RMN de  $^1H$ . La presencia de un singlete a 80.70 ppm, que integra para cinco protones, es atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. El resto de señales se derivan del ligando  $mPTA$  (**3**). Sin embargo, la presencia de dos dobletes con similares desplazamientos químicos (51.54 y 52.80 ppm), es indicativo de la pérdida de equivalencia-química del grupo  $-PCH_2N-$  del citado ligando; sugiriendo una posible coordinación (*vide infra*). Finalmente, el cuadruplete a 120.13 ppm, indica que el triflato actuaría como unidad aniónica, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[RuClCp(mPTA)_2]^{2+}$ . El espectro de  $^{31}P\{^1H\}$  RMN en  $D_2O$  (Figura 2.25) muestra un único singlete a -10.77 ppm, indicando la presencia de dos unidades del ligando  $mPTA$  (**3**), coordinadas y químicamente-equivalentes.

Finalmente, el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.26), muestra un único singlete a  $-78.98$  ppm, atribuible al comportamiento aniónico del triflato (*vide supra*).

El espectro de  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  (Figura 2.22) muestra las bandas de absorción correspondientes a los diferentes grupos C-H y C-N presentes en la molécula.<sup>92</sup> Analizando la Figura 2.22 y la bibliografía,<sup>34</sup> destaca la banda a  $1261\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con el comportamiento aniónico del triflato, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$ . Este hecho, en estado sólido, confirma lo observado en disolución mediante la espectroscopia por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

En último lugar, los datos obtenidos, por análisis elemental, apoyan los resultados de las técnicas espectroscópicas empleadas, tanto en disolución como en estado sólido (RMN e IR, respectivamente). De este modo, en la Figura 3.1 se representa la estructura propuesta para este complejo.

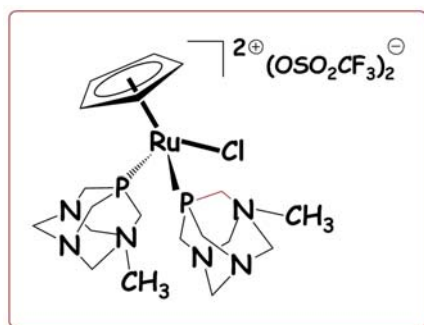


Figura 3.1. Estructura propuesta para 7.

La obtención de cristales adecuados para la difracción de RX en monocristal (Apartado 3.6, *vide infra*), fue importante para confirmar la estructura propuesta.

### 3.2. $[RuClCp(mPTA)_2](BF_4)_2$ (**8**)

La reacción de **7** con  $NaBF_4$  en agua, da lugar al complejo **8**. Fue caracterizado por RMN, IR y análisis elemental.

El espectro de  $^1H$  RMN en  $DMSO-d_6$  (Figura 2.32), muestra un singlete a 4.85 ppm que integra para cinco protones, atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. El resto de señales son atribuibles al ligando mPTA (**3**). El singlete observado a 2.72 ppm, es asignado al grupo metilo enlazado a uno de los átomos de nitrógeno del ligando PTA (**2**). El resto, se derivan de los grupos  $[-CH_2-]_{puente}$ , químicamente-equivalentes del citado ligando: (i)  $-PCH_2N-$  3.79-4.08; (ii)  $-PCH_2N_{CH_3}-$  y  $-NCH_2N-$  4.28-4.61, (iii)  $-NCH_2N_{CH_3}-$  4.90-5.08 ppm.

El espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  RMN en  $DMSO-d_6$  (Figura 2.33) sigue un comportamiento similar al descrito para la RMN de  $^1H$ . La presencia de un singlete a 79.74 ppm, que integra para cinco protones, es atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. El resto de señales se derivan del ligando mPTA (**3**). Sin embargo, la presencia de dos dobletes con similares desplazamientos químicos (51.26 y 52.75 ppm), es indicativo de la pérdida de equivalencia-química del grupo  $-PCH_2N-$  del citado ligando; sugiriendo la posible coordinación.

El espectro de  $^{31}P\{^1H\}$  RMN en  $DMSO-d_6$  (Figura 2.34) muestra un único singlete a -8.66 ppm, indicando la presencia de dos unidades del ligando mPTA (**3**), coordinadas y químicamente-equivalentes. Finalmente, el espectro de  $^{19}F\{^1H\}$  RMN en  $DMSO-d_6$  (Figura 2.35), muestra un multiplete a -147.90 ppm, atribuible al comportamiento aniónico del grupo tetrafluoroborato.

El espectro de  $IR_{KBr}$  (Figura 2.31) muestra las bandas de absorción correspondientes a los diferentes grupos C-H y C-N presentes en la molécula.<sup>92</sup> Analizando la Figura 2.31 y la bibliografía,<sup>93</sup> destaca la banda a  $1035\text{ cm}^{-1}$ , en sintonía con un grupo B-F del anión tetrafluoroborato, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[RuClCp(mPTA)_2]^{2+}$ . Este hecho, en estado sólido, confirma lo observado en disolución mediante la espectroscopia por RMN de  $^{19}F\{^1H\}$ .

En último lugar, los datos obtenidos, por análisis elemental, apoyan los resultados de las técnicas espectroscópicas empleadas, tanto en disolución como en estado sólido (RMN e IR, respectivamente). De este modo, en la Figura 3.2 se representa la estructura propuesta para este complejo.

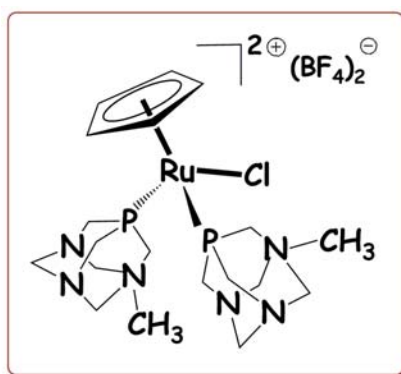


Figura 3.2. Estructura propuesta para 8.

### 3.3. $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3 \cdot 2H_2O$ (**9**)

La reacción de **7** con AgOTf en DMSO, da lugar al complejo **9**. Fue caracterizado por RMN, IR, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

El espectro de  $^1H$  RMN en  $D_2O$  (Figura 2.41), muestra dos singletes. El primero, a 5.36 ppm, que integra para cinco protones, atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. El segundo, a 3.43 ppm, es asignado a la posible coordinación de la molécula de dimetilsulfóxido.<sup>94</sup> El resto de señales, son atribuibles al ligando mPTA (**3**). El singlete observado a 2.85 ppm, es asignado al grupo metilo enlazado a uno de los átomos de nitrógeno del ligando PTA (**2**). El resto, se derivan de los grupos  $[-CH_2-]_{puente}$ , químicamente-equivalentes del citado ligando: (i)  $-PCH_2N-$  4.01-4.27; (ii)  $-PCH_2N_{CH_3}$ - y  $-NCH_2N-$  4.41-4.62, (iii)  $-NCH_2N_{CH_3}$ - 4.93-5.13 ppm.

El espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  RMN en  $D_2O$  (Figura 2.42) sigue un comportamiento similar al descrito para la RMN de  $^1H$ . La presencia de un singlete a 84.23 ppm, que integra para cinco protones, es atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. El resto de señales se derivan del ligando mPTA (**3**). Sin embargo, la presencia de dos dobletes con similares desplazamientos químicos (52.28 y 52.68 ppm), es indicativo de la pérdida de equivalencia-química del grupo  $-PCH_2N-$  del citado ligando; sugiriendo la posible coordinación. Un multiplete en torno a 39.88 ppm, es indicativo de la coordinación de la molécula de dimetilsulfóxido. Finalmente, el cuadruplete a 119.54 ppm, indica que la molécula de triflato actuaría como unidad aniónica, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[RuCp(DMSO)(mPTA)_2]^{3+}$ .

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.43) muestra un único singlete a  $-12.73$  ppm, indicando la presencia de dos unidades del ligando mPTA (**3**), coordinadas y químicamente-equivalentes. En último lugar, el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  (Figura 2.41), muestra un singlete a  $-77.74$  ppm, atribuible al comportamiento aniónico del grupo triflato.

El espectro de  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  (Figura 2.36) muestra las bandas de absorción correspondientes a los diferentes grupos C-H y C-N presentes en la molécula.<sup>92</sup> Analizando la Figura 2.36 y la bibliografía,<sup>95</sup> destacan dos bandas importantes. La primera, a  $1025\text{ cm}^{-1}$ , está en sintonía con la coordinación del átomo de azufre de la molécula de dimetilsulfóxido. La segunda, a  $1257\text{ cm}^{-1}$ , se corresponde con el comportamiento aniónico del grupo triflato, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2]^{2+}$ . Las bandas correspondientes a la presencia de agua no-coordinada, no fueron observadas. Este hecho, en estado sólido, confirma lo observado en disolución mediante la espectroscopia por RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

En último lugar, los datos obtenidos, por análisis elemental, apoyan los resultados de las técnicas espectroscópicas empleadas, tanto en disolución como en estado sólido (RMN e IR, respectivamente). De este modo, en la Figura 3.3 se representa la estructura propuesta para este complejo.

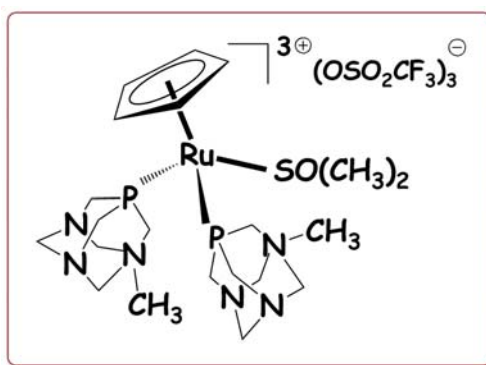


Figura 3.3. Estructura propuesta para 9.

La obtención de cristales adecuados para la difracción de RX en monocristal (Apartado 3.6, *vide infra*), fue importante para confirmar la estructura propuesta.

### 3.4. $[RuCp(mPTA)_2(OH_2-\kappa O)](OSO_2CF_3)_3 \cdot (H_2O)(C_4H_{10}O)_{0.5}$ (10)

La reacción de 7 con AgOTf en agua, da lugar al complejo 10. Fue caracterizado por análisis elemental, RMN e IR.

El espectro de  $^1H$  RMN en  $D_2O$  (Figura 2.45), muestra un singlete a 4.90 ppm que integra para cinco protones, atribuible al ligando  $\eta^5$ -Cp. EL resto de señales son atribuibles al ligando mPTA (3). El singlete observado a 2.85 ppm, es asignado al grupo metilo enlazado a uno de los átomos de nitrógeno del ligando PTA (2). El resto, se derivan de los grupos  $[-CH_2-]_{puente}$ , químicamente-equivalentes del citado ligando: (i)  $PCH_2N$  3.99-4.20; (ii)  $PCH_2N_{CH_3}$  y  $NCH_2N$  4.46-4.61, (iii)  $NCH_2N_{CH_3}$  4.94-5.08 ppm.

Finalmente, el triplete (~1.11 ppm) y el cuadruplete (~3.49 ppm) observado, son atribuibles a la posible presencia aún de restos del éter, empleado durante la síntesis del mismo.

El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.46) sigue un comportamiento similar al descrito para la RMN de  $^1\text{H}$ . Un singlete a 80.71 ppm, confirma la coordinación del ligando  $\eta^5\text{-Cp}$ . El resto de señales se derivan del ligando mPTA (**3**). Sin embargo, la presencia de dos dobletes con similares desplazamientos químicos (51.08 y 52.19 ppm), es indicativo de la pérdida de equivalencia-química del grupo  $-\text{PCH}_2\text{N}-$  del citado ligando; sugiriendo la posible coordinación. Los singletes a 14.54 y a 66.42 ppm, son atribuibles a los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente, del éter. Finalmente, el cuadruplete a 120.10 ppm, indica que la molécula de triflato actuaría como unidad aniónica., neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ .

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.47) muestra un único singlete a -10.69 ppm, indicando la presencia de dos unidades del ligando mPTA (**3**), coordinadas y químicamente-equivalentes. Por último, el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.48), muestra un singlete a -78.72 ppm, atribuible al comportamiento aniónico de la molécula de triflato.

El espectro de  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  (Figura 2.44) muestra las bandas de absorción correspondientes a los diferentes grupos C-H y C-N presentes en la molécula.<sup>92</sup> Analizando la Figura 2.44 y la bibliografía,<sup>96a</sup> se observa una banda ancha entre  $3459$  y  $3357\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la coordinación del átomo de oxígeno de una molécula de agua.



Otra banda a  $1239\text{ cm}^{-1}$ , se corresponde con el comportamiento aniónico de la molécula de triflato, contrarrestando la carga de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})]^{3+}$ . Las bandas correspondientes a la presencia de éter residual así como de agua no-coordinada, no fueron observadas. Este hecho, en estado sólido, confirma lo observado en disolución mediante la espectroscopia por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

El análisis térmico (Figura 2.49) muestra una pérdida de masa continua desde la temperatura ambiente hasta los  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (curvas TG-DTG). Dicha pérdida tiene asociada dos procesos endotérmicos [ $T_{\text{pico}} = 112$  y  $138\text{ }^\circ\text{C}$ ], observados sobre la curva DTA. Analizando la Figura 2.49 y la bibliografía, se ratifica la pérdida de agua<sup>97</sup>, tanto coordinada como solvatada, además de la presencia del éter residual.<sup>98</sup>

Los datos obtenidos por análisis elemental están de acuerdo con los resultados de las técnicas espectroscópicas empleadas que apoyan una composición para el compuesto tal, a la mostrada en la Figura 3.4.

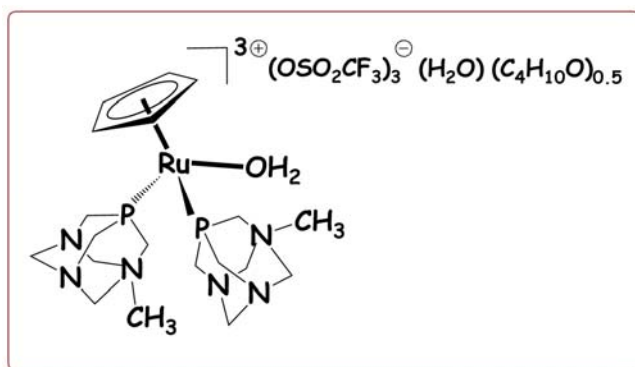


Figura 3.4. Estructura propuesta para 10.

### 3.5. $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ (11)

La reacción de **10** con NaOH en agua, da lugar al complejo **11**. Fue caracterizado por RMN, IR y análisis elemental.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.51), muestra un singlete a 4.85 ppm, que integra para cinco protones, atribuible al ligando  $\eta^5\text{-Cp}$ . El resto de señales son atribuibles al ligando mPTA (**3**). El singlete observado a 2.84 ppm, es asignado al grupo metilo enlazado a uno de los átomos de nitrógeno del ligando PTA (**2**). El resto, se derivan de los grupos  $[-\text{CH}_2-]_{\text{puente}}$ , químicamente-equivalentes del citado ligando: (i)  $\text{PCH}_2\text{N}$  3.98-4.17; (ii)  $\text{PCH}_2\text{N}_{\text{CH}_3}$  y  $\text{NCH}_2\text{N}$  4.44-4.63, (iii)  $\text{NCH}_2\text{N}_{\text{CH}_3}$  4.93-5.03 ppm. Finalmente, el triplete (~1.11 ppm) y el cuadruplete (~3.49 ppm) observado, son atribuibles a la posible presencia aún de restos del éter, empleado durante la síntesis del mismo.

El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.52) sigue un comportamiento similar al descrito para la RMN  $^1\text{H}$ . Un singlete a 80.58 ppm, confirma la coordinación del ligando  $\eta^5\text{-Cp}$ . El resto de señales se derivan del ligando mPTA (**3**). Sin embargo, la presencia de dos dobletes con similares desplazamientos químicos (51.41 y 52.64 ppm) es indicativo de la pérdida de equivalencia-química del grupo  $-\text{PCH}_2\text{N}-$  del citado ligando; sugiriendo la posible coordinación. Los singletes a 14.54 y a 66.54 ppm, son atribuibles a los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente, del éter. Finalmente, el cuadruplete a 120.22 ppm, indica que la molécula de triflato actuaría como unidad aniónica, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{OH})(\text{mPTA})_2]^{2+}$ .

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.53) muestra un único singlete a  $-8.59$  ppm, indicando la presencia de dos unidades del ligando mPTA (**3**), coordinadas y químicamente-equivalentes. Por último, el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 2.54), muestra un singlete a  $-78.77$  ppm, atribuible a una molécula de triflato aniónica.

El espectro de  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  (Figura 2.50) muestra las bandas de absorción correspondientes a los diferentes grupos C-H y C-N presentes en la molécula.<sup>92</sup> Analizando la Figura 2.50 y la bibliografía,<sup>96b</sup> se observa una banda ancha entorno a  $3533\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la coordinación del átomo de oxígeno de un grupo hidroxilo. Otra banda a  $1239\text{ cm}^{-1}$ , se corresponde con el comportamiento aniónico de la molécula de triflato, neutralizando la carga de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2]^{2+}$ . Las bandas correspondientes a la presencia de éter residual no fueron observadas. Este hecho, en estado sólido, confirma lo observado en disolución mediante la espectroscopia por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

El análisis térmico (Figura 2.55) muestra una pérdida de masa continua desde la temperatura ambiente hasta el final del calentamiento (curvas TG-DTG). Dicha pérdida tiene asociada un proceso endotérmico [ $T_{\text{pico}} = \sim 145\text{ }^\circ\text{C}$ ], observado sobre la curva DTA. Analizando la Figura 2.55 y la bibliografía, se ratifica la pérdida de agua<sup>97</sup> y de éter residual,<sup>98</sup> previa protonación del grupo hidroxilo coordinado.

Tanto el análisis elemental como las técnicas espectroscópicas indican que la estructura del complejo sería la mostrada en la Figura 3.5.

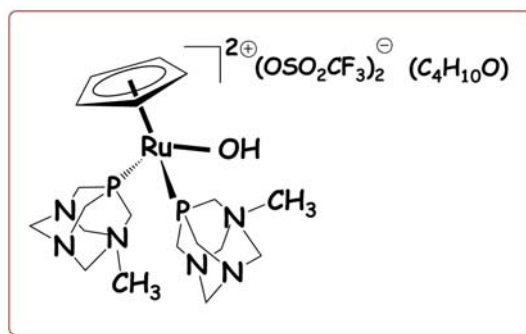


Figura 3.5. Estructura propuesta para 11.

### 3.6. DIFRACCIÓN DE RX DE LOS COMPLEJOS $[RuClCp(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_2$ (7) Y $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3$ (9)

#### 3.6.1.- Estructura Cristalina de $[RuClCp(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_2$ (7)

De los datos cristalográficos, se observa que la unidad asimétrica está constituida por una unidad dicatiónica  $[RuClCp(mPTA)_2]^{2+}$  (Figura 3.6), neutralizada por dos unidades aniónicas de triflato (Figura 3.7).

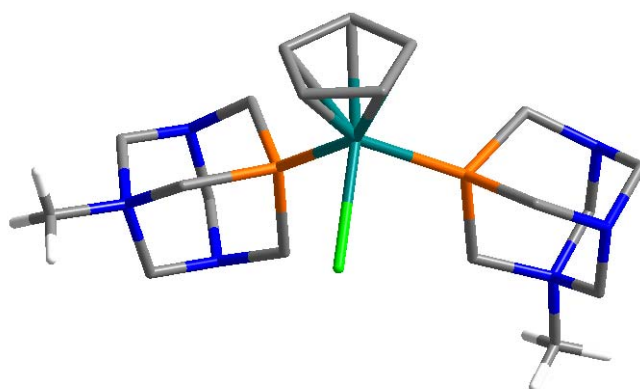


Figura 3.6. Unidad estructural de 7.

Las distancias y ángulos de enlaces están recogidas en la Tabla 3.1 y son del orden de las habituales para este tipo de compuestos, Ru-PTA y Ru-mPTA.<sup>34</sup>

Tabla 3.1. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlaces para 7.

<i>Enlace</i>	<i>Longitud</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud/Ángulo</i>
<b>Ru1-P1</b>	2.2509(12)	<b>Ru1-C21</b>	2.233(5)
<b>Ru1-P2</b>	2.2599(12)	<b>Ru1-C25</b>	2.237(4)
<b>Ru1-Cl1</b>	2.4213(13)	<b>P1-Ru1-P2</b>	99.44(4)
<b>Ru1-C23</b>	2.161(4)	<b>P1-Ru1-Cl1</b>	84.55(5)
<b>Ru1-C22</b>	2.187(4)	<b>P2-Ru1-Cl1</b>	87.04(5)
<b>Ru1-C24</b>	2.192(4)		

En el empaquetamiento cristalino (Figura 3.7), se observan las interacciones:  $C_{Cp}\text{-H} \cdots O_{OTf}$  y  $C_{mPTA} \cdots O_{OTf}$

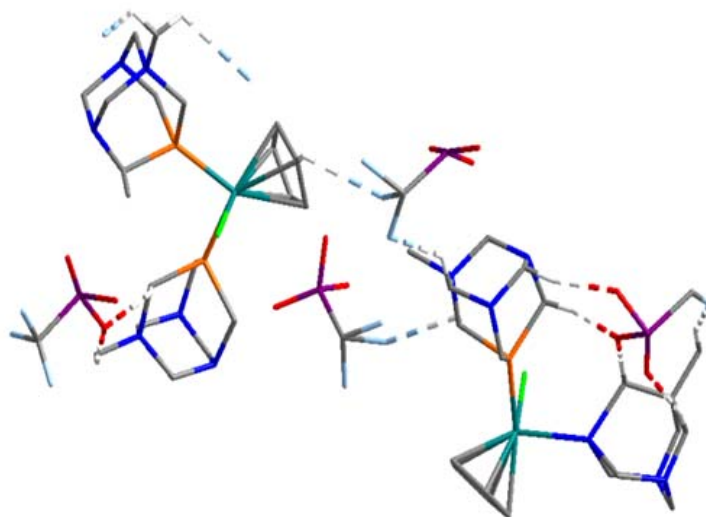


Figura 3.7. Empaquetamiento cristalino de 7.

### 3.6.2. -Estructura Cristalina de $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3 \cdot 2H_2O$ (9)

De los datos cristalográficos, se observa que la unidad asimétrica está constituida por una unidad tricatónica  $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2]^{3+}$  (Figura 3.8), neutralizada por tres unidades aniónicas de triflato (Figura 3.9).

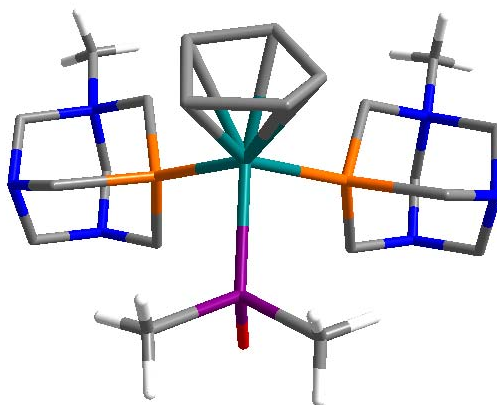


Figura 3.8. Unidad estructural de 9.

Las distancias y ángulos de enlaces están recogidas en la Tabla 3.2 y son del orden de las habituales para este tipo de compuestos Ru-S.<sup>22b</sup>

Tabla 3.2. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlaces para 9.

<i>Enlace</i>	<i>Longitud</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud/Ángulo</i>
<b>Ru1-P1</b>	2.2927(16)	<b>Ru1-C2</b>	2.246(12)
<b>Ru1-P2</b>	2.2930(16)	<b>Ru1-C6</b>	2.232(12)
<b>Ru1-S1</b>	2.2632(15)	<b>P1-Ru1-P2</b>	97.41(6)
<b>Ru1-C5</b>	2.260(12)	<b>P1-Ru1-S1</b>	90.83(6)
<b>Ru1-C7</b>	2.247(12)	<b>P2-Ru1-S1</b>	90.78(6)
<b>Ru1-C1</b>	2.248(12)		

En el empaquetamiento (Figura 3.9) se observan las siguientes interacciones:  $O_{w1}/O_{w2} \cdots O5T/O1T$  y  $C24/C15 \cdots O7T/O9T$ .

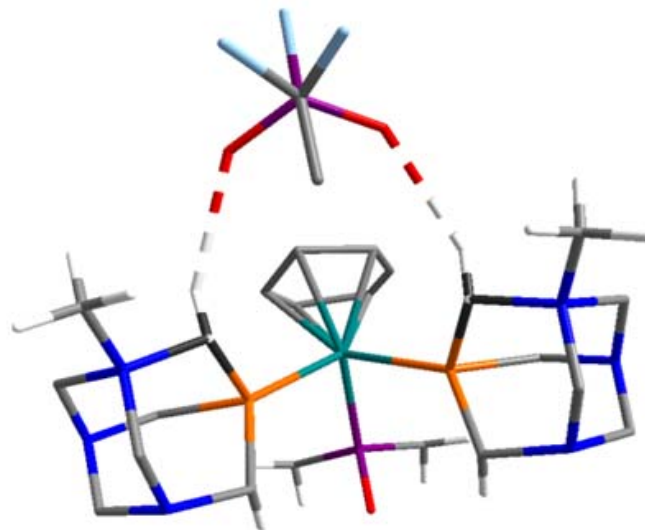


Figura 3.9. Empaquetamiento de 9.



---

## *Resultados y Discusión*

---

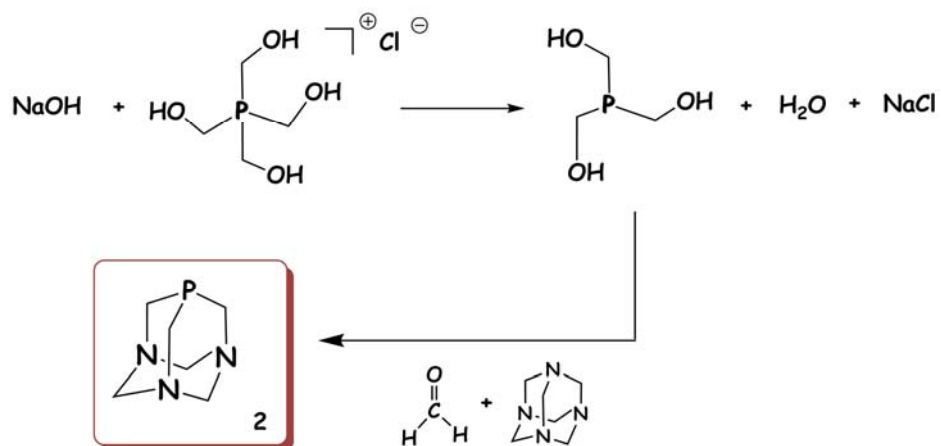
#### 4.1. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO TEÓRICO DE LOS COMPLEJOS $[RuCpX(mPTA)_2](X')$ ( $X=Cl$ , $DMSO$ ; $X'=OSO_2CF_3$ , $BF_4$ )

##### 4.1.1.- Síntesis y caracterización de los ligandos PTA (2) y mPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (3)

Aunque el ligando PTA (2) y su derivado metilado mPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (3) están ampliamente descritos en la bibliografía,<sup>28</sup> se ha considerado oportuno presentar algunas de las características más relevantes de los mismos.

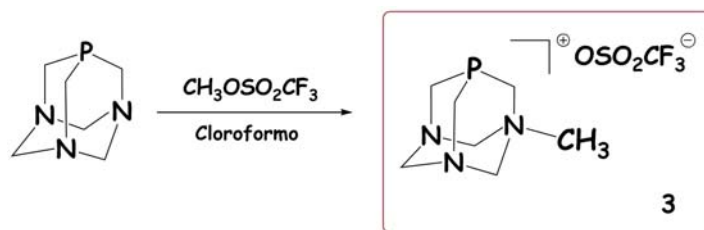
El creciente número de compuestos que contienen PTA (2) y la posible aplicación de los mismos en catálisis homogénea en agua, está motivando un gran interés por este ligando. La *solubilidad en agua*, *alta estabilidad* y su posible *modificación estructural*, le atribuyen una gran versatilidad.

Preparado por reacción directa de formaldehído y HMTA con THP, *generado in situ* a partir de THPC con hidróxido sódico en hielo (Esquema 1)<sup>74</sup> y, por recristalización en etanol caliente, se aísla como sólido-cristalino-blanco.



Esquema 4.1. Obtención de 2.

Un proceso de alquilación, que permite enlazar un grupo metilo a uno de los átomos de nitrógeno, es un ejemplo de la posible modificación estructural del ligando 2 (Esquema 4.2). Sin embargo, durante este proceso de síntesis, se requieren condiciones inertes.



Esquema 4.2. Obtención de 3.

La incorporación del grupo metilo contribuye a dos aspectos interesantes en relación al ligando no-metilado (**2**):

El primero, la *solubilidad en agua*, considerablemente menor que la obtenida para **2** (137.5 frente a 72.50 mg·mL<sup>-1</sup>). Esta notable disminución podría relacionarse con el comportamiento como base de Lewis de los dos átomos de nitrógeno, aún "libres" en la estructura. De hecho, la introducción de un segundo grupo metilo genera una disminución aún mayor [dmPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] S<sub>25°C, H<sub>2</sub>O</sub> = 12 mg/mL].<sup>35</sup> Asimismo, el cambio en la polaridad del disolvente, podría contribuir a que el comportamiento de la solubilidad sea inverso; en acetona, *por ejemplo*, la solubilidad de **2**, es alrededor de veinte unidades inferior a la de **3** (4.63 frente a 96 mg·mL<sup>-1</sup>). Finalmente, la naturaleza del contraión es otro factor importante. De hecho, se ha encontrado que al intercambiar el anión <sup>-</sup>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> por BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, la solubilidad decrece desde el valor de 12 mg·mL<sup>-1</sup> para el ligando dmPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasta 8.4 mg·mL<sup>-1</sup> para el ligando dmPTA(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

El segundo, el *cambio estructural*, que origina una pérdida en la simetría de la caja fosfa-adamantano y es observada por RMN como un incremento en el número de señales respecto a **2**. De la totalidad de ellas, dos singletes observados por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O) son esenciales para su determinación estructural. El primero, a 2.69 ppm, confirmando la metilación (Figura 2.6) y el segundo, a -85.01 ppm (Figura 2.8), desplazado ~13 ppm hacia campos más bajos con respecto a **2** (-97.91 ppm en D<sub>2</sub>O).

Dentro del contexto estructural y teniendo en cuenta la clasificación de los ligandos fosforados monodentados propuesta por Tolman,<sup>99</sup> se ha observado que el ángulo cónico  $\theta$  y el parámetro electrónico  $\chi$  (relacionado con la basicidad), son similares para **2** y **3**.<sup>28</sup>

No obstante, la naturaleza catiónica del ligando **3** hace que, los complejos en los que participa, tengan propiedades diferentes a otros similares con el ligando neutro **2**.<sup>99</sup>

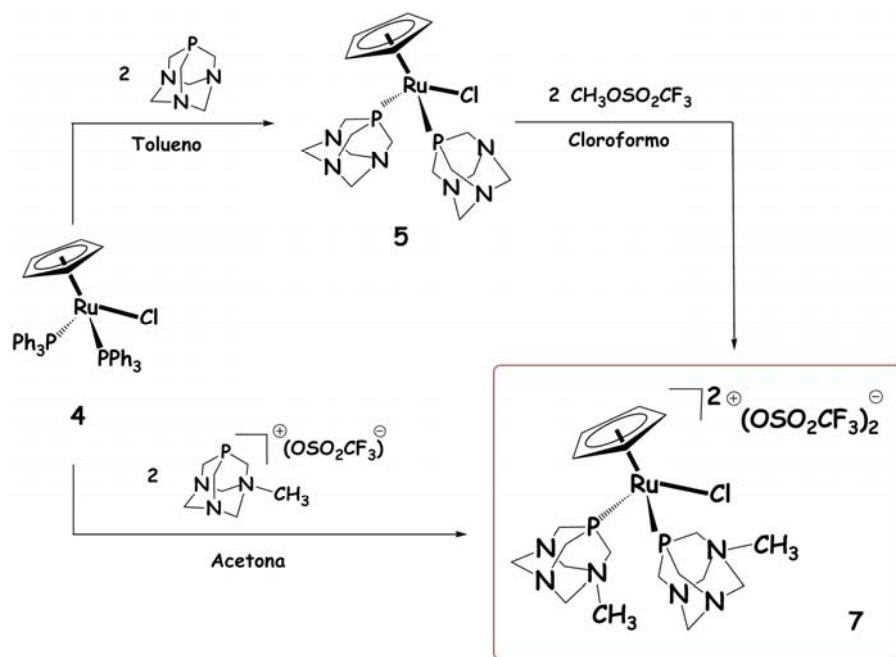
#### 4.1.2.- Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**)

Por reacción de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con Cp y **3**, en etanol, se obtiene el complejo **7**. Sin embargo, el avance de la reacción no es del todo favorable hacia la formación del citado complejo; de hecho, sólo fue obtenido con un rendimiento próximo al 13 %.<sup>34</sup>

Afortunadamente, y después de varios intentos, se observaron dos hechos importantes:

- 1.- que partiendo del complejo-precursor  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (**4**), se mejora sustancialmente el *rendimiento* de la reacción
- 2.- la posibilidad de dos métodos alternativos (Esquema 4.3), si bien con diferente *rendimiento* y *dependiente de la concentración*.

En el Esquema 4.3, se observa que la reacción del complejo **4** con PTA (**2**), en tolueno, permite obtener el complejo  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  (**5**).<sup>76</sup> Una posterior metilación selectiva de **5** con  $\text{CH}_3\text{OTf}$  permite obtener el complejo **7** con un rendimiento próximo al 74%.



Esquema 4.3. Posibles métodos de obtención de 7, a partir de 4.

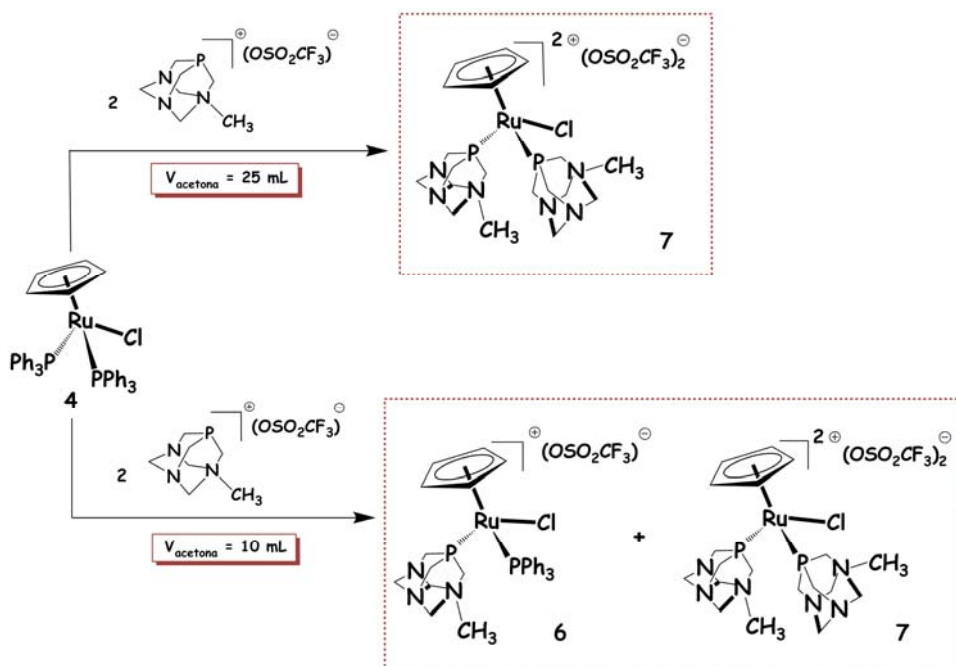
Alternativamente y siguiendo el Esquema 4.3, la reacción de 4 con  $m\text{PTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (3), en acetona, permite obtener, en una sola etapa, el complejo 7; aunque con un rendimiento menor (~64 %). El proceso de "intercambio de ligandos ( $2\text{PPh}_3 \rightarrow 2\text{mPTA}$ )" fue seguido en disolución por RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  y, las señales obtenidas fueron comparadas con las correspondientes para 4 y 5. De este modo, el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 7, mostró sendos singletes a 2.84 y a 4.86 ppm. El primero, y asignado a los dos grupos  $\text{CH}_3$ -equivalentes, está ligeramente desplazado ( $\Delta\delta = 0.15$  ppm) hacia campos más bajos respecto al grupo  $\text{CH}_3$  en 3 (2.69 ppm en  $\text{D}_2\text{O}$ ).

La segunda señal, atribuida al ligando  $\eta^5\text{-Cp}$ , está desplazada hacia campos más bajos respecto al observado en **4** (4.12 ppm en  $\text{CDCl}_3$ ) y **5** (4.70 ppm en  $\text{CD}_3\text{OD}$ ). Por  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, se confirmaron también los grupos asignados, previamente, por  $^1\text{H}$  RMN.

Finalmente, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de **7** presentó un único singlete a -10.77 ppm, significativamente desplazado hacia campos más altos respecto al observado en **4** (39.47 ppm en  $\text{CDCl}_3$ ), y hacia campos más bajos respecto a **5** (-24.69 ppm en  $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

El estudio por difracción de RX confirmó que la estructura de **7**, en estado sólido, es la misma que la determinada en disolución.

Experimentalmente, se observó que durante la obtención de **7**, a partir de **4** y **3**, la cantidad de disolvente empleada influía notablemente en el rendimiento de la reacción del complejo. De hecho, y siguiendo el Esquema 4.4, el proceso de intercambio de ligandos es altamente dependiente de la mayor o menor dilución, del medio de reacción.



Esquema 4.4. Influencia del volumen de disolución en la reacción de **4** con **3**. Síntesis de **6** y **7**.

De las condiciones de reacción de una disolución concentrada en acetona de **4** con **3**, se obtiene un sólido amarillo-naranja que fue analizado por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO}-d_6$  (Figura 4.1) y, se comparó con los espectros obtenidos para **4** y **7**. Los dobletes a  $-15.56$  y  $47.25$  ppm, fueron atribuidos a las fosfinas  $\text{PPh}_3$  y mPTA, indicativo de un intercambio-parcial de ligando ( $\text{PPh}_3 \rightarrow \text{mPTA}$ ) y conforme con la formación, en disolución, del complejo  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (**6**). Asimismo, el singlete a  $-8.57$  ppm, fue atribuido a dos grupos mPTA equivalentes, indicativo de un intercambio-total del ligando  $\text{PPh}_3$  por el mPTA y conforme con la formación, en disolución, del complejo  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) (Figura 4.1).



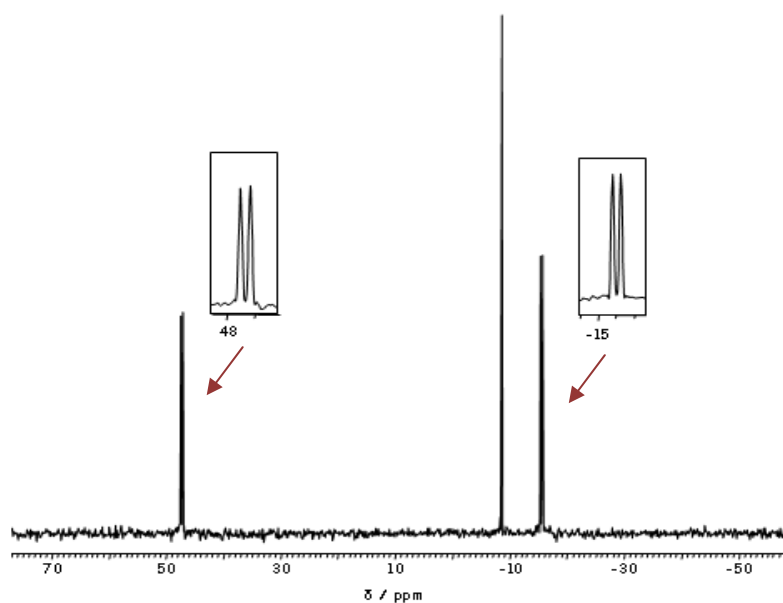


Figura 4.1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **6** y **7**.

Experimentalmente, se observó que, la reacción de **6** con **3**, no es favorable a la formación de **7**. De hecho, el precipitado obtenido por filtración de la citada reacción y analizado por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  mostró, únicamente, los dos dobletes atribuidos a **6**. Asimismo, cuando la disolución fue llevada al punto de sequedad y analizado el precipitado resultante por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, se observó un singlete, a  $-89.34$  ppm, atribuible a **3**; así como, los dobletes correspondientes a **6**, que había quedado en el medio de reacción (Figura 4.2).

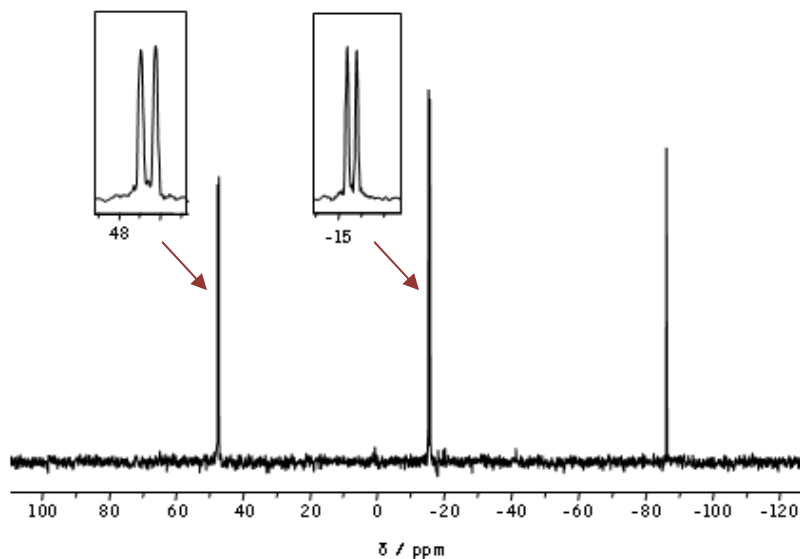


Figura 4.2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de **3** y **6**.

#### 4.1.3. - Estudio Teórico

Hasta nuestro conocimiento, en la síntesis química de complejos de rutenio con fosfinas, no es habitual la dependencia de los productos de reacción con la concentración de los reactivos.

Afortunadamente, se pudieron realizar estudios teóricos,<sup>100</sup> con el fin de interpretar el mecanismo por el cual y experimentalmente, ocurre el proceso de intercambio de ligandos de forma parcial ( $\text{PPh}_3 \rightarrow \text{mPTA}$ ) o total ( $2\text{PPh}_3 \rightarrow 2\text{mPTA}$ ) entre **4** y **3**, para obtener **6** y **7**, respectivamente (Esquema 4.4). Para ello, se partió de los complejos del tipo general  $[\text{RuClCpLL}']^{n+}$  ( $L, L' = \text{PPh}_3, \text{PTA}, \text{mPTA}$ ), pudiéndose optimizar las geometrías moleculares en su estado electrónico fundamental.

En la Figura 4.3, se muestran las estructuras optimizadas por el método de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT), después de haber sido optimizadas mediante el método de Mecánica Molecular (UFF), para los complejos:  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  (5),  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (6),  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (7) y  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$  (12). El método UFF ha revelado que no existen efectos estéricos inter-ligandos en 6 y 7, que sean significativamente más fuertes que en 5 y 12. Por lo tanto, las condiciones de síntesis para la obtención de 6 y 7 tienen que ser, en principio, similares a las de 5 y 12.

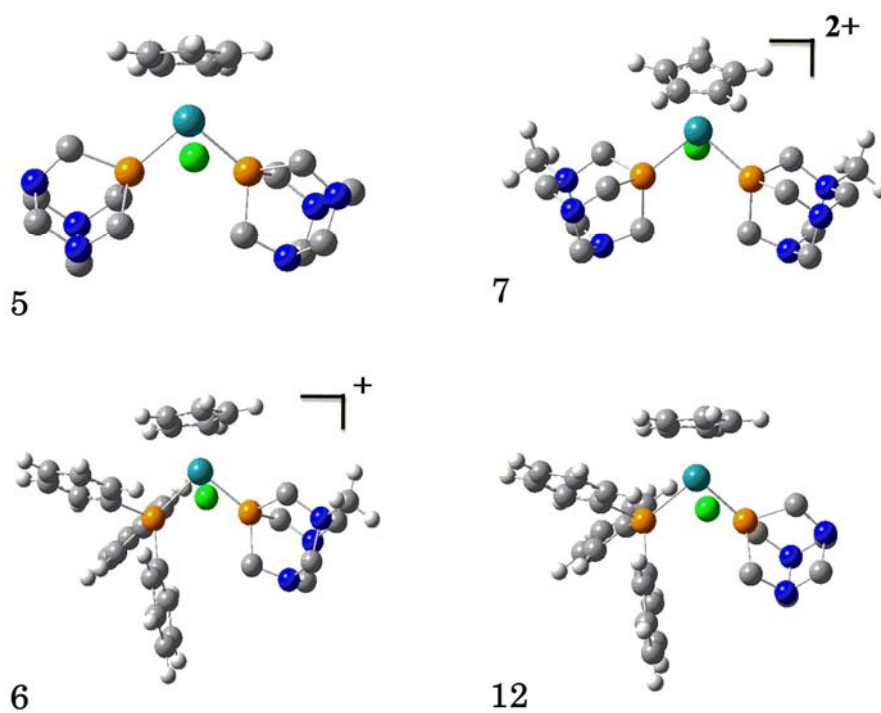


Figura 4.3. Estructuras optimizadas mediante el método de DFT.

Partiendo de la Ecuación 1, se calcularon los valores de  $\Delta G$  para **4**, **6** y **7**, en fase gaseosa y en acetona como disolvente. El cálculo fue realizado, inicialmente, a través del método UFF y, posteriormente, por una combinación de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT) con una aproximación del Modelo Electroestático Continuo, con los que se pudo evaluar  $\Delta G$  en fase gaseosa. Mientras, la influencia de la acetona fue calculada mediante el Modelo Continuo Polarizable (PCM).

$$\Delta G_{\text{acetona}} = \Sigma (G_{\text{gas}} + G_{\text{solvatación}})_{\text{productos final}} - \Sigma (G_{\text{gas}} + G_{\text{solvatación}})_{\text{productos inicial}} \quad (\text{Ec. 1})$$

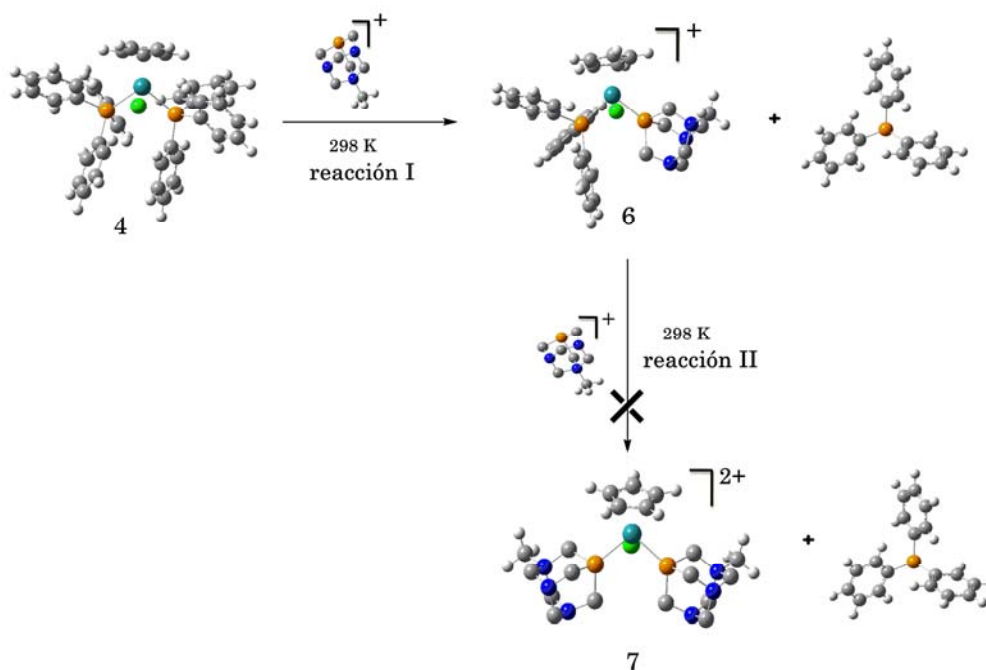
**Tabla 4.1.** Valores de  $\Delta G \times 10^{-3}$  (kcal·mol<sup>-1</sup>) en fase gaseosa y en acetona para **4**, **6** y **7**.

Complejos	$[\Delta G]_{\text{gas}}$	$[\Delta G]_{\text{solvatación}}$
<b>4</b>	-1069.85	-1070.20
<b>6</b>	-909.77	-910.14
<b>7</b>	-749.63	-750.06

Teniendo en cuenta los datos obtenidos de  $\Delta G_{\text{gaseosa/acetona}}$  (Tabla 4.1, Ec. 1), se obtuvieron los valores de  $(\Delta G)^{298\text{K}}_{\text{acetona}}$  para el proceso de intercambio parcial de ligando (conversión de **4**→**6**) o total (conversión de **6**→**7**), siendo de -31.4 y +37.6 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente. De acuerdo con estos resultados y observando el Esquema 4.5, la conversión de **4**→**6**, es energéticamente favorable, mientras que la de **6**→**7**, no lo es. Este comportamiento teórico se corresponde con el observado experimentalmente.

De hecho, la conversión de **4**→**7**, experimentalmente, tiene lugar en el intervalo de temperatura  $328 \leq T(K) \leq 333$ , además de, estar favorecida en un medio de reacción más diluido (Esquema 4.4). Es necesario por tanto, *una energía extra* que favorezca la interacción entre las especies catiónicas  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)]^+$  (**6**) y mPTA (**3**), debido al efecto repulsivo.

En cualquier caso, los valores de  $\Delta G_{\text{acetona}}$  han de interpretarse como un indicativo de la dirección más probable de la reacción y no tanto como valor absoluto.



**Esquema 4.5.** Reacción de **4** con **3**. Intercambio de ligandos parcial (**4**→**6**) o total (**6**→**7**).

En la Tabla 2.16 (Experimental), se observa como la mayoría de los parámetros teóricos son ligeramente superiores a los experimentales. La razón podría estar en la hipótesis de trabajo de los propios cálculos, dado que se consideraron a las moléculas en fase gaseosa de forma aisladas. Sin embargo, bajo un punto de vista experimental, están supeditadas a las interacciones propias del estado sólido.

Del análisis de algunos valores (Tabla 2.16), *por ejemplo*, el relativo al ángulo C-P-C presente en los ligandos PPh<sub>3</sub> (102.16°), PTA (94.33°) y mPTA (95.00°) comparado con el presente en los complejos [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) (101.41°), [RuClCp(PTA)<sub>2</sub>] (**5**) (96.37°) y [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**7**) (96.18°), se observa el aumento al pasar de ligando libre a coordinado siguiendo el orden PTA > mPTA > PPh<sub>3</sub>. Ello justificaría que, la caja fosfa-adamantano en el PTA, esté más tensionada a lo largo del enlace C-P-C. Asimismo, del análisis de los valores angulares P-Ru-P, se observa cómo se produce un aumento cuando el ligando mPTA ocupa la doble-coordinación en **7**. Con ello se justificaría la menor estabilidad de **7** con respecto a **5**. Este balance de la tensión angular y las propiedades electrónicas entre los ligandos PTA (**2**) y mPTA (**3**), permite considerar estabilidades similares en aquellos complejos con ligandos de este tipo.

Las cargas de Mulliken de los ligandos y los complejos fueron obtenidas a partir del análisis poblacional (Tabla 4.2). En todos los complejos optimizados, el átomo de rutenio presenta carga negativa, mientras que, la del átomo de fósforo es positiva y en el orden PTA > mPTA > PPh<sub>3</sub>. Esta tendencia está en concordancia con la comentada anteriormente para el ángulo C-P-C.

La mayor diferencia de carga de los átomos de P entre PPh<sub>3</sub> y PTA ( $\Delta q=0.315$ ) se encontró para [RuClCp(PTA)(PPh<sub>3</sub>)] (**12**), respecto a la encontrada entre PPh<sub>3</sub> y mPTA ( $\Delta q=0.286$ ) en [RuClCp(mPTA)(PPh<sub>3</sub>)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (**6**).

Asimismo, la carga del átomo de fósforo, como ligando libre y como coordinado, sigue una tendencia similar a la comentada anteriormente. Este efecto podría estar relacionado con la debilidad del enlace  $\sigma_{\text{Ru-PPh}_3}$  (valor medio $_{\text{Ru-P}} = 2.395 \text{ \AA}$ ), generando una distancia de enlace Ru-P mayor a aquella para el enlace Ru-P<sub>PTA</sub> (valor medio $_{\text{Ru-P}} = 2.316 \text{ \AA}$ ) y Ru-P<sub>mPTA</sub> (valor medio $_{\text{Ru-P}} = 2.331 \text{ \AA}$ ). Así, la interacción más fuerte se correspondería en el enlace Ru-P<sub>PTA</sub>, mientras que, la más pequeña lo sería en el caso Ru-P<sub>Ph<sub>3</sub></sub>; de acuerdo con lo observado teórica- y experimentalmente (Tabla 2.16).

**Tabla 4.2.** Cargas de Mulliken para los ligandos PPh<sub>3</sub>, **2**, **3** y los complejos **4**, **5**, **6** y **12**

Ligando/Compuesto	Ru	Cl	P <sub>PTA</sub> or P <sub>mPTA</sub>	P <sub>Ph<sub>3</sub></sub>
PPh <sub>3</sub>	-----	-----	-----	0.1013
PTA	-----	-----	0.2970	-----
mPTA	-----	-----	0.4024	-----
<b>4</b>	-0.1837	-0.3642	-----	0.1038
<b>5</b>	-0.1542	-0.3557	0.4126	-----
<b>6</b>	-0.1640	-0.3568	0.3736	0.0880
<b>7</b>	-0.1812	-0.3452	0.3781	-----
<b>12</b>	-0.1502	-0.3566	0.4097	0.0943

Del análisis de población, usando el método SCF, se han calculado los valores propios de los orbitales HOMO y LUMO de los complejos (Tabla 2.16). La mayor contribución al orbital HOMO procede de los orbitales:  $[7d_{yz}, 8d_{yz}]_{Ru}$ ;  $[4p_x, 4p_y]_P$ ;  $[4p_y, 5p_y]_C$  y de los  $[3p_x, 4p_x]_{Cl}$ . Por otro lado y respecto al LUMO, aquella procede de los orbitales:  $[7d_{z^2}, 7d_{zx}, 8d_{z^2}, 8d_{zx}]_{Ru}$ ;  $[4p_x, 4p_y]_P$ ;  $[4p_y, 5p_y]_C$  y de los  $[3p_z, 4p_z]_{Cl}$ .

En la Figura 4.4, se muestran las orbitales frontera del complejo 7.

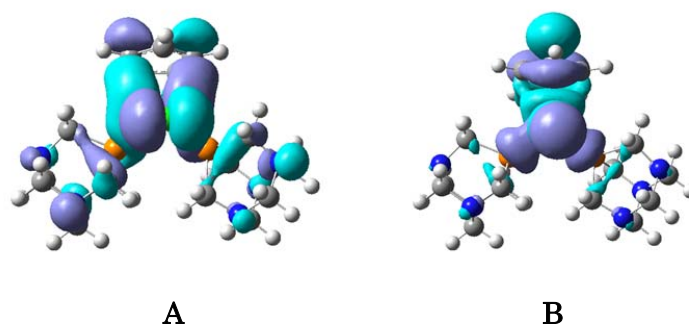


Figura 4.4. (A) HOMO y (B) LUMO del complejo 7.

El análisis NBO muestra que existe un enlace de 2-centros entre el átomo de Ru y el P (Ru-P) en los complejos. La ocupación es de 1.90 electrones para el enlace Ru-P<sub>Ph3</sub> en **12**, donde el átomo metálico participa en un 32.56% (orbital s, 25.11%, p 0.06%, d 74.80% y f 0.03%), y el fósforo lo hace en un 67.44% (orbital s 29.63%, p 70.28% y d 0.10%). Mientras, para **6**, la ocupación es de 1.93 electrones, participando el átomo metálico en un 36.18% (orbital s, 8.27%, p 0.05%, d 91.69% y f 0.01%) y el de P, en un 63.82% (orbital s 27.01%, p 72.82% y d 0.09%).



Para los centros de enlace Ru-P<sub>PTA</sub> en **12**, la ocupación es de 1.81 electrones, donde el átomo metálico participa en un 25.33% (orbital s 54.01%, p 0.17%, d 45.75% y f 0.07%) y el de fósforo en un 74.67% (orbital s 33.14%, p 66.76% y d 0.10%). Mientras, para **5**, la ocupación es de 1.93 electrones, donde el átomo metálico participa en un 35.92% (orbital s, 15.75%, p 0.01%, d 84.21% y f 0.03%) y el de fósforo, en un 64.08% (orbital s 33.26%, p 66.63% y d 0.11%).

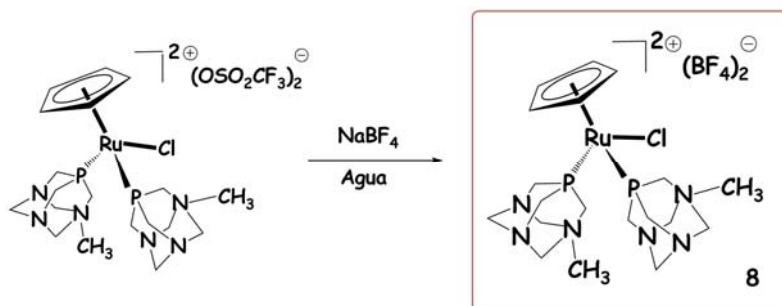
Las geometrías optimizadas (coordenadas cartesianas) y las energías de Gibbs en fase gaseosa y las de Gibbs de solvatación, junto a las de cavitación, de dispersión y de repulsión, correspondientes los ligandos y los complejos se encuentran en el Anexo VI

#### 4.1.4.- Síntesis y caracterización de los complejos [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**8**) y [RuCp(DMSO-κS)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**9**)

Con objetivo de evaluar la posible actividad catalítica del complejo [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**7**), es necesario conocer previamente, las propiedades químicas que pueda presentar. Dentro de éstas, destacan la eventual modificación de algún(os) punto(s) de coordinación ó simplemente una modificación del contraión.

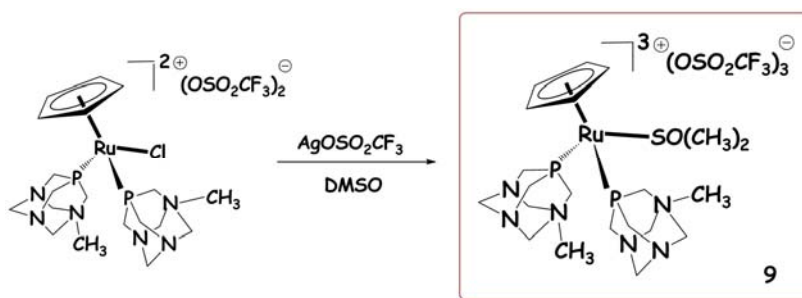
En este sentido, y por reacción de **7** con NaBF<sub>4</sub>, en agua, se obtiene [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**8**), como un sólido-naranja (Esquema 4.6). Las bandas de absorción observadas sobre el espectro de IR<sub>KBr</sub>, así como el multiplete a -147.90 ppm, por <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN en DMSO-d<sub>6</sub>, indican la presencia del grupo aniónico BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Resultado que apoyado por la ausencia de la señal característica del grupo  $^-OSO_2CF_3$  en el espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  RMN (131.37 ppm en DMSO- $d_6$ , **7**); indican un proceso de intercambio aniónico (Experimental, Apartado 2.4.5).



Esquema 4.6. Obtención de **8**.

Continuando con la evaluación de las propiedades químicas de **7**, y por reacción con  $AgOTf$  en DMSO a  $80^\circ C$ , se obtiene  $[RuCp(DMSO-\kappa S)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3$  (**9**), como un sólido-amarillo-pálido (Esquema 4.7). Las bandas de absorción observadas sobre el espectro de  $IR_{KBr}$ , así como las señales a 3.43 y 39.88 ppm, por  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  RMN en  $D_2O$ , respectivamente, indican un proceso de intercambio de ligando. Asimismo, el singlete a -77.74 ppm, observado sobre el espectro de  $^{19}F\{^1H\}$  RMN en DMSO- $d_6$ , es atribuido al comportamiento aniónico del grupo  $^-OSO_2CF_3$ . Finalmente, la  $^{31}P\{^1H\}$  RMN en DMSO- $d_6$  muestra una única señal (-11.25 ppm), desplazada  $\sim 2.7$  ppm hacia campos más altos respecto a la observada para **7** (-8.57 ppm en DMSO- $d_6$ ) (Experimental, Apartado 2.4.6).



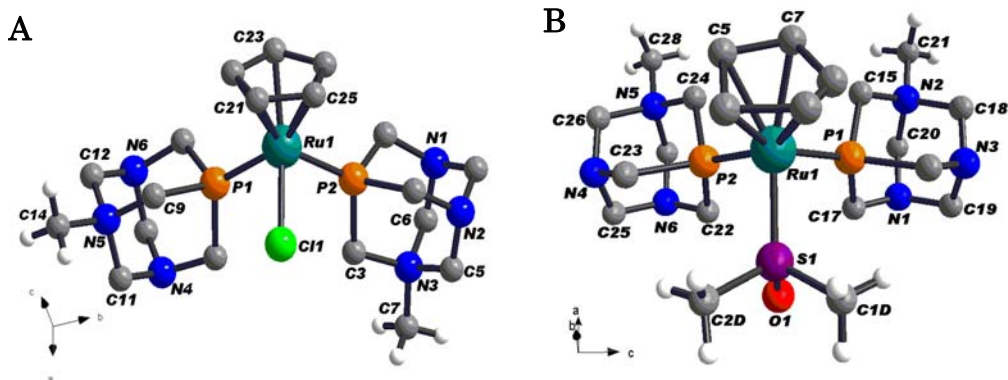
Esquema 4.7. Obtención de 9.

El estudio por difracción de RX confirmó en estado sólido, lo comentado en disolución.

#### 4.1.5.- Estudio por difracción de Rayos-X en monocristal de los complejos [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7) Y [RuCp(DMSO-κS)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (9)

De la lenta evaporación y a temperatura ambiente, de disoluciones acuosas de 7 y 9, se obtuvieron cristales adecuados para el estudio, en estado sólido, por difracción de RX-monocristal. Ambos complejos cristalizan en el sistema monoclinico, cuyos grupos espaciales son *P2(1)/c* para 7 y *P2(1)/n* para 9. Los datos cristalográficos, condiciones de registro y de refinamiento de los complejos, se muestran en la Tabla 2.15 (Experimental, Apartado 2.11).

En la Figura 4.5, se muestra la geometría de coordinación, que se corresponde con la usualmente conocida como "piano-stool", en la que el átomo de rutenio  $d^6$ , con estado de oxidación +2, adquiere una geometría "pseudo-octaédrica", por la coordinación de tres ligandos tipo X:  $\eta^5\text{-Cp}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ó  $\text{DMSO-}\kappa\text{S}$  y dos del tipo catiónico mPTA, a través del átomo de fósforo. Si la comparamos con otros complejos similares descritos en la bibliografía:  $[\text{RuCp}'\text{X}(\text{L})(\text{L}')]\text{n}^+$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\text{Cp}$ ,  $\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9^-$ ,  $\text{Dp}$ ;  $\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5^-$ ,  $\text{Cp}^*$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PTA}$ ,  $\text{mPTA}$ ),<sup>34,101</sup> las diferencias, en cuanto a valores de distancias de enlace, angulares, etc, no son apreciables.



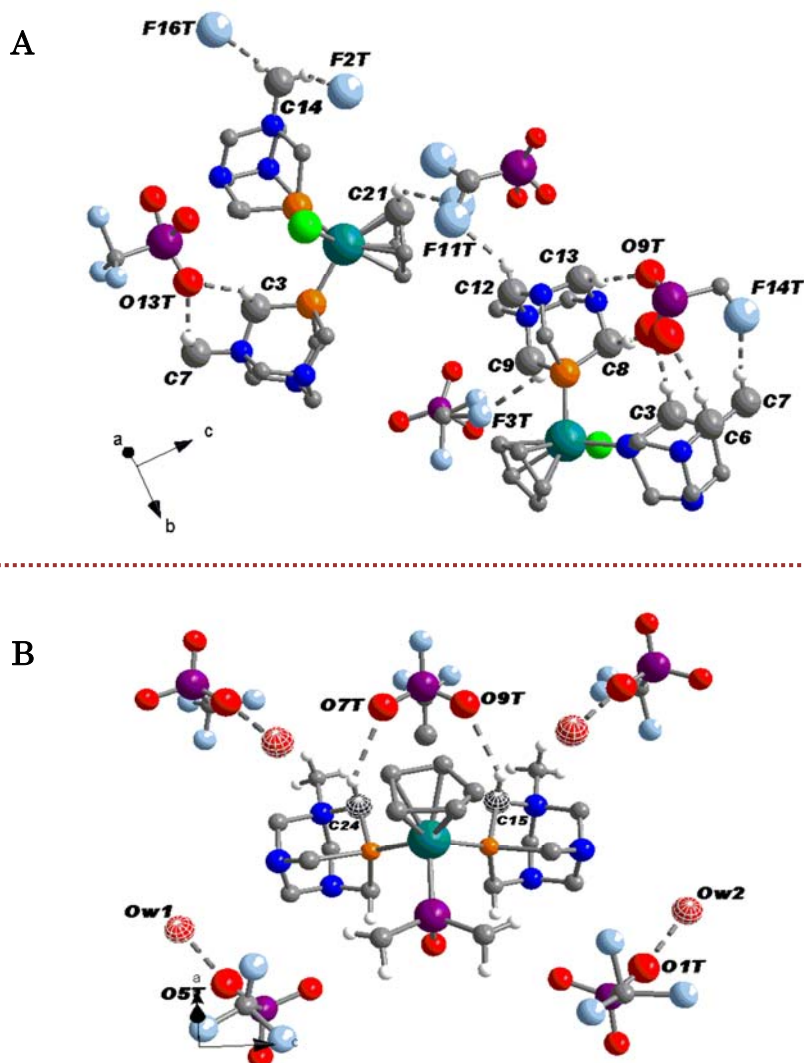
**Figura 4.5.** Geometría de coordinación alrededor del átomo de  $\text{Ru}^{2+}$  en: (A) **7** y (B) **9**. Ambas incluyen el esquema numérico atómico.

Observando dicha figura, el anillo del ligando  $\eta^5$ -Cp es esencialmente plano. De hecho, la mayor distancia encontrada, entre el átomo metálico y la distancia media del plano formado por sus 5 átomos de carbono, es de 0.0009 (C23) y 0.0345 (C5) Å para **7** y **9**, respectivamente. El ángulo generado entre el citado plano y el formado entre  $P_{mPTA}$ -Ru- $P_{mPTA}$  es de 61.15(11)° para **7**; cerca de 9° más, que el encontrado en **9**. Estos resultados están dentro del orden angular de otros complejos similares (rango 51.4-72.7°, valor medio 59.2°).<sup>35,101</sup> Análogamente, el ángulo P-Ru-P es 99.94(4)° en **7**; ligeramente superior al encontrado en **9** (97.41(6)°), ambos, dentro de los encontrados para otros complejos de rutenio análogos (rango 93.20-100.12°, valor medio 97.67(6)°).<sup>34,35,101</sup> La distancia Ru-Cp<sub>centro</sub>, 1.840 para **7** y 1.883 Å para **9**, están de acuerdo con las encontradas en la bibliografía (rango 1.836-1.929Å, medio 1.893Å).<sup>34,35,101</sup> El resto de distancias y ángulos de enlaces para ambos complejos se encuentran dentro del rango de valores encontrados en la bibliografía (Tablas 3.1 (**7**) y 3.2 (**9**)).<sup>34,35,101,102</sup>

Por último, las distancias de enlace (N)C-N correspondientes al átomo de nitrógeno-metilado (N3/N5 para **7** y N2/N5 para **9**) son mayores (rango 1.503(8)-1.543(8)Å) que las encontradas entre aquellos átomos de nitrógeno no-metilados (rango 1.405(9)-1.481(11)Å).

El empaquetamiento cristalino (Figura 4.6), en el que se disponen las moléculas en **7** y **9**, se encuentra controlado, principalmente, por interacciones de tipo *inter*-molecular, dentro de los estándares de enlace de hidrógeno.<sup>103</sup> De este modo, en **7** (Figura 4.6a), se observan las interacciones C...O relativamente fuertes:  $C_{Cp}-H \cdots O_{OTf}$  ( $C_{Cp}21-H21 \cdots F_{OTf}19T = 3.213(11)$  Å) y  $C_{mPTA} \cdots O_{OTf}$  ( $C7-H7C \cdots O13T = 2.018(2)$ Å;  $H7C \cdots O13T = 2.840(5)$ Å;  $H^{\wedge} = 142.5(6)^{\circ}$ , 1-x, 1-y, 1-z).

Análogamente, en **9** (Figura 4.6b), se observan las interacciones  $O_{w1}/O_{w2} \cdots O5T/O1T = 3.046(4)\text{-}3.033(3) \text{ \AA}$ ;  $C24/C15 \cdots O7T/O9T = 3.233(9)\text{-}3.229(9) \text{ \AA}$ .



**Figura 4.6.** Empaquetamiento cristalino de: (A) **7** y (B) **9** (incluye la numeración atómica). Las líneas discontinuas representan las interacciones intermoleculares más importantes (los átomos de O y F están en estilo globo).

## 4.2. COMPORTAMIENTO EN DISOLUCIÓN ACUOSA

### 4.2.1.- Comportamiento de $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**7**) y $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ (**9**) en disolución acuosa

Continuando con la evaluación de las propiedades químicas de los complejos **7** y **9**, y con el objetivo de evaluar la posible actividad catalítica en agua, se hizo un estudio de estabilidad de los mismos en fase acuosa.

Previos ensayos por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en disolución acuosa, de **7** y **9**, mostraron que, permanecían estables o sin cambios aparente. Para confirmar este comportamiento, se hicieron diferentes medidas por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en agua, variando el *tiempo* y la *temperatura*. De este modo, fue observado que efectivamente, transcurridas 24 horas y posteriormente, 72h a 80 °C, no se detectaron cambios significativos en los espectros, demostrándose así, la estabilidad de ambos complejos.

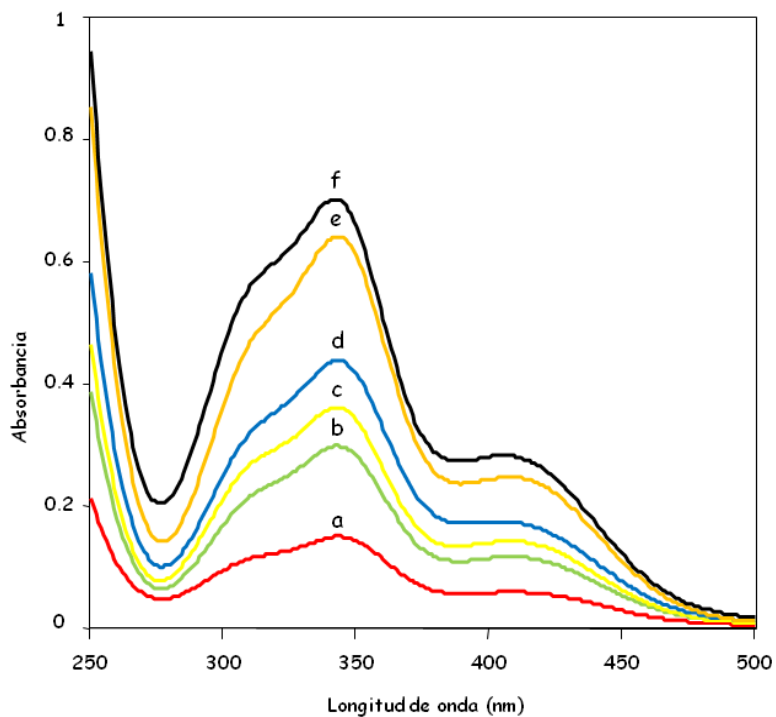
No obstante, la posible influencia del *pH* en disolución acuosa, era una variable, aún a tener en cuenta, como "agente favorecedor" de un proceso de intercambio de ligandos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ). De hecho, Frost, Mebi *et al.*,<sup>101</sup> y Brindell *et al.*,<sup>104</sup> han descrito sendos intercambios: (i) ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ):  $[\text{Cp}'\text{RuCl}(\text{PTA})_2] \rightarrow [\text{Cp}'\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{PTA})_2]^+$  y (ii) ( $\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ):  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4] \rightarrow \text{cis,cis-}[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Sin embargo, chequeos preliminares de disoluciones acuosas, a diferentes *pH* de **7** y **9**, sólo mostraron indicios de cambio en **7**.

**4.2.2.- Comportamiento de  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) en disolución acuosa: Síntesis y caracterización de nuevos complejos acuoso-solubles:  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**10**) y  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**11**)**

Como se ha indicado anteriormente, los estudios llevados a cabo por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de **7** en disolución acuosa, mostraron indicios de cambio, y por tanto, la posibilidad de un intercambio de ligando ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ).

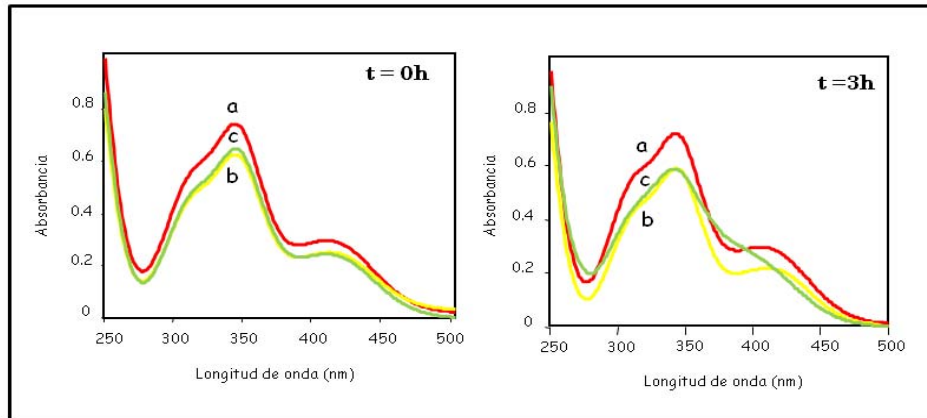
Inicialmente, se midió el espectro de absorción en disolución acuosa de **7** a diferentes concentraciones (0.078 mM a 0.41 mM) con el fin de comprobar la formación de posibles dímeros (Figura 4.7), no observando ningún cambio sustancial en el carácter del espectro a medida que aumenta la concentración de **7**. El Factor de Análisis (FA) del espectro fue analizado calculando los valores propios de la matriz de absorbancia. Dado que el número de valores propios diferente de cero es igual al rango de la matriz, esto da una estimación del número de especies formadas en disolución<sup>71</sup> sin ninguna a priori, sugerencia. Así, los resultados obtenidos del FA del espectro de la Figura 4.7 indican que el valor del rango es igual a dos. Por lo tanto, a pesar de obtener, aparentemente, el mismo espectro cuando aumenta la concentración de **7**, hay un indicio de algunos cambios en la disolución.





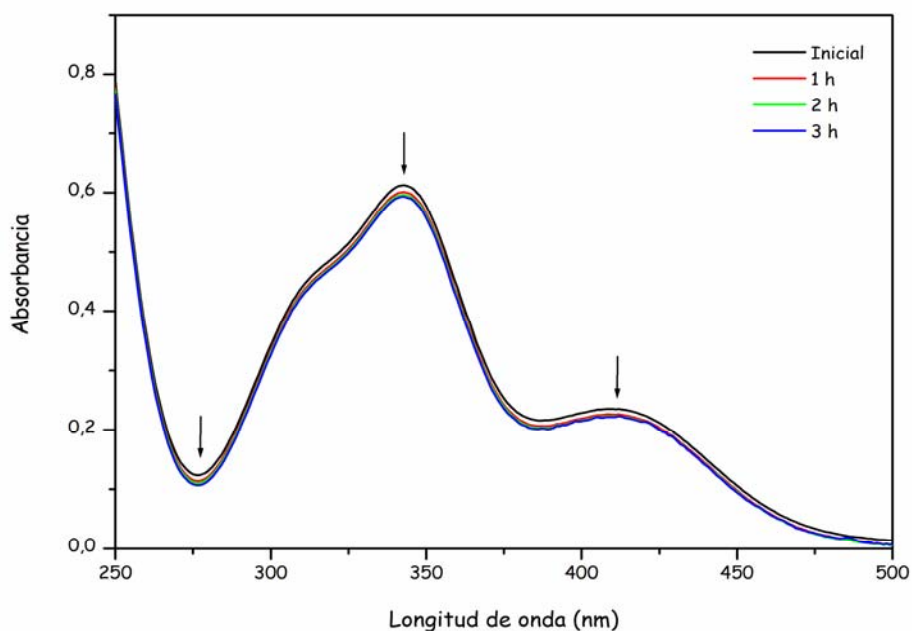
**Figura 4.7.** Espectro de absorción de disoluciones acuosas del complejo  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (7) a diferentes concentraciones (pH=5.56): (a) 0.078; (b) 0.15; (c) 0.18; (c) 0.24; (d) 0.34; (e) 0.41 mM.

Para evaluar, el posible cambio en la coordinación del centro metálico, se realizó un estudio más detallado del complejo 7 disuelto en agua. Se prepararon tres disoluciones acuosas variádoles el pH: (a) 2.17, (b) 5.56 y (c) 11.56. Después de tres horas, no se observaron cambios a pH ácido; mientras que por el contrario, si se apreció un cambio sustancial a pH alcalino (Figura 4.8).



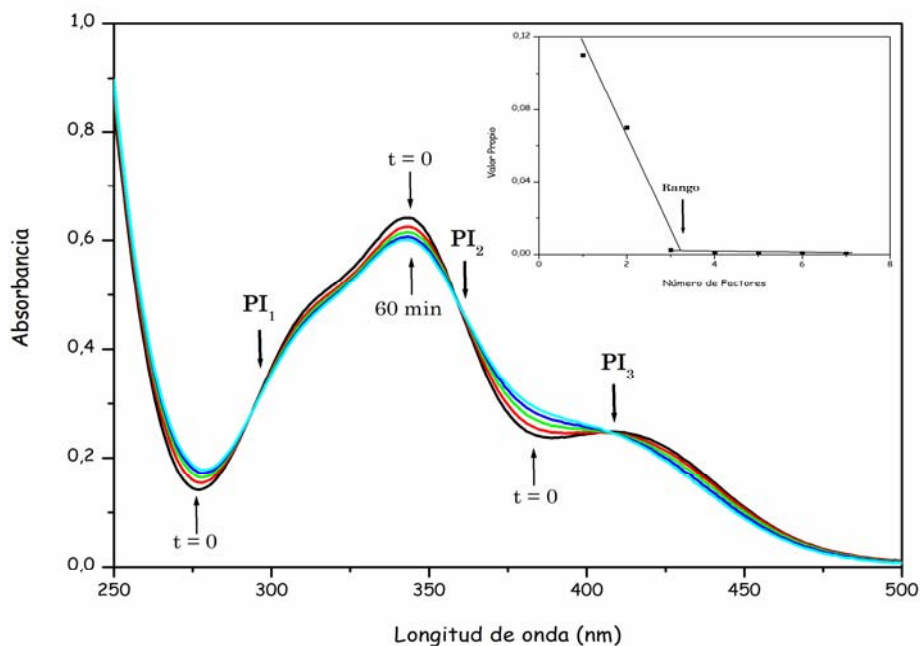
**Figura 4.8.** Evolución de una disolución acuosa de **7** (0.34 mM), 25°C a diferentes pH: (a) 2.17, (b) 5.56 y (c) 11.56 después de 3 horas.

En un estudio más detallado, se observa que, efectivamente, cuando el pH de una disolución acuosa de **7** está a un pH ~2, usando ácido clorhídrico diluido (HCl 0.1M), el espectro UV-Vis no muestra ningún cambio después de 3 horas. (Figura 4.9).



**Figura 4.9.** Comportamiento de una disolución acuosa de 7 a pH 2.17 durante 3 horas. Concentración: 0.34 mM.  $\lambda_{\text{máx}}=313, 342, 409$  nm.

Para corroborar el comportamiento del complejo, en la zona alcalina, se monitorizó una disolución acuosa del mismo a pH 11.56 (NaOH 0.1 M). A medida que el tiempo avanzaba, se observó un cambio progresivo, principalmente en la región  $250 \leq \lambda(\text{nm}) \leq 500$ , en la que se aprecian tres puntos isobésticos (PI) a  $\sim 300, 355$  y  $405$  nm (Figura 4.10). Este comportamiento es indicativo de la formación, en disolución, de al menos tres equilibrios químicos.



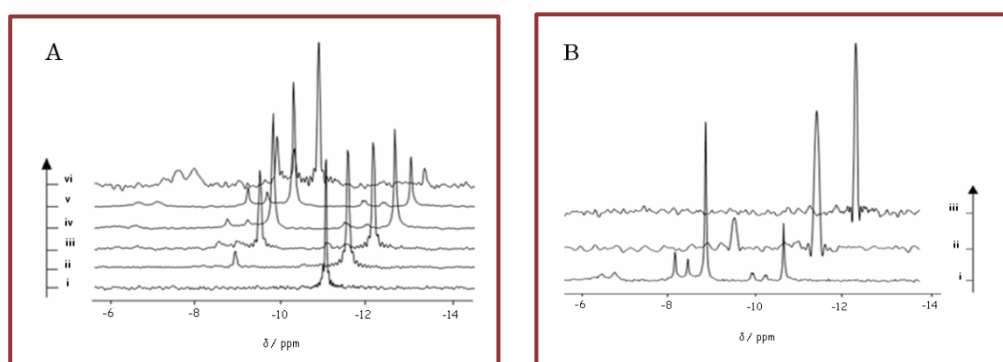
**Figura 4.10.** Comportamiento de una disolución acuosa de **7** (0.34 mM), 25°C, pH 11.56 durante 1 hora. Concentración: 0.34 mM.  $\lambda_{\text{máx}}$ =315, 343, PI=300, 355, 405 nm

Analizando el factor de análisis (FA), se obtiene un valor entre 3 y 4 (Figura 4.10-*insertada*). Este resultado es indicativo que bajo las condiciones de reacción, tiene lugar la formación de, al menos, tres especies, conforme evoluciona la disolución inicial del complejo y debido a diferentes procesos de hidrólisis.

Con el fin de conocer qué productos de hidrólisis tienen lugar, se llevaron a cabo diferentes experimentos por espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ , de una disolución acuosa de **7**, variando la concentración de NaOH (Figura 4.11A). De los resultados obtenidos, se aprecia la transformación de **7**, a medida que se adicionan sucesivamente, alícuotas de NaOH (0.075 M).

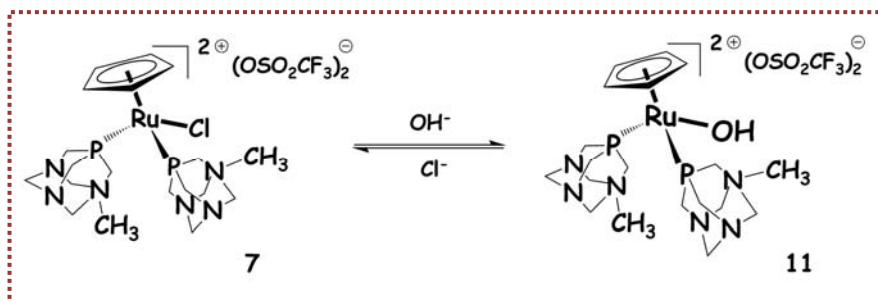
Conforme aumenta la concentración de iones hidroxilo, la señal a  $-10.77$  ppm desaparece, progresivamente, a medida que aparece una a  $-8.59$  ppm. Tras 24 horas a la temperatura ambiente, no se observa cambio en el espectro, indicando no solo, que la disolución ha alcanzado la estabilidad, sino que el posible complejo formado, también lo es.

Sin embargo, cuando a esa disolución se le adicionan alícuotas de NaCl ( $0.35$  M), la señal se desplaza hacia campos más altos ( $-10.77$  ppm), indicando la conversión hacia el complejo **7** (Figura 4.11B).



**Figura 4.11.** (A) (i) Evolución de una disolución acuosa de **7** por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $298$  K, en función del volumen de NaOH ( $0.075\text{M}$ ) añadido: (ii)  $50\ \mu\text{L}$ , (iii)  $100\ \mu\text{L}$ , (iv)  $100\ \mu\text{L}$ , (v)  $150\ \mu\text{L}$ , (vi)  $300\ \mu\text{L}$ , generando la conversión de **7** ( $-10.77$  ppm) en **11** ( $-8.59$  ppm). (B) Evolución de de la disolución resultante del proceso (A-vi), por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN- $\text{D}_2\text{O}$ , de sucesivas adiciones de NaCl ( $0.35\text{M}$ ): (ii)  $25\ \mu\text{L}$ , (iii)  $125\ \mu\text{L}$ , generando la conversión de **11** ( $-8.59$  ppm) en **7** ( $-10.77$  ppm)

Ambos procesos observados, indicarían, que dependiendo de la mayor o menor concentración en el medio de reacción, de iones  $\text{Cl}^-$  u  $\text{OH}^-$ , se favorecerá o no, el proceso de intercambio entre los ligandos  $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$  (Esquema 4.8).

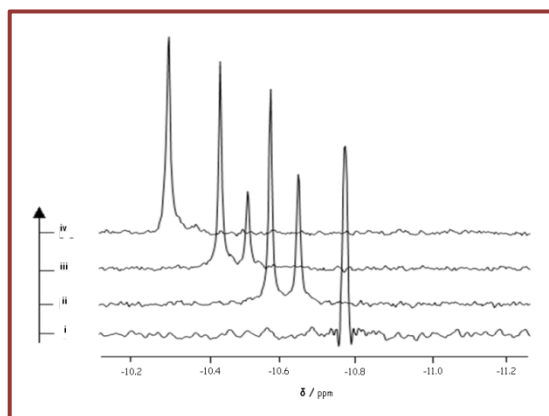


Esquema 4.8. Conversión de **7** en **11** en disolución acuosa a pH básico.

Una vez optimizadas las condiciones de reacción, por reacción en agua de **7** con NaOH, se obtiene el complejo  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**11**) como un sólido amarillo-naranja. Las bandas de absorción observadas sobre el espectro de  $\text{IR}_{\text{KBr}}$ , así como el singlete a  $-8.59$  ppm por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$ , desplazado  $\sim 2$  ppm hacia campos más bajos respecto a **7** ( $-10.77$  ppm en  $\text{D}_2\text{O}$ ), indican la formación de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2]^{2+}$ , indicando el correspondiente intercambio de ligando ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$ ). Asimismo, el singlete a  $-78.77$  ppm, observado en el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN, es atribuido a un anión  $^- \text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Finalmente, la RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  revelan la presencia de éter en la estructura (Experimental, Apartado 2.4.8, Método A).

Diversos intentos por obtener cristales adecuados para el estudio por difracción por RX-monocristal para **11**, no prosperaron.

El intercambio del ligando ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) fue estudiado a partir de una disolución acuosa de **7**, y monitorizada por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$ . A medida que se adicionaba  $\text{AgOTf}_{(\text{s})}$  se observó una nueva señal a  $-10.69$  ppm (función del precipitado de  $\text{AgCl}$  formado), levemente ( $\Delta\delta = 0.08$  ppm) desplazada hacia campos más bajos respecto a **7**, pero significativamente ( $\Delta\delta = 2.10$  ppm) respecto a **11**. (Figura 4.12).



**Figura 4.12.** (i) Evolución de una disolución acuosa de **7** por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a 298 K, en función del volumen de  $\text{AgOTf}_{(s)}$  añadido: (ii) 2 mg, (iii) 0.6 mg, (iv) 0.8 mg; generando la conversión de **7** (-10.77 ppm) en **10** (-10.69 ppm).

Optimizando las condiciones de reacción de una disolución acuosa de **7** con  $\text{AgOTf}$ , y posterior precipitación con éter etílico, se obtiene el complejo  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**10**) como un sólido amarillo-naranja.

Las bandas de absorción observadas sobre el espectro de  $\text{IR}_{\text{KBr}}$ , así como el singlete a -10.69 ppm, indican la formación de la unidad catiónica  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})]^{3+}$ , indicando el correspondiente intercambio de ligando ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ). Asimismo, el singlete a -78.72 ppm, observado por  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN, es atribuido a  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Finalmente, la  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$ , revelan la presencia de éter en la estructura (Experimental, Apartado 2.4.7).

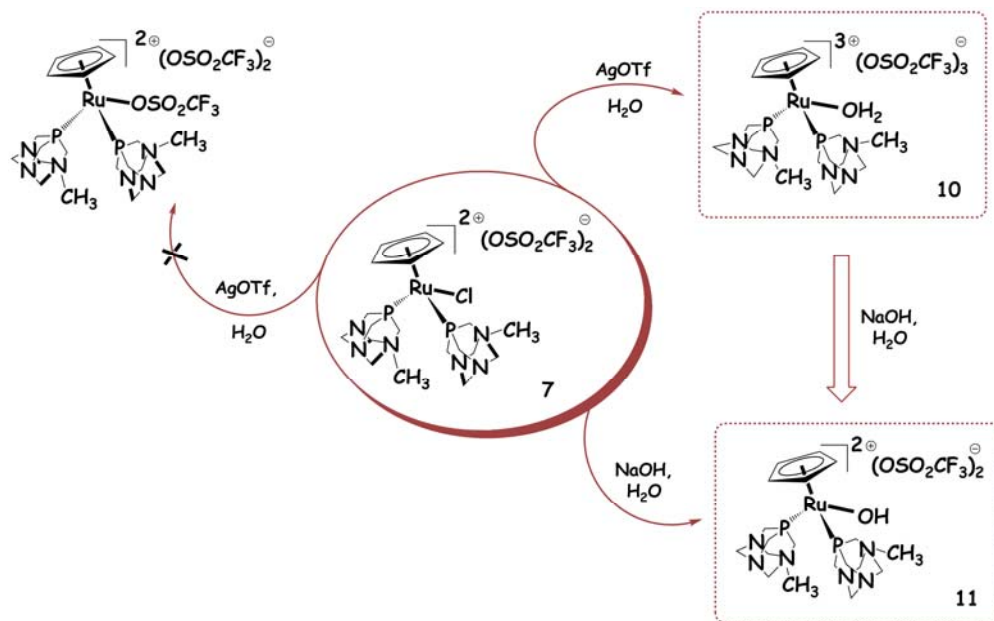
Son muy pocos los complejos de rutenio que, teniendo alguna posición de coordinación ocupada por un ligando mPTA, tengan también alguna molécula de agua en la esfera de coordinación.

Concretamente en la unidad catiónica  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ptaMe})_4]^{6+}$ ,<sup>96</sup> las moléculas de agua están en posición *trans*, mientras que en  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ptaMe})_3]^{3+}$ ,<sup>60</sup> un mPTA está en posición *trans* respecto a la molécula de agua. Sin embargo, y hasta ahora, no existen complejos de rutenio con átomos de oxígeno ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )-coordinados como los descritos en esta Memoria:  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{X}-\kappa\text{O})]^{n+}$ . Con todo, si se ha descrito el intercambio  $[\text{CpRuCl}(\text{PTA})_2] \rightarrow [\text{CpRu}(\text{OH}_2)(\text{PTA})_2]^+$ .<sup>101</sup> (Apartado 4.2.1, *vide supra*).

Desafortunadamente y análogamente a lo ocurrido con el complejo **11**, diversos intentos por obtener cristales adecuados para el estudio por difracción por RX-monocristal para **10**, no dieron lugar a los monocristales deseados.

Por ello, y para confirmar la posibilidad de que realmente haya tenido lugar la coordinación de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  y, por lo tanto, se justifique la formación del complejo **10**, se hizo un estudio espectroscópico mediante  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$ , partiendo de una disolución acuosa de **7** con un exceso de  $\text{AgOTf}$ , observándose la señal a -10.69 ppm. Este resultado no sólo confirmó la formación del acuo-complejo sino que, además, se descartaba la posibilidad de que una molécula de triflato pudiera coordinarse al metal actuando así, únicamente, como contraión (Esquema 4.9). Este resultado, en disolución, está en concordancia con los datos obtenidos en estado sólido por espectroscopia  $\text{IR}_{\text{KBr}}$ .





Esquema 4.9. Comportamiento de **7** en disolución acuosa. Síntesis de **10** y **11**.

En último lugar (Esquema 4.9), y para constatar el intercambio de ligando ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$ ), se partió de una disolución acuosa de **10** con  $\text{NaOH}_{(s)}$ . Con el tiempo, se observó la señal a  $-8.59$  ppm, indicando la conversión de **10** en **11** (Experimental, Apartado 2.4.8, Método B). Este resultado, en disolución, está en concordancia con los datos obtenidos en estado sólido por espectroscopia  $\text{IR}_{\text{KBr}}$ .

Con el fin de caracterizar en estado sólido los complejos **10** y **11**, a falta de su estructura cristalina absoluta, y apoyándonos en los obtenidos por análisis elemental,  $\text{IR}_{\text{KBr}}$  y por espectroscopia de RMN, se hizo el estudio térmico de ambos, y se comparó con **7**. En la Tabla 4.3, se muestran los datos de estabilidad de los complejos **7**, **10** y **11**, mientras que, en la Figura 4.13, se observa el correspondiente comportamiento térmico de los complejos estudiados.

Tabla 4.3. Datos térmicos de los complejos 7, 10 y 11

Complejo	$\Delta T$ (°C)	Nº moléculas perdidas	calcd/encont(%)	[DTG] <sub>pico</sub> °C**	[DTA] <sub>pico</sub> °C
7	25-215	-----	-----	-----	-----
10	25-150	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> y (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>0.45</sub>	7.10/6.76	59, 112, 126	112, 138
11	25-150	(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> y (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>0.95</sub>	10.24/9.79	49, 125, 142	145

\*\*representa el número de etapas de descomposición

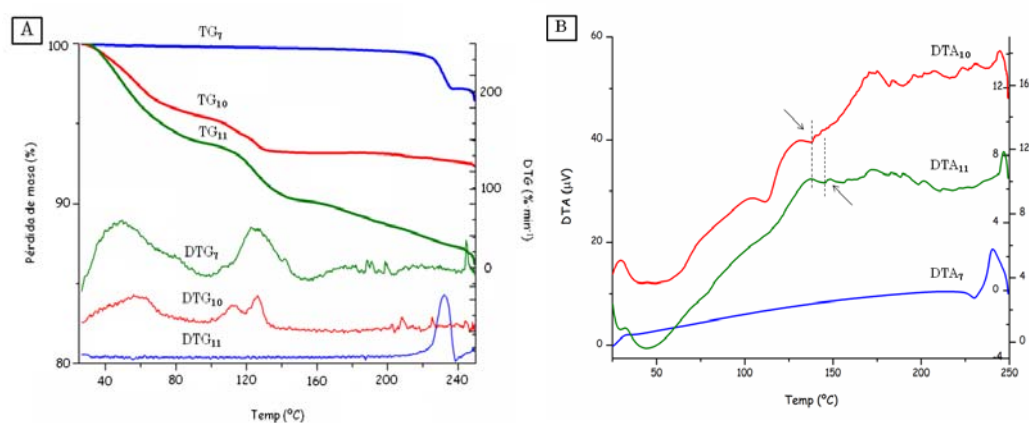
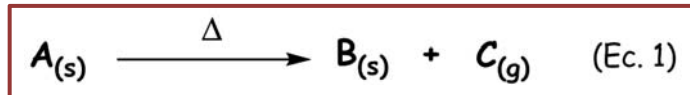


Figura 4.13. (A) Curvas TG/DTG y (B) DTA de los complejos 7, 10 y 11. TG = pérdida de masa (%); DTG = porcentaje por min<sup>-1</sup> y DTA =  $\Delta T$  (microvoltios; (↓ endo)).

A priori, y basándonos en la teoría de Pearson-Parr (ABDB),<sup>9</sup> el anión hidroxilo, al igual que el cloruro, posee un mayor carácter de base-dura que la molécula neutra de H<sub>2</sub>O. Este factor contribuiría a que el enlace de coordinación Ru-Cl y Ru-OH sea más fuerte que el de Ru-OH<sub>2</sub>, puesto que, en todos los casos, el catión Ru<sup>2+</sup> posee un carácter ácido de dureza intermedia.<sup>105</sup>

En función de los datos y el comportamiento térmico (Tabla 4.3, Figura 4.13), se puede concluir que **7** es el más estable (curvas TG-DTG y DTA), comenzando la descomposición ~215 °C, probablemente por el inicio de diferentes procesos pirolíticos. En el caso de **10** y **11**, la descomposición comienza desde el principio del proceso, consecuencia de la presencia en ambas estructuras de moléculas volátiles, tales como el agua y el éter. De hecho, estos resultados son coherentes si los comparamos con compuestos descritos en la bibliografía, en los que poseen moléculas de agua, tanto coordinadas como solvatadas,<sup>97</sup> así como moléculas de éter, como solvato.<sup>98</sup>

La limitación de este tipo de estudio reside en que sólo es posible la obtención de buenos resultados en aquellos procesos en los que interviene una única sustancia sólida y como máximo, un único producto de reacción sólido, habiéndose generado una sustancia gaseosa durante dicho proceso de descomposición (Ecuación 1).

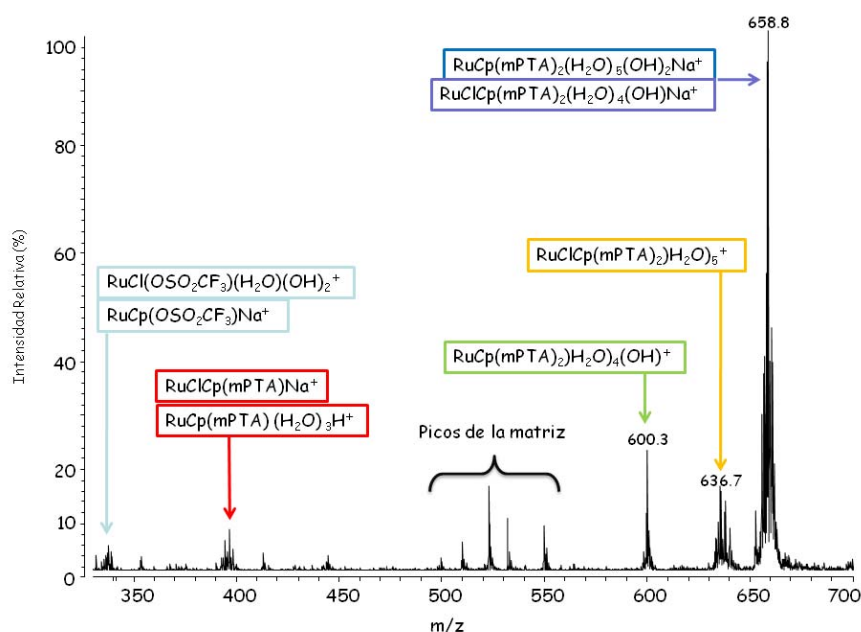


Aplicando esta premisa observamos que, en el caso de **10**, a partir de la pérdida de aquellas moléculas susceptibles de sufrir volatilización, continúa estable durante un margen de temperatura bastante amplio, al igual que **7** (Figura 4.13, *líneas roja-azul*, respectivamente).

Sin embargo, el complejo **11**, (Figura 4.13, *curva verde*) y desde el inicio del calentamiento, sufre una continua descomposición, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que el grupo hidroxilo, ha de atraer un protón del medio, convirtiéndose en una molécula de agua y, posteriormente volatilizarse, generando un "intermedio" más inestable que el formado en **10**. En este sentido, se puede justificar el por qué el segundo proceso endotérmico para **10**, ocurre  $\sim 7$  °C antes que el correspondiente a **11**; esto estaría de acuerdo con la fortaleza del enlace Ru-OH frente al Ru-OH<sub>2</sub>. Apoyándonos en la Figura 4.10, (*vide supra*), se comentó que, tras el cálculo del factor de análisis (FA), era plausible la formación de tres o cuatro especies en disolución, consecuencia de los diferentes procesos de hidrólisis que tienen lugar en una disolución acuosa de **7** a pH básico. En este sentido, y como estudio complementario a los de espectroscopia de UV-Vis. y de RMN, se utilizó la espectrometría de masas MALDI-TOF y LDI-TOF, con el fin de identificar las posibles especies químicas en dichos procesos de hidrólisis.

La Figura 4.14 muestra una zona principal a  $\sim 660$   $m/z$  y otra secundaria a  $\sim 330$   $m/z$ , que indican la formación de especies de hidrólisis que contienen rutenio. El grupo de picos a  $\sim 660$   $m/z$  se corresponde, aproximadamente, con un hidrato de **7**,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ . Sin embargo, un cuidadoso análisis y la modelización de los paquetes isotópicos habilitados para este complejo, permite identificar una mezcla ( $\sim 1:1$ ) de las especies catiónicas:  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Na}^+$  y  $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})\text{Na}^+$ . Asimismo, se observa que dos moléculas de H<sub>2</sub>O se disocian, formando, paso a paso, uno o dos grupos OH<sup>-</sup>, mientras que, en el segundo caso, el cloruro es reemplazado por un grupo OH<sup>-</sup>. Las restantes moléculas de agua, que exceden del número de coordinación máximo del Ru<sup>2+</sup>, pueden estar bien en la segunda esfera de

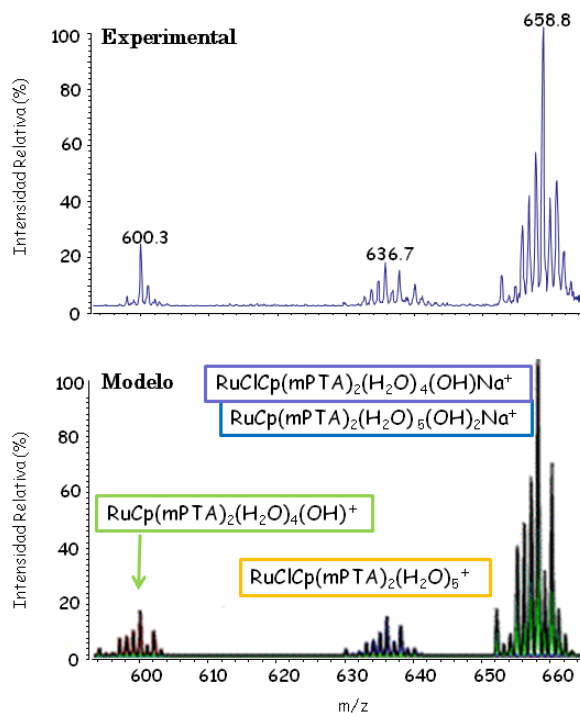
coordinación o son sólo aductos. Otras especies identificadas fueron  $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cp}(\text{mP}TA)_2](\text{H}_2\text{O})_4^+$  ( $m/z$  600.3) y  $[\text{RuClCp}(\text{mP}TA)_2](\text{H}_2\text{O})_5^+$  (636.7  $m/z$ ), donde únicamente la segunda, contiene cloruro, tratándose del posible hidrato de 7,  $[\text{RuClCp}(\text{mP}TA)_2](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 5$ ) propuesto. El cloruro, en la primera especie, fue eliminado por intercambio con una molécula de agua en el primer estado de hidrólisis.



**Figura 4.14.** Espectro de masas MALDI-TOF de 7. Vista general del espectro de masas en modo ión positivo obtenido usando la matriz AnorgPro

La estequiometría del resto de especies en el rango 320-600  $m/z$ , también fue confirmada por el análisis de paquetes isotópicos y por comparación con modelos teóricos. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.15, donde se puede observar una buena concordancia.

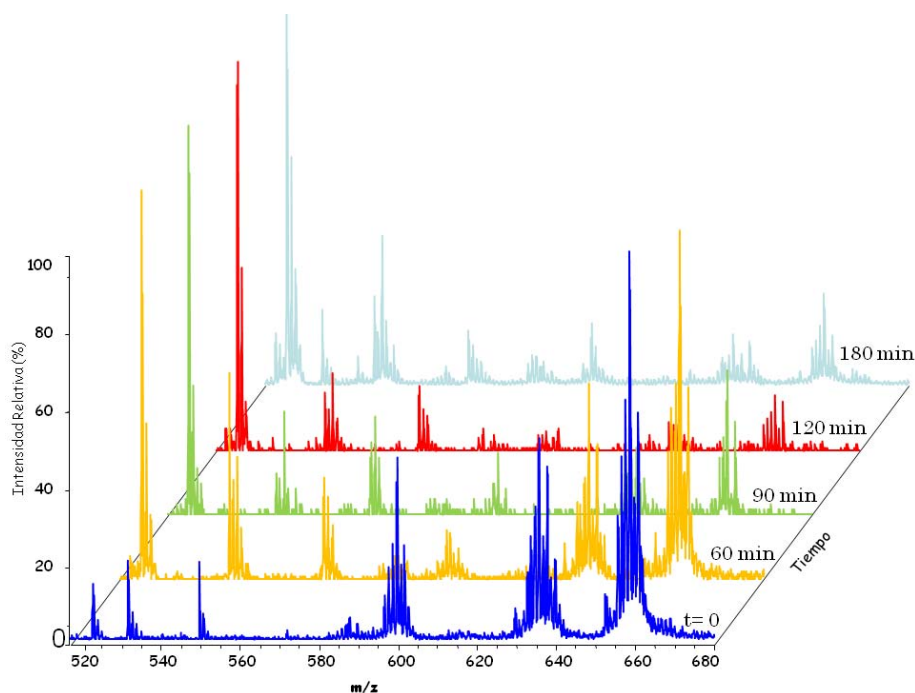
El grupo de picos a 335  $m/z$  y 395  $m/z$  fueron identificados como una superposición de diferentes especies iónicas:  $\{\text{RuCl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2\}^+$  y  $\{\text{RuCp}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{Na}\}^+$ ;  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})\text{Na}\}^+$  y  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}\}^+$ , respectivamente.



**Figura 4.15.** Espectro de masas MALDI-TOF de 7. Comparación del espectro experimental con sobres isotópicos teóricos

Los cambios observados, por espectroscopia UV-Vis de una disolución acuosa de 7 a pH 11.56 (NaOH, 0.1M) (Figura 4.10), son indicativos de la existencia de procesos de hidrólisis en la zona básica de pH.

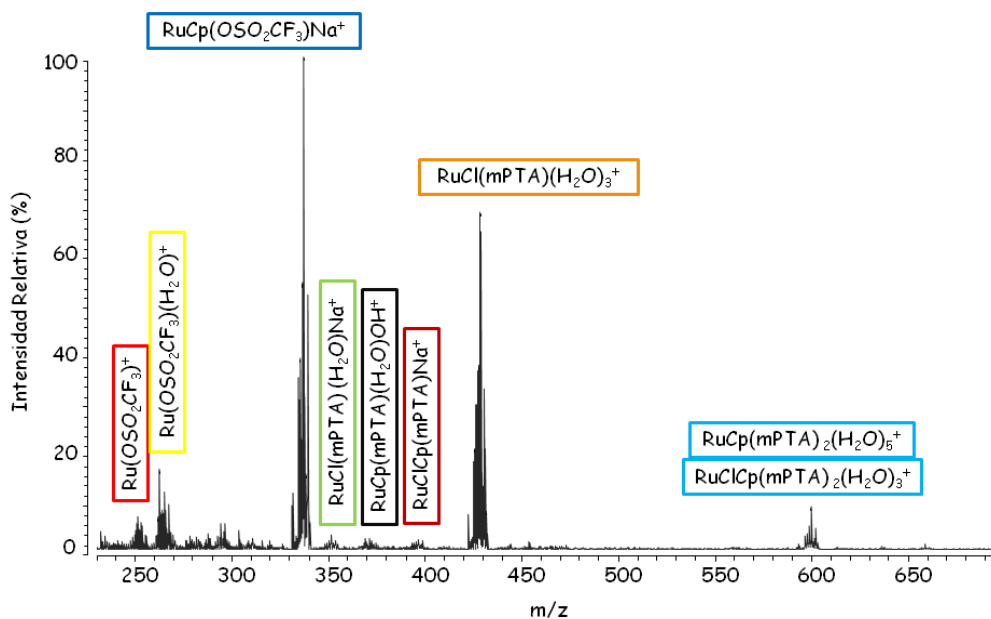
En este sentido, el análisis por MALDI-TOF de una disolución de **7**, con las mismas características y en función del tiempo, muestra que, la abundancia relativa de las especies hidrolíticas que contienen rutenio, cambian significativamente con el tiempo, confirmando la existencia de dichos procesos (Figura 4.16).



**Figura 4.16.** Espectro de masas MALDI-TOF de una disolución alcalina de **7** en función del tiempo. Condiciones: pH 11.56, 0.34mM.

El primer espectro, a tiempo inicial, muestra el mismo pico principal que el que se muestra en la Figura 4.14. El grupo más intenso a 658  $m/z$  corresponde a una mezcla de especies, de las cuales, se han podido identificar las especies catiónicas:  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Na}\}^+$  y  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2\text{Na}\}^+$ .

Por otro lado, el espectro de masa LDI-TOF muestra algunas diferencias con el obtenido por MALDI-TOF. De hecho, aparecen señales de menor intensidad y no se observan picos a 660  $m/z$ . La Figura 4.17 muestra el espectro de LDI-TOF de **7**, donde los picos más intensos se encuentran en el rango ~250-600  $m/z$ .



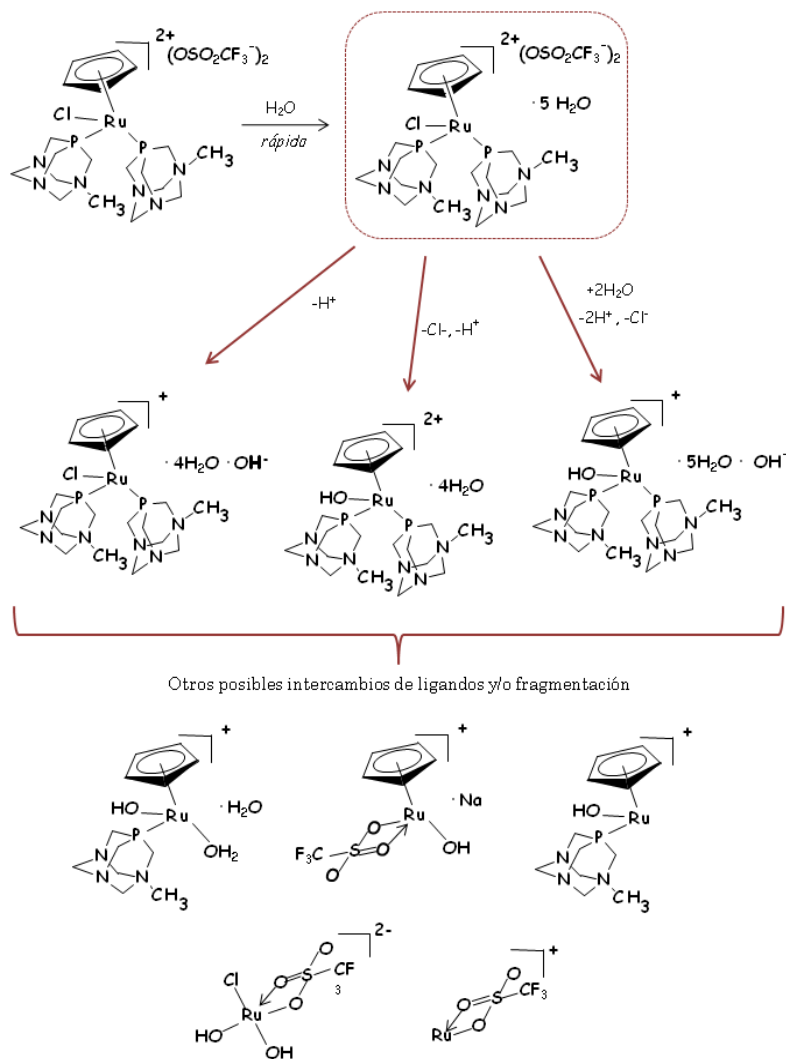
**Figura 4.17.** Espectro de masas LDI-TOF en modo ión positivo de **7**. Condiciones: pH 5.56, 0.34mM.

De este modo, las especies que contienen rutenio a valores  $m/z$  entorno a: 250, 265, 295, 335, 350-400, 429 y 600, fueron identificadas, respectivamente, como:  $\{\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\}^+$ ,  $\{\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{H}_2\text{O}\}^+$ ,  $\{\text{RuCp}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuCl}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\}^+$ ,  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuCl}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})_3\}^+$  y una mezcla de  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}^+$  y  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$ .



La presencia de hasta 5 moléculas de H<sub>2</sub>O es una prueba de la posibilidad de coordinación y formación del acuo-complejo respecto a la unidad catiónica [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, una vez disuelto en agua. La mayoría de las especies detectadas se formaron por la fragmentación inducida por el láser utilizado. La estequiometría de las mismas, como ya se comentó anteriormente, fue identificada por el análisis de paquetes isotópicos y por comparación con modelos teóricos.

En el Esquema 4.10, se muestran las posibles reacciones que justifican las estequiometrías de las principales especies propuestas.



**Esquema 4.10.** Principales especies detectadas por MALDI-TOF y posibles estructuras de las mismas.

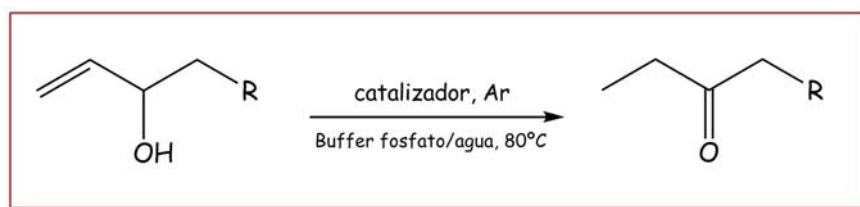
Todos los datos obtenidos por diferentes técnicas y que prueban la coordinación de la molécula de agua en el complejo **7**, debido al intercambio de ligando ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ), están en concordancia con aquellos complejos  $\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{mPTA}\}$  descritos en la bibliografía.<sup>63</sup>

Así, el hidrato identificado como  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})^+_5$  para **7**, se podría corresponder con la formación de  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})\text{Cp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**10**). Si bien, la composición de algunas especies de hidrólisis difieren ligeramente de las encontradas por MALDI, se puede confirmar el intercambio de ligandos ( $X \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ;  $X = \text{Cl}^-, \text{Cp}, \text{mPTA}, \text{OH}^-, \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).

### 4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

4.3.1. - Isomerización de alcoholes alílicos catalizada por  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) y  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**10**)

Se ha visto que los complejos **7** y **10** han resultado ser buenos catalizadores en medio acuoso, en la reacción de isomerización de alcoholes alílicos a las correspondientes cetonas en medio acuoso (Esquema 4.11).



Esquema 4.11. Isomerización de oct-1-en-3-ol a 3-octanona.

En la Tabla 4.4 se muestran los datos obtenidos por la catálisis de isomerización de diferentes alcoholes alílicos en presencia del complejo **7**, como catalizador. Los valores de TOF están en el rango 6.1-18.7 h<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.4.** Isomerización de varios alcoholes alílicos catalizada por **7**.

Sustrato	% Conversión	TOF (h <sup>-1</sup> )
Oct-1-en-3-ol	50	18.7
Hept-1-en-3-ol	28	10.0
Hex-1-en-3-ol	20	7.1
Pent-1-en-3-ol	20	7.1
But-1-en-3-ol	17	6.1
2-metilprop-2-en-1-ol	27	9.6
Prop-2-en-1-ol	0	0

*Condiciones:* 1 mmol de sustrato, 12 mg catalizador (0.00142 mmoles), 3 mL buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas, 80°C.

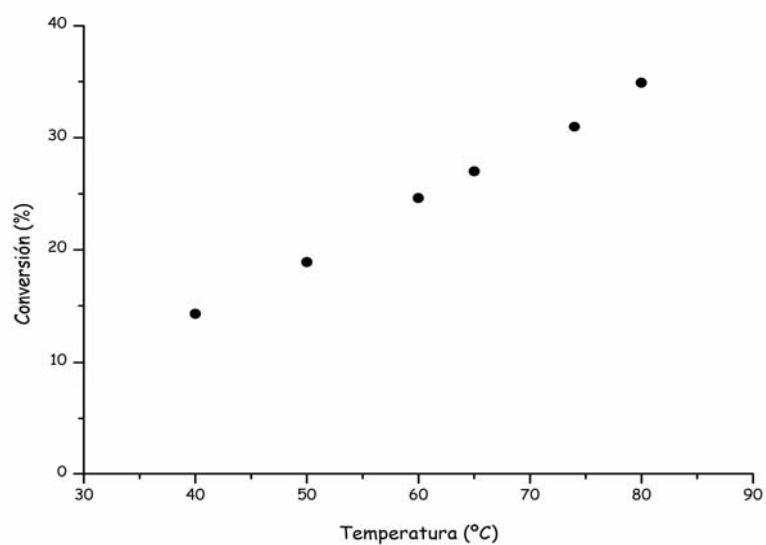
Conforme a los datos expuestos en la Tabla 4.4, el estudio de catálisis con el complejo **7** se ha centrado en la reacción con el oct-1-en-3-ol, ejemplo representativo de reacciones de isomerización de alcoholes alílicos. Algunas de las reacciones se han llevado a cabo en una mezcla de octenol puro con el disolvente acuoso y, el progreso de la reacción se ha determinado tras la finalización de los procesos mediante extracción con cloroformo y, posterior análisis por CG.

Por otro lado, se realizaron otras reacciones en mezclas bifásicas de buffer acuoso y el sustrato disuelto en tolueno, llevando a cabo el seguimiento de la misma por muestreo de la fase orgánica.

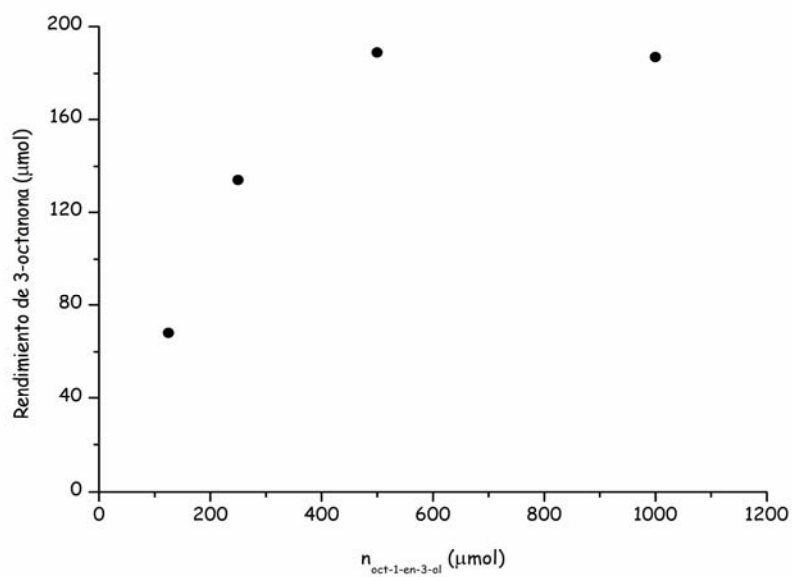
Sin embargo, en estos casos, se observó que las reacciones transcurrían más lentas que en ausencia de tolueno en la fase orgánica.

En la Figura 4.17, se muestra una dependencia lineal con el tiempo, durante el proceso de isomerización, generándose la 3-octanona como producto. Aumentando la cantidad de sustrato en la fase orgánica se produce un descenso en la conversión total. Sin embargo, el rendimiento de 3-octanona obtenida, en 2 horas de reacción, varía con la concentración de sustrato (Figura 4.18). Asimismo, en la Figura 4.19, se observa la dependencia lineal entre la velocidad de reacción y la concentración de catalizador.

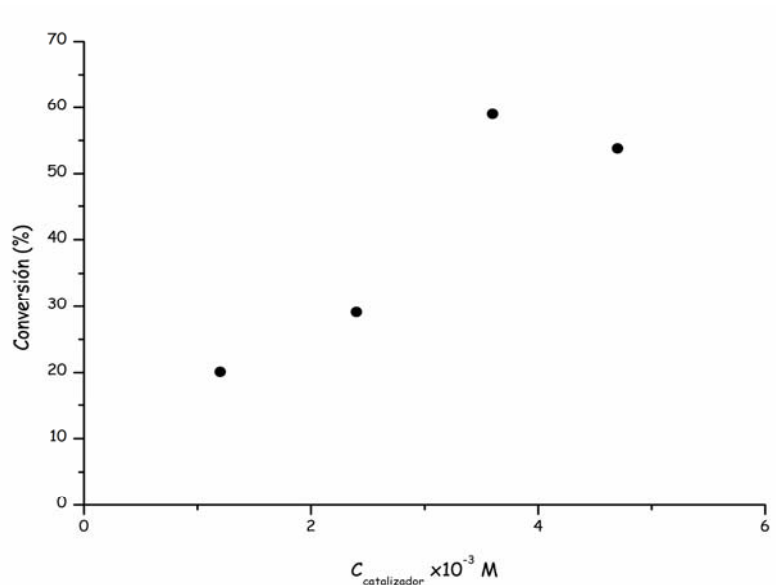
Por otro lado, en la Figura 4.20, se observa la dependencia de la conversión de la reacción con la temperatura en el rango térmico que oscila entre los 40 y 80 °C. La tendencia lineal podría deberse a la sensibilidad de diferentes procesos químico-físicos (*cítese*, transferencia de masas entre las diferentes fases) y los propios de la isomerización con la temperatura.



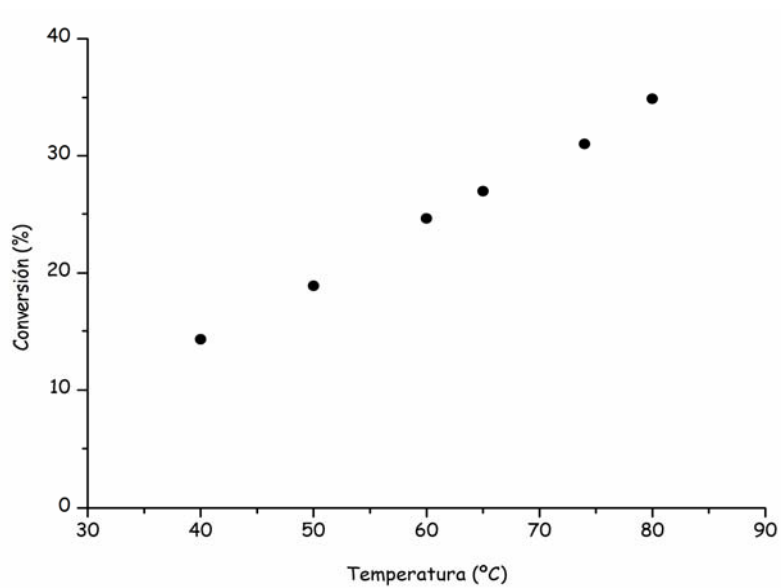
**Figura 4.17.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función del tiempo. *Condiciones:* 12 mg catalizador (0.014 mmoles), 160  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL de buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 1.5 mL de tolueno, 80°C.



**Figura 4.18.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función de la cantidad de sustrato. *Condiciones:* 12 mg catalizador (0.014 mmoles), 3 mL de buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas de reacción, 80°C.

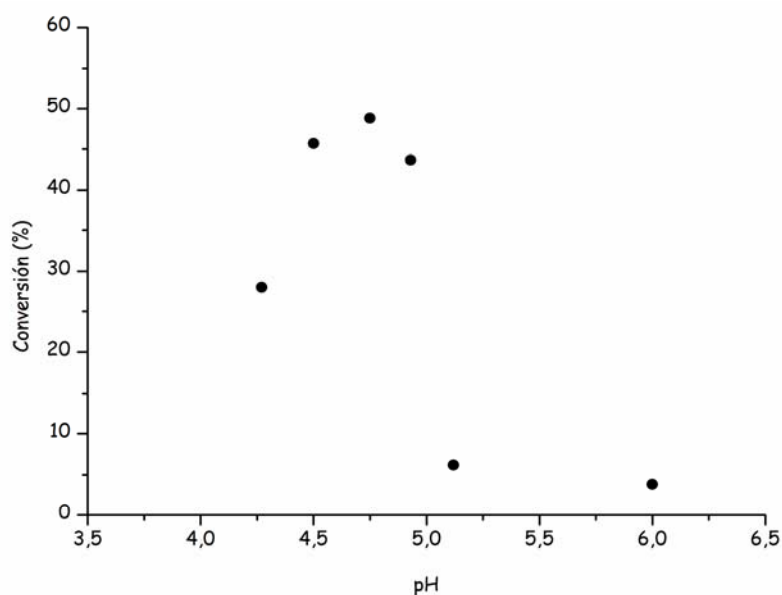


**Figura 4.19.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función de la concentración del catalizador. *Condiciones:* 40  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (0.25 mmol), 3 mL de buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas de reacción, 80°C.



**Figura 4.20.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función de la temperatura. *Condiciones:* 9 mg catalizador (0.010 mmol), 40  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (0.25 mmol), 3 mL de buffer fosfato 0.1 M, pH=4.75, 2 horas de reacción.

Si analizamos la relación entre la conversión (%) y el pH de la disolución en la fase acuosa, se obtiene un valor cercano al 50% cuando el pH es de 4.75 (Figura 4.21). Este máximo lo podemos tomar como un "valor frontera" respecto a la actividad catalítica de **7**. De ahí que, el valor del pH de la mezcla de reacción para la mayoría de los estudios catalíticos realizados en esta Memoria se haya ajustado al valor de 4.75.

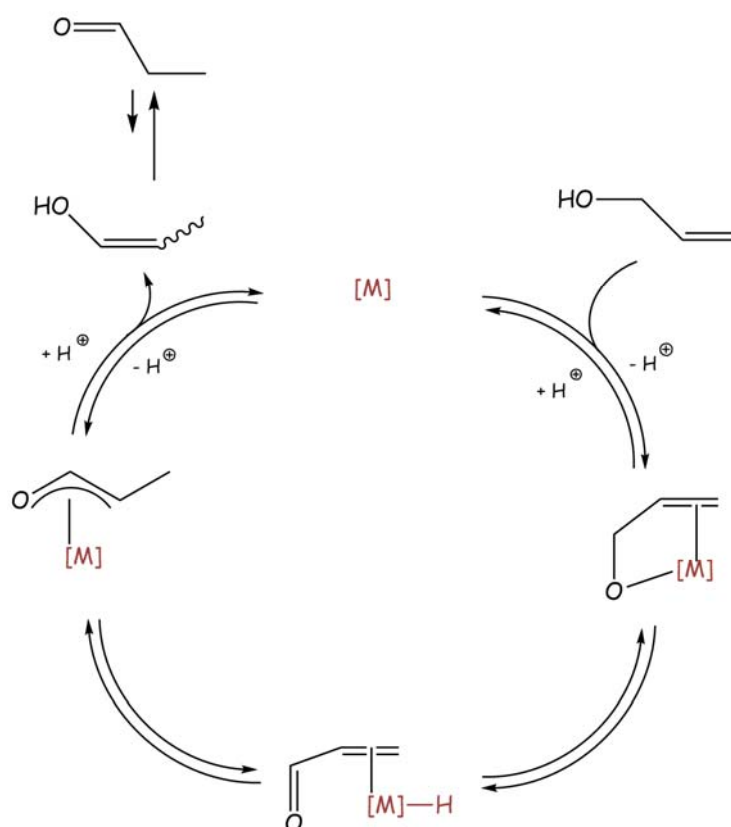


**Figura 4.21.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en función del pH. *Condiciones:* 12 mg catalizador (0.014 mmol), 160  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL de buffer fosfato 0.1 M, 2 horas de reacción, 80°C.

Conforme a los datos obtenidos hasta estos momentos, se podría proponer que el proceso de isomerización estaría de acuerdo con un mecanismo que incluyera un intermedio  $\eta^3$ -oxo-alil.<sup>41c,42</sup>



De acuerdo con el citado mecanismo, el sustrato enol se coordinaría como un ión enolato bidentado, con la correspondiente desprotonación, mientras que el producto isomerizado se liberaría por protonación del intermedio  $\eta^3$ -oxo-alilo (Esquema 4.12). En principio, el balance de esos dos procesos podría conducir a un máximo en la velocidad de reacción a un pH determinado.



Esquema 4.12. Mecanismo  $\eta^3$ -oxo-alil.

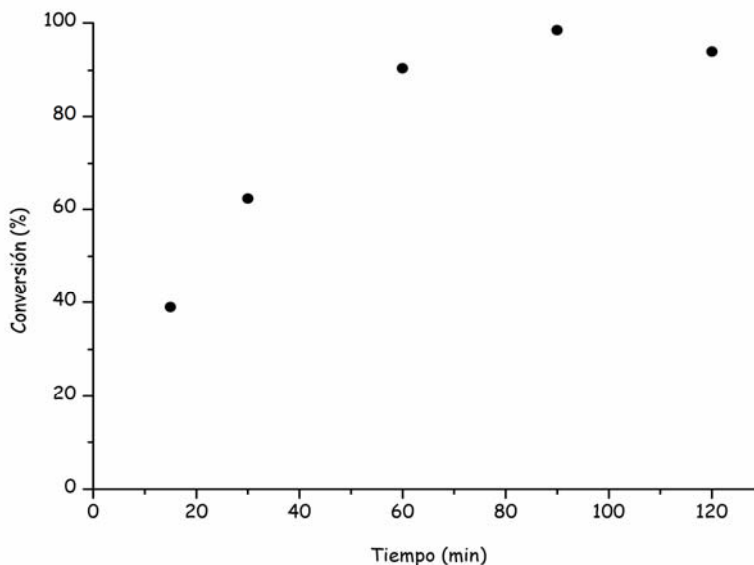
Sin embargo, independientemente de la importancia del protón en el mecanismo de la reacción, la velocidad de la reacción puede depender del pH del medio de reacción.

Un estudio potenciométrico de **7**, en el intervalo  $2.8 \leq \text{pH} \leq 11$ , no mostró indicios de haber habido un consumo o aportación de protones por parte del propio complejo en disolución. Este hecho, podría estar relacionado con la baja probabilidad de la unidad catiónica  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  presente en disolución, a sufrir una protonación; no afectando al proceso de isomerización.

Asimismo, las medidas por UV-Vis y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , de disoluciones de **7**, mostraron procesos reversibles en el intervalo  $11 \leq \text{pH} \leq 13$ . Sin embargo, no tienen relevancia en cuanto a poder explicar los cambios observados en la velocidad de la reacción en la zona de  $\text{pH} = 4.75$ . Resultados aportados en esta Memoria, han mostrado<sup>63,106</sup> que el anión  $\text{Cl}^-$ , puede ser intercambiado por el anión hidroxilo en disoluciones acuosas fuertemente básicas, generándose el complejo  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**11**). Sin embargo, este intercambio de ligandos, no fue detectado a temperatura ambiente (Esquema 4.9). A diferencia del comportamiento de **7** en disolución acuosa, el complejo  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  (**5**) sufre una disociación total a dicha temperatura ( $K_{\text{eq}} = 6.18 \times 10^{-4}$ ), generando la especie catiónica  $[\text{RuCp}(\text{PTA})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ .<sup>107</sup> Si comparamos estos resultados con otros complejos descritos, *por ejemplo*,  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{cyneme})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$  (*p-cyneme* = 4-isopropiltolueno), se observa que intercambia fácilmente los dos  $\text{Cl}^-$ , en disolución acuosa y a  $25^\circ\text{C}$ .<sup>108</sup> En este sentido, se podría pensar que el comportamiento de **7**, en disolución acuosa y a temperatura ambiente, es debido a la alta carga de la especie catiónica formada en disolución  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})]^{3+}$ .

De hecho, a la temperatura que ocurre la reacción de isomerización del oct-1-en-3-ol (80°C), la especie  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})]^{3+}$  podría haberse formado en la mezcla de reacción, incluso en cantidades nada despreciables.

Bajo este punto de vista y atendiendo a los resultados mostrados en la Figura 4.22, se observa que la 3-octanona se obtiene eficazmente a partir de una mezcla bifásica agua-oct-1-en-3-ol y catalizada por **10**. Del análisis de los TOF's<sub>80°C</sub> a 15 min (162 h<sup>-1</sup>) y a 1 h (85-100 h<sup>-1</sup>), y para una relación  $[\text{catalizador}]/[\text{sustrato}] = 100\text{-}320$ , se concluye que las reacciones catalizadas por **10**, en agua, son más rápidas que con **7** como catalizador (*disuelto en un buffer de fosfato*).



**Figura 4.22.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en función del tiempo. *Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmol), 80  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL de agua, 80°C.

Bajo las mismas condiciones de reacción (80°C, 1 hora, agua), tanto el hept-1-en-3-ol como el pent-1-en-3-ol mostraron una conversión similar (Tabla 4.5) y una alta eficiencia (TOF'  $s_{1h}$  = 99 h<sup>-1</sup> y 89 h<sup>-1</sup>, respectivamente).

**Tabla 4.5.** Isomerización de varios alcoholes alílicos catalizada por **10**.

Sustrato	% Conversión
Oct-1-en-3-ol	94.1
Hept-1-en-3-ol	98.9
Pent-1-en-3-ol	88.5

*Condiciones:* 0.5 mmol de sustrato, 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 1.74 mL agua, 1 hora, 80°C.

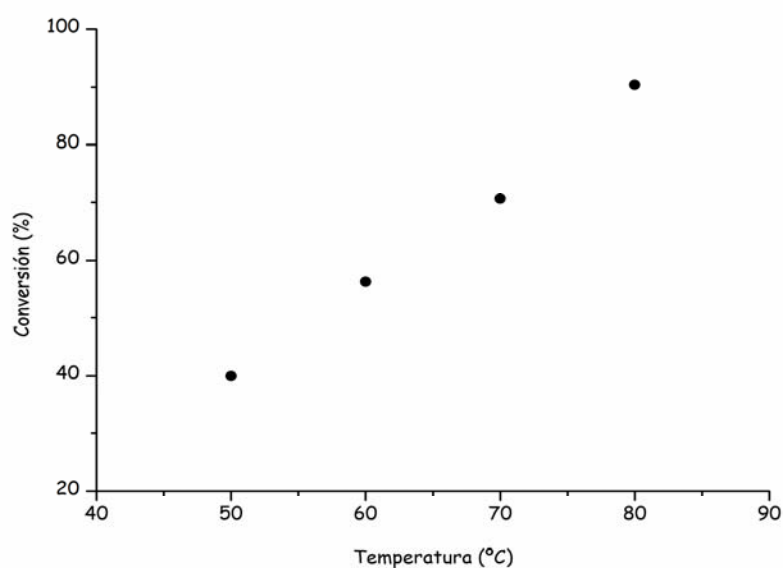
En la Tabla 4.6, se muestran los diferentes datos del estudio de la evolución de la reacción catalizada por **10**, en función de la cantidad de sustrato, partiendo de la generalidad de que a medida que aumenta la carga de sustrato se requieren tiempos de reacción más altos. Así, para una relación sustrato/catalizador de 1000, se requieren 20 h, obteniéndose una conversión del 93%. Aunque no se ha podido estudiar, aún, con la suficiente profundidad, se ha visto que el complejo **10** puede ser utilizado en condiciones ambientales, sin verse mitigada aparentemente, su actividad catalítica.

**Tabla 4.6.** Isomerización de 1-octen-3-ol catalizada por **10** variando la relación [sustrato/catalizador].

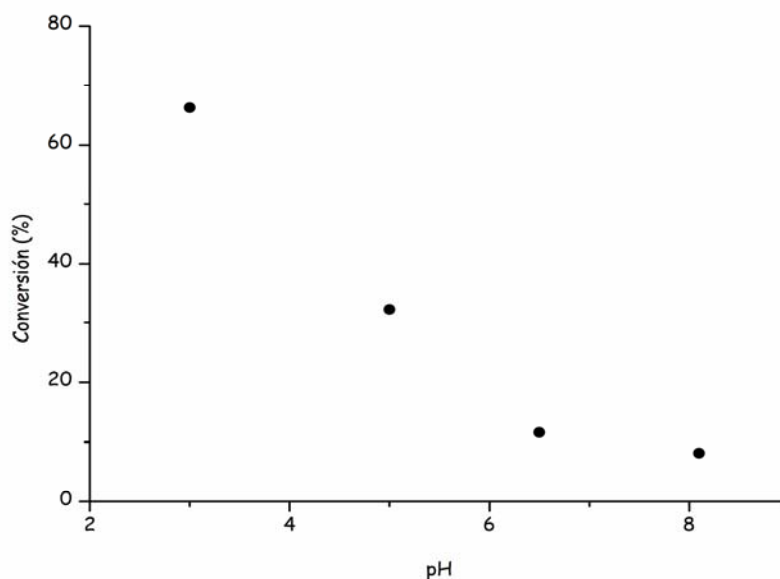
[S/C]	Tiempo (h)	% Conversión	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
100	1	94.1	94	94
200	2	98.1	196	98
400	4	96.8	387	97
1000	10	75.9	759	76
1000	20	93.1	931	47

*Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmoles), 80 µL oct-1-en-3-ol (0.5 mmoles), 1.74 mL agua, 80°C.

Como se observa en la Figura 4.23, y análogamente al complejo **7**, la velocidad de la reacción presenta una progresión lineal con la temperatura ( $50 \leq T \leq 80^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuye monótonamente al aumentar el pH desde 3.0 a 8.2, en presencia de una disolución de fosfato sódico (Figura 4.24). Estos resultados no muestran concordancia con los obtenidos para **7**; de hecho y en condiciones semejantes (pH = 6.5), la conversión del 90 % se reduce al 12 % (Figura 4.21).



**Figura 4.23.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en función de la temperatura. *Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmol), 80  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL de agua, 1 hora de reacción.

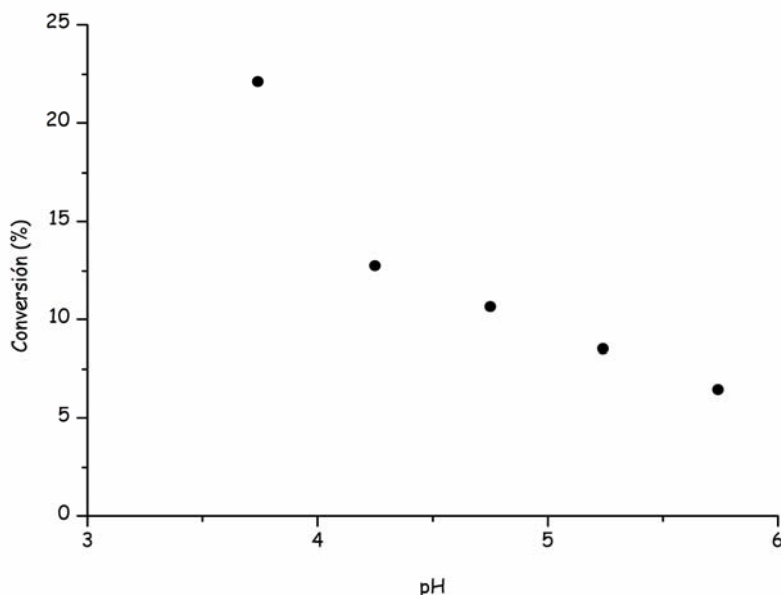


**Figura 4.24.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **10** en buffer de fosfato como función del pH. *Condiciones:* 5.2 mg catalizador (0.005 mmol), 80  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL de buffer fosfato 0.1 M, 1 hora de reacción, 80°C.

El complejo **10** es mucho mejor catalizador que **7** para la isomerización redox del oct-1-en-3-ol, lo que está de acuerdo con el mecanismo  $\eta^3$ -oxo-alilo, propuesto para **7** (Esquema 4.12). En el caso de **10**, el agua-coordinada ( $\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O}$ ) ha tenido que ser reemplazada por el sustrato ( $\text{OH-}\kappa\text{O}$ ) y cuyo paso de reacción puede tener lugar sin una alta barrera de activación.

Observaciones más precisas de los resultados hasta ahora comentados, para el proceso catalítico de ambos complejos, hacen intuir la posible interacción entre el catalizador y algunos componentes del buffer-fosfato. Sin embargo, y dada la complejidad intrínseca de este estudio, se reemplazó el buffer de fosfato por el de citrato. Se estudió así, la influencia de la velocidad de isomerización en el rango  $3.7 \leq \text{pH} \leq 5.7$  para **7**.

En la Figura 4.25, se observa un descenso lento en la conversión que oscila entre un 5 y un 25%. Sin excluir la posible interacción entre el complejo **7** y el buffer-citrato, se podría concluir que, la interacción entre **7** y el buffer-fosfato es la que permite alcanzar el punto máximo de conversión en el rango  $4.0 \leq \text{pH} \leq 6.0$ .



**Figura 4.25.** Isomerización de oct-1-en-3-ol catalizada por **7** en buffer de citrato como función del pH. *Condiciones:* 12 mg catalizador (0.014 mmol), 160  $\mu\text{L}$  oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL de buffer citrato 0.1 M, 2 horas de reacción, 80°C.

Estudios espectroscópicos por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  para **7** y **10**, fueron realizados en función de la *temperatura*, en *presencia y ausencia de buffer-fosfato*.

En el caso de **7**, y ausencia de buffer-fosfato, no se detectó ningún cambio significativo en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en función de la temperatura ( $25 \leq T \leq 80^\circ\text{C}$ ), confirmando así la aparente estabilidad del mismo en agua (Apartado 4.3.1).

Asimismo, en presencia de buffer fosfato a 25°C, muestra una única señal a -10.77 ppm. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta hasta 80°C, se origina un ligero desplazamiento hacia campo más bajo (-10.33 ppm) junto con otros picos secundarios (-9.93 y a -9.62 ppm), los cuales, se mantienen sin cambios durante 2 horas (Figura 2.77), observándose de nuevo únicamente el singlete hacia campos más altos (-10.77 ppm), cuando desciende la temperatura (25°C).

Análogo a **7**, el complejo **10** es estable en disolución acuosa a temperatura ambiente y a 80°C. La adición de buffer de fosfato (pH=4.75) a una disolución acuosa de **10**, hace que el singlete observado a -10.61 ppm a temperatura ambiente, se desplace ligeramente hacia campos más bajos (-10.58 ppm) junto con otros singletes a -8.64, -5.32 y -8.95 ppm; que sufren un ligero desplazamiento con el incremento de la temperatura ( $\Delta T \sim 80^\circ\text{C}$ ). Cuando la disolución se enfría, de nuevo a 25 °C, hay reversibilidad en el proceso, observándose de nuevo únicamente el singlete hacia campos más altos (-10.61 ppm).

La interacción del buffer fosfato con complejos análogos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cyneme})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$  ha sido estudiada por Dyson *et al.* El espectro de UV-Vis de este compuesto fue esencialmente el mismo en agua y en buffer fosfato a pH 2, mostrando la presencia de la unidad catiónica  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cyneme})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTA})]^+$ , en disolución. Mientras, a pH 7, el espectro fue diferente, coincidiendo con el realizado a pH 12. Este hecho fue considerado como un indicativo de que el "fosfato interacciona con el complejo".<sup>108,109</sup>



En disolución acuosa, los valores del  $pK_a$  del ácido fosfórico son 2.14, 7.20 y 12.34,<sup>110</sup> por lo tanto, en el rango  $4.50 \leq pH \leq 5.00$ , donde se encuentra el máximo de la velocidad de isomerización, la especie aniónica  $H_2PO_4^-$ , es la especie dominante con una fracción molar ~99%. Sin embargo, la fracción molar de la especie aniónica  $HPO_4^{2-}$ , aumenta exponencialmente por encima de pH 5. Su concentración en disoluciones buffer a pH 6.00 alcanza 5.93 mM, que está en el rango de las concentraciones habituales del catalizador (2.7 - 4.7 mM) para este estudio. Por ello, las fuertes interacciones de la especie aniónica  $HPO_4^{2-}$  con las unidades catiónicas  $[RuClCp(mPTA)_2]^{2+}$  (**7**) y  $[RuCp(mPTA)_2(OH_2-\kappa O)]^{3+}$  (**10**) pueden contribuir a la pasivación del catalizador.

La interacción de **7** o **10** con  $HPO_4^{2-}$  puede explicar la fuerte caída de la actividad catalítica en el rango  $5 \leq pH \leq 7$ . Si bien la concentración de  $H_2PO_4^-$ , disminuye rápidamente en ese rango de pH, su concentración en el buffer fosfato 0.1 M (61.3 mM a pH 7.00) es aún más alta que la del catalizador. Consecuentemente, cualquier interacción entre el catalizador y la especie aniónica  $H_2PO_4^-$  (sería beneficiosa, de todos modos, ya que el máximo de la velocidad se observa a un pH donde la concentración de  $H_2PO_4^-$  es máxima), probablemente, no contribuiría al cambio total en la velocidad de isomerización. La desprotonación de la unidad catiónica  $[RuCp(mPTA)_2(H_2O-\kappa O)]^{3+}$  (**10**) requiere la adición de NaOH,<sup>63</sup> la cual no tiene lugar en la zona ligeramente ácida-neutra, siendo poco probable su influencia en la velocidad de la reacción.

No hay muchos catalizadores de isomerización redox en sistemas acuosos que se puedan comparar con **7**.

No obstante, el complejo acuo-soluble  $\text{Na}_2[\text{RuClCp}(\text{mttpms})_2]^{24b}$  mostró una excelente actividad catalítica (hasta  $\text{TOF}=2200 \text{ h}^{-1}$ ) en la isomerización de oct-1-en-3-ol a  $80^\circ\text{C}$ , usando buffer de fosfato  $0.1\text{M}$ .<sup>58</sup> Sin embargo, en disoluciones ácidas, la velocidad de reacción estuvo solamente afectada por cambios en el pH: la actividad catalítica (TOF) del catalizador disminuyó sólo ligeramente, desde  $2200 \text{ h}^{-1}$  (pH 2.2) a  $2000 \text{ h}^{-1}$  (pH 5.0) y solamente, en disoluciones básicas, se pudo observar una fuerte caída de la actividad catalítica (TOF  $690 \text{ h}^{-1}$  a pH 7.0).

Los buffers de Na-fosfato son extensamente usados como disolventes en catálisis organometálica acuosa.<sup>4b,18c,111,112</sup> Sin embargo, hasta ahora, no ha sido descrito en la bibliografía el efecto específico de la sal sobre la actividad catalítica o la selectividad. Sin embargo, las interacciones químicas en bioorganometálica/bioinorgánica del buffer fosfato con *cis*platino-hidratado<sup>32</sup> y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cyneme})\text{Cl}_2(\text{PTA})]^{109}$  han sido claramente reconocidas, aunque, no todas las especies resultantes que contienen fosfatos se han podido caracterizar. Estos resultados muestran que, las especies presentes a varias concentraciones de buffer de fosfatos a varios pH, pueden interaccionar con los complejos metálicos activos catalíticamente y pueden fuertemente influir en las propiedades catalíticas de los mismos.



---

# *Conclusiones*

---

- 1.- Se han sintetizado y caracterizado cinco nuevos complejos de Ru(II):  
[RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7), [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (8),  
[RuCp(DMSO-κS)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (9), [RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>-κO)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (10), [RuCp(OH-κO)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11).
- 2.- Se ha realizado un estudio teórico para los complejos de fórmula general [RuClCpLL'] (L, L' = PPh<sub>3</sub>, PTA, mPTA) por mecánica molecular (UFF) y métodos DFT.
- 3.- Se ha estudiado por DFT y PCM, la influencia de la concentración del disolvente en el rendimiento de los complejos resultantes de la *mono*- y *di*-sustitución entre los ligandos PPh<sub>3</sub> y mPTA en el complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4). Teóricamente, se ha visto que la síntesis de los complejos que contienen el ligando mPTA necesita más energía que la de aquellos que contienen el ligando PTA.
- 4.- Se ha estudiado, por espectrofotometría UV-Vis, el comportamiento del complejo [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7) en disolución acuosa y, en función del pH y del tiempo. Únicamente en la zona básica se observaron cambios significativos.
- 5.- Se ha observado, por espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en medio básico, que el complejo 7 se transforma en el *hidroxo*-complejo [RuCp(OH-κO)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) (11). Este proceso es reversible cuando se adicionan iones Cl<sup>-</sup> al medio de reacción.

- 6-** Se ha observado, por espectroscopia de masas LDI y MALDI-TOF en disolución acuosa, que el complejo **7** se somete a una rápida adición de agua, formándose los hidratos de esfera externa  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x = 3,5$ ). Asimismo, en disoluciones ligeramente ácidas, neutras o alcalinas, los ligandos mPTA,  $\text{Cl}^-$  y Cp son intercambiados rápidamente por el agua, el hidroxilo y/o el contraión, el cual, en su forma iónica y presente fuera de la esfera de coordinación, puede coordinar y reemplazar a los ligandos mPTA o  $\text{Cl}^-$ .
- 7.-** Los modelos teórico-isotópicos muestran que los principales productos de hidrólisis incluyen las especies catiónicas:  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$  y  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\}^+$ , donde algunos de ellos son considerados como aductos de  $\text{Na}^+$ .
- 8.-** Los complejos  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) y  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH})_2\text{-}\kappa\text{O}](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**10**) son activos catalíticamente en la isomerización de alcoholes alílicos a las correspondientes cetonas en disolución acuosa o bifásica orgánica-agua a  $80^\circ\text{C}$ , siendo considerablemente **10** más activo que **7**.
- 9.-** Los datos de la actividad catalítica de **7** y **10**, en un medio buffer-fosfato y en función del pH, mostraron un máximo pronunciado a pH 4.75 para el complejo **7**. Por el contrario, el complejo **10** mostró una clara reducción de la misma (comparada con el agua como disolvente), a igual valor de pH, decreciendo de forma monótona con el progresivo aumento del pH.

10.- Las medidas cinéticas por espectroscopia de RMN, para los complejos **7** y **10**, mostraron que las especies aniónicas del buffer-fosfato,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ , interaccionan fuertemente con las especies catiónicas  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  y  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})]^{3+}$  de **7** y **10**, respectivamente.

---

# *Conclusions*

---



- 1.- Five new complexes of Ru(II) have been synthesized and characterized:  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**),  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$  (**8**),  $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**9**),  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  (**10**),  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**11**).
- 2.- A theoretical study about  $[\text{RuClCpLL}']$  ( $\text{L}, \text{L}' = \text{PPh}_3, \text{PTA}, \text{mPTA}$ ) complexes have been carried out using UFF molecular mechanics and DFT.
- 3.- The influence of solvent concentration on the performance of the resulting complexes of mono- and di- substitution reactions  $\text{PPh}_3$  in the complex  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (**4**) by the water soluble mPTA ligand has been studied by DFT and PCM. The results of the calculations indicate that the synthesis of  $\{\text{RuCpmPTA}\}$  complexes needs more energy than that for obtaining  $\{\text{RuCpPTA}\}$  complexes.
- 4.- The behavior of the ruthenium complex,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**), in aqueous solution in the acidic/basic medium has been studied by UV-Vis. Only significant spectral changes over time were observed in the basic medium.
- 5.- In a basic medium, the complex **7** transforms to the hydroxyl-complex  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**11**). This process is reversible as addition of chloride ions to the water solution of **11** led to **7**.

- 6.- The behavior of the ruthenium complex,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**), in aqueous solution, as studied by LDI and MALDI-TOF MS, proved that compound **7** first undergoes fast addition of water forming hydrates of outer-sphere,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x=3,5$ ). In slightly acidic, neutral and also in alkaline solutions, the mPTA ligand and/or chloride and cyclopentadiene are exchanged immediately. with water, hydroxyl and/or also with the counter anion. The trifluoromethylsulfate present as an anionic species outside the coordination sphere of the ruthenium (II) complex can also attack the ruthenium (II) coordination sphere to replace either mPTA or chloride.
- 7.- The isotopic pattern modelling show that the major hydrolysis products include  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2\text{Na}\}^+$ ,  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$  and  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\}^+$  where some of them are  $\text{Na}^+$  adducts.
- 8.- Both  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**7**) and  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**10**), are catalytically active in the redox isomerization of alk-1-en-3-ols to the corresponding ketones in aqueous solutions or in aqueous-organic biphasic systems at  $80^\circ\text{C}$  with **10** being considerably more active than **7**.
- 9.- The catalytic activity of **7** and **10** dissolved in phosphate buffer medium showed a pronounced maximum at around pH 4.75 for **7**. In contrast, the catalytic activity of **10** at this pH was largely diminished by phosphate buffer (compared to water as solvent) and decreased further monotonously with increasing pH.

10.- The kinetic measurements by NMR for the complexes **7** and **10**, showed that components of phosphate buffer,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$ , strongly interact with the species ions,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  y  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})]^{3+}$ , of **7** y **10**, respectively.

---

# *Bibliografía*

---

- [1] X. Doménech, *Química Verde*, Rubes Editorial S.L., Barcelona (2005).
- [2] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S.P. Nolan, *Angew. Chem Int. Ed.* 46 (2007) 6786.
- [3] P.-T. Anastas, J.C. Warner: *Green Chemistry. Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [4] (a) C.J. Li, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3095; (b) C.J. Li, L. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 68.
- [5] J. Gimeno, *An. Quím.* 103(1) (2007) 5.
- [6] (a) G. Kovács, G. Schubert, F. Jóo, I. Pápai, *Organometallics* 24 (2005) 3059; (c) Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Organometallics* 25 (2006) 3352.
- [7] (a) C. Baillie, J. L. Xiao, *Curr. Org. Chem.* 7 (2003) 477; (b) J. Yoshida, K. Itami, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3693.
- [8] C.J. Li, T.H. Chan, *Organic Reaction in Aqueous Media*; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- [9] R.G. Pearson, Hardand Soft Acids and Base, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [10] (a) M. Lancaster, In *Handbook of Green Chemistry and Technology*, J.H. Clark, D.J. Macquarri, Eds.; Blackwell Publishing: Abingdon, (2002); (b) M. Lancaster, *Green Chemistry: An introductory Text*, RSC Editions: Cambridge (2002).
- [11] F. Jóo, M.T. Beck, *Magy. Kém. Foly.* 79 (1973) 189.
- [12] (a) D.C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7816; (b) E.G. Kuntz, *Chemtech* 17 (1987) 570.
- [13] (a) J.J. Gajewski, In *Organic Synthesis in Water*, P.A. Grieco, Ed.: Blackie Academic & Professional: London (1998); (b) J.J. Gajewski, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 219.
- [14] (a) F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, In *Organic Synthesis in Water*, P.A. Grieco, Ed.: Blackie Academic & Professional: London (1998); (b) S. Kobayashi, In *Organic Synthesis in Water*, P.A. Grieco, Ed.: Blackie Academic & Professional: London (1998).
- [15] (a) C.-J. Li, T.-H. Chan, *Tetrahedron* 55 (1999) 11149; (b) T.-P. Loh, J.-R. Zhou, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 9115; (c) W. Lu, T.H. Chan, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 3467.
- [16] (a) M. Frohn, Y. Shi, *Synthesis* (2000) 1979; (b) V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3455.

- [31] (a) G. Verspui, G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.* (1998) 401; (b) F. J6o, J. Kov6acs, A. Kath6, A.C. B6nyei, T. Decuir, D.J. Darensbourg, in: M.Y. Darensbourg (Ed), *Inorg. Synth.* 32 (1998) 153.
- [32] (a) P. Bergamini, V. Bertolasi, L. Marvelli, A. Canella, R. Gavioli, N. Mantovani, S. Mañas, A. Romerosa, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4267; (b) M. Erlandsson, L. Gonsalvi, A. Ienco, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 8; (c) M. Erlandsson, V.R. Landaeta, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, A.D. Phillips, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2008) 620; (d) L. Jaremko, A.M. Kirillov, P. Smolenski, T. Los, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2924; (e) C.A. Vock, A.K. Renfrew, R. Scopelliti, L. Juillerat-Jeanneret, P.J. Dyson, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2008) 1661; (f) M.P. Cifuentes, M.G. Humphrey, G.A. Koutsantonis, N.A. Lengkeek, S. Petrie, V. Sanford, P.A. Schauer, B.W. Skelton, R. Stanger, A.H. White, *Organometallics* 27 (2008) 1716.
- [33] (a) R. Huang, B.J. Frost, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 10962; (b) G.W. Wong, W-C. Lee, B.J. Frost, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 612.
- [34] A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-C6rdenas, F. Garc6a-Maroto, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1289.
- [35] (a) A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 6120; (b) A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2246.
- [36] A. Garc6a-Fern6ndez, J. D6ez, M.P. Gamasa, E. Lastra, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2471.
- [37] S.I. Murahashi, H. Takaya, T. Naota, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 19.
- [38] (a) I.T. Horv6th, F. J6o, *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Eds: Kluwer, Dordrecht (1995); (b) F. Jo6, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht (2001).
- [39] A. Zoran, Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 255.
- [40] B.M. Trost, R.J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2027.
- [41] (a) R. Uma, C. Cr6visy, R. Gr6e, *Chem. Rev.* 103 (2003) 27; (b) M. Ito, S. Kitahara, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6172; (c) V. Cardieno, P. Crochet, J. Gimeno, *Synlett* (2008) 1105.
- [42] V. Cadierno, S. E. Garc6a-Garrido, J. Gimeno, A. Varela-6lvarez, J. Sordo, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1360.
- [43] (a) C. Masters, *Homogeneous Transition Metal Catalysis*, Chapman and Hall; London (1981) 70, (b) B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds: VCH: Weinheim 2 (1996) 980.

- [58] T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. J6o, . Kath6, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtk6w, *J. Organ. Chem.* 693 (2008) 468.
- [59] S.S. Bosquian, A. Dorcier, P.J. Dyson, M. Erlandson, L. Gonzalvi, G. Laurency, M. Peruzzini, *Appl. Organometal. Chem.* 21 (2007) 947.
- [60] P. Smol6nski, F.P. Pruchnick, Z. Ciunik, T. Lis, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3318.
- [61] D.J. Darensbourg, F. J6o, M. Kannisto, . Kath6, J.H. Reibenspeis, D.J. Daigle, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 200.
- [62] (a) C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, S.L. Heath, *Chem. Commun.* (2001) 1396; (b) C. Scolaro, A. Bergamo, L. Brescacin, R. Delfino, M. Cocchietto, G. Laurency, T.J. Geldbach, G. Sava, J.P. Dyson, *J. Med. Chem.* 48 (2005) 4161.
- [63] B. González, P. Lorenzo-Luis, P. Gili, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, *J. Organ. Chem.* 694 (2009) 2029.
- [64] B. González, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, E. Papp, M. Fekete, K. Cs6pke, K. sz, A. Kath6, F. J6o, A. Romerosa, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 326 (2010) 15.
- [65] <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [66] D.D. Perrin, W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd ed; Eds. Butterworth and Heinemann, Oxford, 1988.
- [67] <http://web.ual.es/web/Servicio>
- [68] <http://www.segai.ull.es/services>
- [69] <http://www.csic.es>
- [70] <http://www.radiometer-analytical.com>
- [71] J. Havel, L. Jancr, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk Brun.* 20 (1990) 295.
- [72] F. Jo6, *Inorg. Synth.* 32 (1998) 1.
- [73] T. Suárez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, G. Le6n, P. Cancines, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 76, N 1 (2002) 161.
- [74] D.J. Daigle, A.B.Jr. Pepperman, S.L. Vail, *J. Heterocycl. Chem.* 11 (1974) 407.
- [75] M. L. Bruce and N. J. Windsor, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 1601.
- [76] D. N. Akbayeva, L. Gonsalvi, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Br6ggeller, A. Romerosa, G. Sava, A. Bergamo, *Chem. Commun.* (2003) 264.

- [91] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024.
- [92] E. Pretsch, P. Bülmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*, Ed: Masson, (2004) 263.
- [93] J-L. Xia, W-C. Xiong, G. Chen, G-A. Yu, S. Jin, S-H. Liu, *Transition Metal Chemistry* 34 (2009) 389.
- [94] I. Bratsos, B. Serli, E. Zangrando, N. Katsaros, E. Alessio, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 975.
- [95] E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W.M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4099.
- [96] (a) J. Kovács, F. Joo, A. Bényei, G. Laurenzy, *Dalton Trans.* (2004) 2336; (b) J.L. Kuiper, P.A. Shapley, *J. Organ. Chem.* 692 (2007) 1653.
- [97] (a) S. Ciattini, F. Constantino, P. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4008; (b) T. Bataille, F. Costantino, P. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2008) 9.
- [98] K. Melánová, L. Benes, V. Zima, M. Trchová, J. Dybal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2493.
- [99] R.H. Crabtree, E.P. Fajarnés, *Química Organometálica de los metales de transición* (Univ. Jaume I) (1997) 125.
- [100] B. González, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, P. Gili, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 894 (2009) 59.
- [101] (a) B.J. Frost, C.A. Mebi, *Organometallics* 23 (2004) 5317; (b) C.A. Mebi, R.P. Nair, B.J. Frost, *Organometallics* 26 (2007) 429.
- [102] W.-L. Man, H.-K. Kwong, W.W.Y. Lam, J. Xiang, T.-W. Wong, W.-H. Lam, W.-T. Wong, S.-M. Peng, T.-C. Lau, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5936.
- [103] (a) G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 290; (b) T. Steiner, G.R. Desiraju, *Chem. Commun.* (1998) 891; (c) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48.
- [104] M. Brindell, S.K.C. Elmroth, G. Stochel, *Journal of Inorganic Biochemistry* 98 (2004) 1367.
- [105] J.R. Gispert, *Química de Coordinación*, (Ediciones Omega, S.A.), (2000) 240.
- [106] E.M. Peña-Méndez, B. González, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, J. Havel, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 23 (2009) 3831.

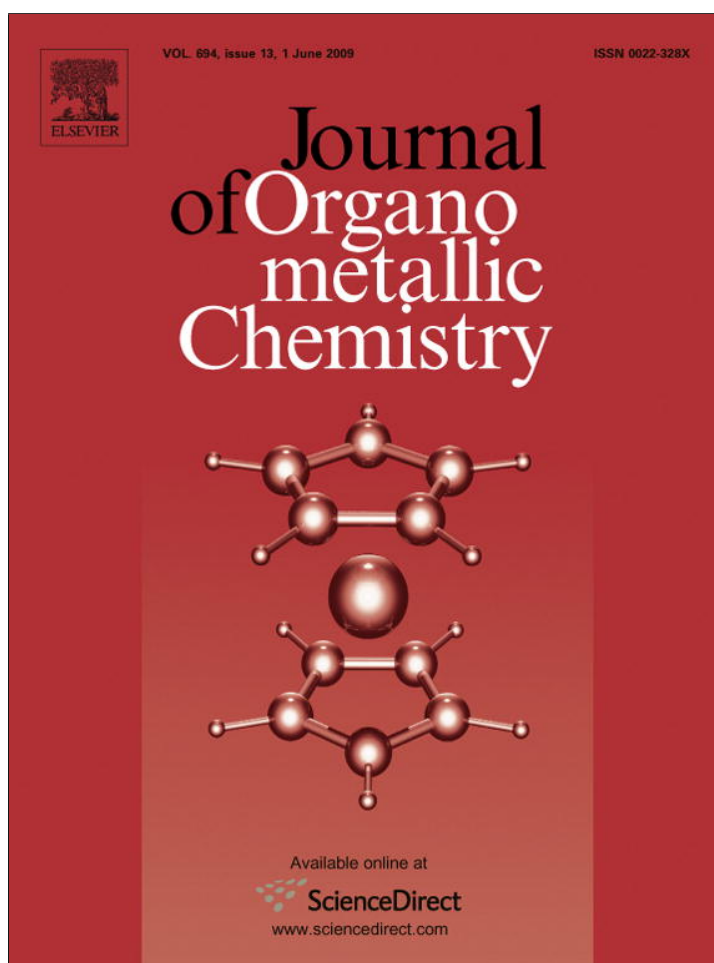


---

# *Anexos*

---

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem



# Behaviour of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ in water vs. the pH: Synthesis and characterisation of $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$ , $X = (\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O}, \text{DMSO}-\kappa\text{S}, n = 3; \text{OH}^- - \kappa\text{O}, n = 2)$ (mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)

Beatriz González<sup>a</sup>, Pablo Lorenzo-Luis<sup>a,\*</sup>, Pedro Gili<sup>a</sup>, Antonio Romerosa<sup>b,\*</sup>, Manuel Serrano-Ruiz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain

<sup>b</sup> Área de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Almería, Almería, 04120, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 8 January 2009  
Received in revised form 28 January 2009  
Accepted 28 January 2009  
Available online 5 February 2009

## Keywords:

Ruthenium complexes  
Aquo-soluble metal complexes  
mPTA  
Water reactivity

## ABSTRACT

The behaviour of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) in water solution vs. the pH was studied. Complex **1** is stable in neutral and acidic water solution while in basic water solution another complex,  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**2**), is obtained. Complexes  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{L})] \cdot \text{X}_n$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O}, \text{X} = ^-\text{OSO}_2\text{CF}_3, n = 3$  (**3**);  $\text{L} = \text{Cl}, \text{X} = \text{BF}_4^-, n = 2$  (**4**);  $\text{L} = \text{DMSO}-\kappa\text{S}, \text{X} = ^-\text{OSO}_2\text{CF}_3, n = 3$  (**5**)) were also obtained. All presented complexes were characterised by IR and multinuclear ( $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}, ^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) NMR spectroscopy. Improved synthesis for **1**, the thermal analysis of complexes **1–3** and the crystal structure of the complexes **1** and **5** are also presented.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The aquo-soluble ruthenium(II) complexes containing water-soluble phosphine ligands have received a great deal of attention in recent years [1]. Water is employed more and more often as a medium for the synthesis of organic compounds and study of their transformations. This approach is advantageous for some important reasons: water is abundant, environmentally benign [2] and reported to be actively involved in a variety of reactions by coordinating to a metal centre and/or by proton transfer [3].

Among aminophosphine ligands, the air-stable, water-soluble, heterocyclic phosphine 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) has received much attention in recent years as a ligand for the synthesis of water-soluble metal complexes which find use in such areas as medicine, catalysis, photo-luminescence, etc. [4,5]. Recently our group has presented the first water-soluble and air-stable heterobimetallic polymeric structure containing  $[\text{CpRuCNRuCp}]^+$  and  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  bridged by PTA through a P,N coordination mode. This complex displays gel-like properties in water, specifically a thermally controlled volume transition [9]. A number of aquo-soluble phosphines with the PTA cage modified by cleavage of C–N or C–P bonds have appeared in literature over the years [6]. We have reported the synthesis of  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (N-methyl-1,3,5-triaza-7-

phosphaadamantane) [7] and its three new derivatives: dmPTA (N,N'-dimethyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane), dmoPTA (3,7-dimethyl-1,3,5-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane) and HdmoPTA (3,7-H-3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane) [8]. These ligands are used to obtain new complexes such as  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)-\mu\text{-dmoPTA-}1\kappa\text{P:}2\kappa^2\text{N,N'-Co}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')_2]$  which catalyses the isomerization of enols to enones [8].

The complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) [7] is believed to be a promising water-soluble catalyst as parent complexes have shown activity for hydrogenation of olefins in water [10]. The difficulties of obtaining this complex in substantial amount have limited study of its properties. In this paper, we present new procedures, which allow obtaining **1** with a high yield and assessment of its behaviour in water vs. the pH [11].

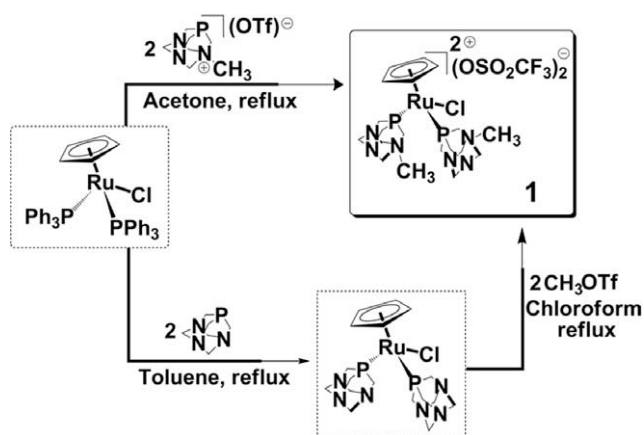
## 2. Results and discussion

### 2.1. Synthesis and behaviour in water of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**1**)

The complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) was previously synthesised [7] by reaction of  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  with freshly cracked cyclopentadiene (Cp) and  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  in EtOH in low yield (~12.9%). We have tried to use two new alternative procedures for obtaining **1** from the parent complex  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  [7], which are shown in Scheme 1. Reaction of  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  with two equivalents of PTA in refluxing toluene results in the complex

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: plorenzo@ull.es (P. Lorenzo-Luis), romerosa@ual.es (A. Romerosa).

Scheme 1. Synthesis of **1**.

[RuClCp(PTA)<sub>2</sub>] [12] that is further selectively methylated on the N<sub>PTA</sub> by CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> in refluxing chloroform. The complex **1** is obtained by this procedure from [RuClCp(PTA)<sub>2</sub>] with 74% yield but from [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] the yield is 39.6%. A more convenient synthetic strategy consists in the substitution of two PPh<sub>3</sub> groups in [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] by two mPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) in acetone. The composition of the final product obtained by this reaction depends on the reactant concentration. In adequate experimental conditions complex **1** is obtained in one step with a yield of 64% while a mixture of complexes [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) and [RuClCp(mPTA)(PPh<sub>3</sub>)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (**1a**) is obtained if concentrations of the reactants are lower than the optimal ones.

It is important to stress that the reaction of **1a** with mPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) in acetone did not give rise to the formation of **1**. Therefore if a mixture of both compounds (**1** and **1a**) is obtained, **1a** is not transformed into **1** by reaction with mPTA(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Dependence of reaction products on the reactant concentration is not usual in chemical synthesis of ruthenium phosphine complexes. Theoretical and experimental studies aimed to elucidate the mechanism of the reaction between [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and mPTA are in progress and preliminary results were recently reported by the authors [13].

Slow evaporation of complex **1** in water solution enabled obtaining crystals of good quality. Monocrystal X-ray diffraction experiment confirmed the structure earlier proposed for this complex (*vide infra*) [7]. The stability of complex **1** and its behaviour in water at various pH were studied previously in order to evaluate its catalytic properties at pH 5.94, 2.17 and 11.56 as was monitored by UV–vis absorption spectroscopy. No change in **1** was observed at acidic pH while a net evolution was observed at basic pH [11].

A D<sub>2</sub>O solution of **1** was prepared and several fractions of NaOH solution were added to it. The reaction was monitored by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR spectroscopy. The spectra showed that the signal at –10.77 was decreasing while the one at –8.59 ppm (Fig. 1a) was increasing. The final compound was stable in solution for one day at room temperature. Addition of NaCl to the solution led to formation of complex **1** (Fig. 1b).

It is only possible to justify these results if one initially assumes that the Cl<sup>–</sup> in [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) is substituted by OH<sup>–</sup> giving rise to the complex [RuCp(OH-κO)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) (**2**) in which the OH<sup>–</sup> ligand is easily replaced by Cl<sup>–</sup> bringing back the complex **1** (Scheme 2).

The complex **2** was isolated by precipitation with Et<sub>2</sub>O from the reaction of **1** with NaOH in water. All our attempts to obtain good-quality monocrystals of **2** for X-ray diffraction experiment were unsuccessful. To support the proposed structure of **2** a lot of effort has been invested in obtaining the parent water complex [RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>-κO)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>0.5</sub> (**3**), which was fi-

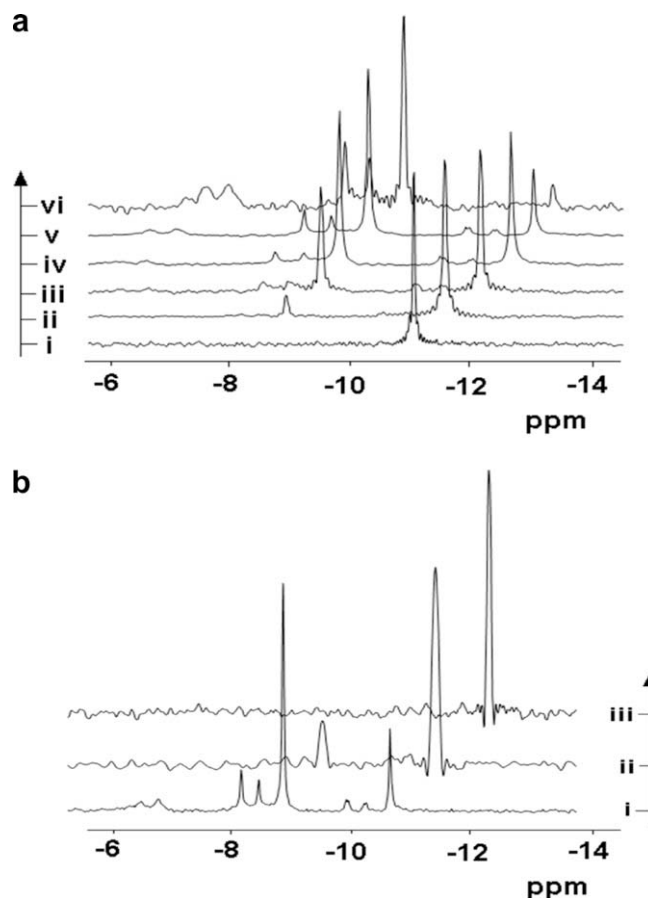
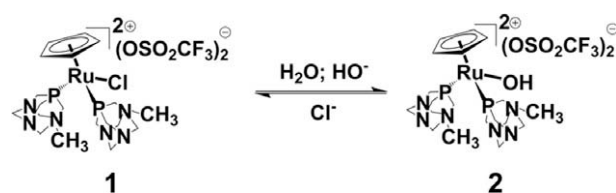
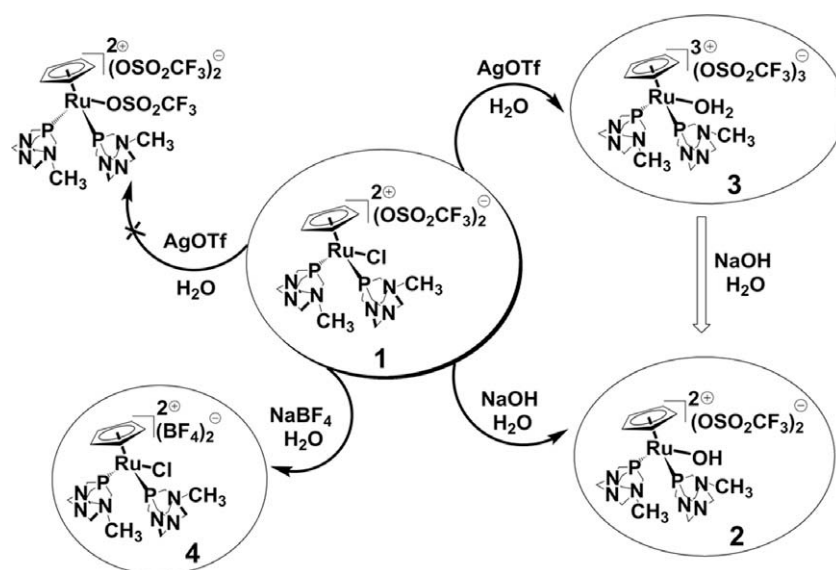


Fig. 1. (a) (i) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (D<sub>2</sub>O) of an aqueous solution of [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (–10.77 ppm) was reacted with successive addition of (ii) 50 μL, (iii) 100 μL, (iv) 100 μL, (v) 150 μL and (vi) 300 μL of NaOH in water (0.075 M) at 298 K, leading to the conversion of **1** (–10.77 ppm) into **2** (–8.59 ppm). (b) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (D<sub>2</sub>O) of the solution obtained after successive addition of (ii) 25 μL, (iii) 125 μL of NaCl (0.35 M) into the resulting (a) solution (i) leading to the conversion of **2** (–8.59 ppm) into **1** (–10.77 ppm).

Scheme 2. Transformation of **1** into **2** in water solution.

nally isolated by precipitation with Et<sub>2</sub>O from the reaction of **1** with AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> in water. It is important to point out that complex **3** transforms into **2** by reaction with NaOH in water, which supports the composition proposed for **2** and provides more convenient procedure for its synthesis (Scheme 3).

The <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of **3** shows a unique singlet at –78.72 ppm which is similar to that observed for complex **1** (–78.84 ppm) and agrees well with the presence of an ionic <sup>–</sup>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> molecule [7]. The same signal can be observed also if a large molar excess of AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> is introduced in the reaction, indicating that there is no significant interaction between the metal and the anion <sup>–</sup>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (Scheme 3). The IR spectra of both complexes show O–H characteristic bands and their <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O) display typical signals for diethyl ether molecules (*vide infra*).



Scheme 3. Reactivity of **1** in water. Synthesis of **2**, **3** and **4**.

To confirm that assumption the complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$  (**4**) was obtained by reaction of **1** with  $\text{NaBF}_4$  in water at room temperature. The resulting orange solid showed similar  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra as those for **1**.

However in its  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum a multiplet at  $-147.90$  ppm was observed which could only be assigned to an ionic  $\text{BF}_4^-$  molecule. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of **3** in  $\text{D}_2\text{O}$  shows a singlet at  $-10.69$  ppm which is somewhat different from that of **1** ( $-10.77$  ppm) but clearly different from that observed for **2** ( $-8.59$  ppm). A  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectroscopy study of the reaction of **1** with  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$  showed that the signal for **1** was slowly transformed into the one observed for **3** as was precipitating quantitatively  $\text{AgCl}$  (Fig. 2).

The spectroscopic properties of **3** support the conclusion that the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule is coordinated to the metal. Stable ruthenium complexes containing water are not very common as strong atom like O-bonds weakly bound soft atoms like the  $\text{Ru}(\text{II})$ . There are two structurally characterised examples of  $\text{mPTA-Ru}$  complexes containing a  $\text{H}_2\text{O}$  ligand: the complex  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mPTA})_4]^{6+}$  [14] in which all water molecules are in *trans* position to each other,

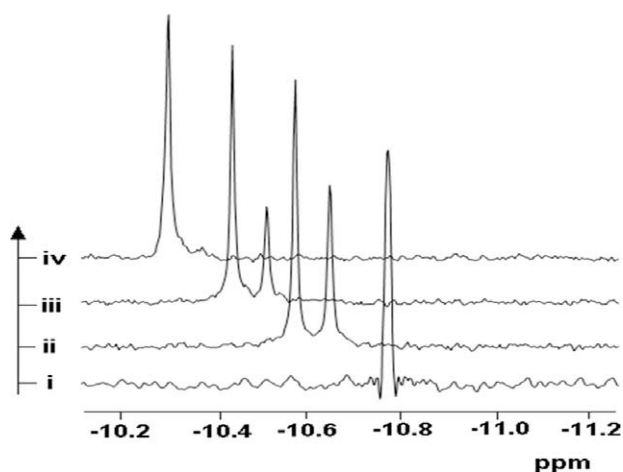


Fig. 2. (i)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) spectrum for the transformation of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) ( $-10.77$  ppm) in  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**3**) ( $-10.69$  ppm) by gently addition of (ii) 2 mg, (iii) 0.6 mg and (iv) 0.8 mg of solid  $\text{AgOTf}$ .

and the complex  $(\text{OC-6-13})\text{-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{mPTA})_3]_3$  in which one  $\text{mPTA}$  is in *trans* position to the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule [15]. There are no data concerning the crystal structure of  $\text{Cp-mPTA-Ru}$  complex, that contains the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule coordinated to the metal [16]. However it is known that in water solution exists a partial equilibrium between the complex  $[\text{CpRu}(\text{OH}_2)(\text{PTA})_2]^+$  and its water parent complex  $[\text{CpRu}(\text{OH}_2)(\text{PTA})_2]^+$  [17].

To have additional information to support the composition of complexes **2** and **3** a thermogravimetric study in nitrogen atmosphere was performed for both compounds as well as for the complex **1** for comparison purposes. Thermal data of the weight loss for **1-3** complexes are displayed in Table 1.

Complex **1** has high thermal stability from 25 to ca. 215 °C while complexes **2** and **3** decompose at 150 °C (Table 1). The TG-DTG/DTA curves (Fig. 3) for **2** and **3** reveal a first weight loss with three overlapped stages (see DTG curves), which is likely due to the loss of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Et}_2\text{O}$  molecules. In fact, the temperature range where the first weight loss step occurs agrees well with the data on other compounds containing solvated and coordinated water molecules [18] and solvated diethyl ether molecules [19]. The loss of mass in this process (Table 1) indicates that one  $\text{H}_2\text{O}$  molecule and one  $\text{Et}_2\text{O}$  molecule are bound in complex **2** and two  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and a half of  $\text{Et}_2\text{O}$  molecule are included in complex **3**.

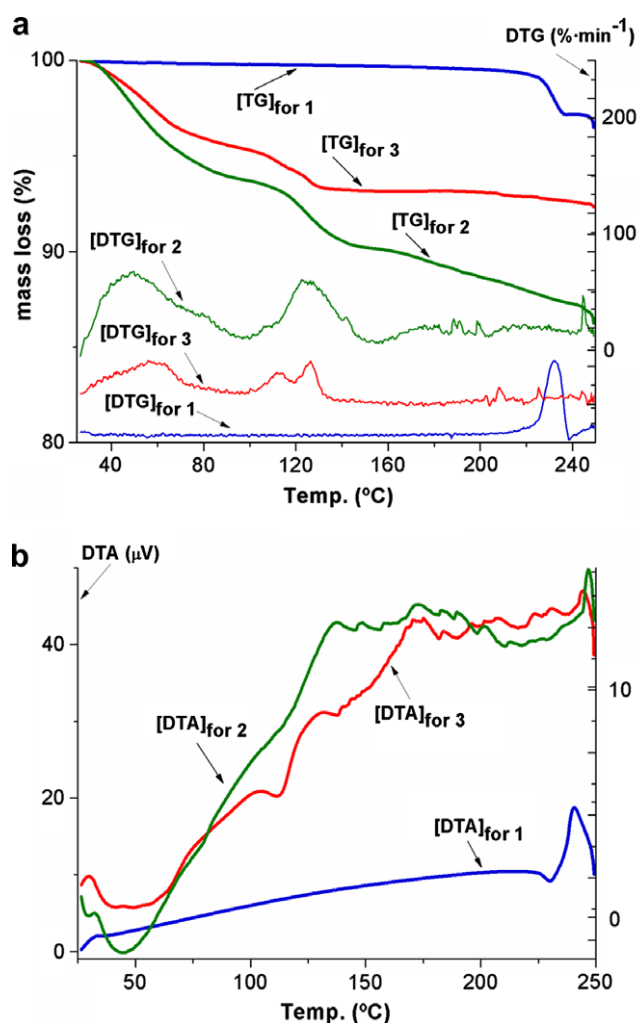
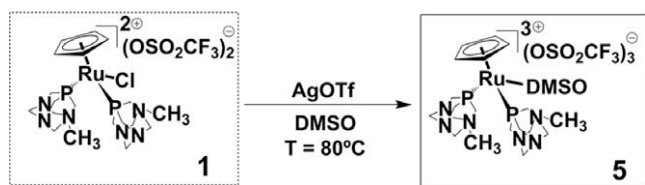
Two simultaneous endothermic peaks at 112 and 138 °C are observed for **3** and one endothermic peak at 145 °C for **2**, which is in agreement with the fact that  $\text{Ru-OH}$  bond is stronger than  $\text{Ru-OH}_2$  bond. At 215 °C the complex **1** decomposes with an endothermic peak at 230 °C ( $[\text{DTG}]_{\text{peak}}$  c.a. 232 °C) while complex **2** and **3** show a continuous weight loss.

To obtain an improved procedure for obtaining complexes **2** and **3** a new synthetic route was planned (Scheme 4).

Complex **1** is soluble and stable in DMSO (70 mg/mL at 288 K) but the product of the reaction of **1** with  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  in DMSO crystallises with a good yield. The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy show signals in similar range for  $\text{mPTA}$  and  $\text{Cp}$  ligands as those found in other parents  $\text{mPTA-Ru}$  complexes [7]. It is important to stress that signals for coordinated DMSO are observed at 2.54 and 39.88 ppm in  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, respectively. The  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum reveals a singlet at  $-77.74$  ppm which is in agreement with an ionic  $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$  molecule [7]. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) spectrum shows a single resonance at  $-12.73$  ppm which is shifted  $\sim 2$  ppm downfield from that observed for **1** and

**Table 1**  
 Thermal data of the complexes **1–3** from 25 to 250 °C.

Complexes	$\Delta T$ (°C)	$N_{\text{molecules}}^0$ losses	Calcd./found (%)	[DTG] <sub>peak</sub> °C	[DTA] <sub>peak</sub> °C
(1)	25–215	–	–	–	–
(2)	25–150	(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> and (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>0.95</sub>	10.24/9.79	49, 125, 142	145
(3)	25–150	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> and (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>0.45</sub>	7.10/6.76	59, 112, 126	112, 138


**Fig. 3.** (a) TG/DTG and (b) DTA curves of complexes **1–3**. TG = mass loss (%); (b) DTA =  $\Delta T$  (microvolts; (↓ endo)) and DTG = percent per min.<sup>-1</sup>.

**Scheme 4.** Synthesis of **5**.

**3** and ~4 ppm from that observed for **2**. Its spectroscopic properties support that the composition for the new complex is [RuCp(DMSO-κS)(mPTA)<sub>2</sub>(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**5**), which was finally confirmed by single crystal X-ray determination. The exchange of the DMSO molecule by the H<sub>2</sub>O molecule was tested by dissolution of **5** in water at room temperature. Neither after keeping **5** for 24 h at room temperature or after 72 h at 80 °C, no significant changes

were detected by NMR, which demonstrates its high stability in water.

Complexes **2** and **3** are well soluble in water, dimethyl sulfoxide, less soluble in methanol and insoluble in diethyl ether. It is important to stress that the water solubility of complex **2** and **3** at 295 K (55 and 30.7 mg/mL, respectively), is larger than that for **1** (16 mg/mL). Both complexes, **2** and **3**, are stable enough in water but exchange easily the OH<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O ligand bonded to the metal, therefore they both are good candidates to mediate catalytic processes in water. Further experiments to determine the catalytic properties of complexes **1**, **2** and **3** in water for the isomerization of enols are in progress [11].

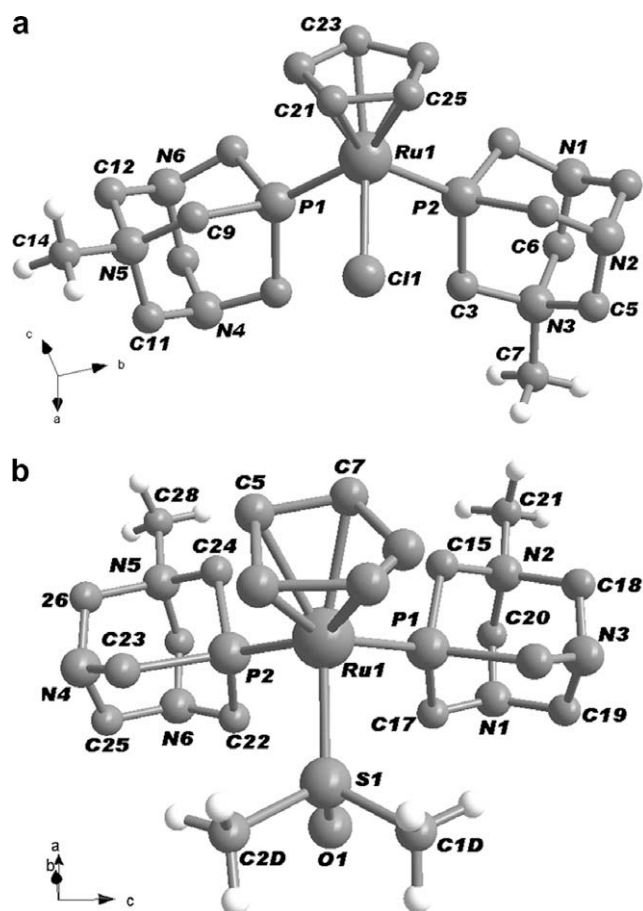
## 2.2. Structures of [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) and [RuCp(DMSO-κS)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub>O (**5**)

Crystals good enough to be used for X-ray structure determination of **1** and **5** were obtained from an acetone and water solution by slow evaporation at room temperature. Both compounds crystallized in the monoclinic space group (Table 2) and the perspective drawing of their crystal structures along with the atom numbering depicted in Fig. 4. A comparison of the structures of **1** and **5** with related [RuCpX(L)(L')]<sup>n+</sup> complexes (Cp' = <sup>5</sup>η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, Cp; <sup>5</sup>η-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>-</sup>, Dp; <sup>5</sup>η-Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub><sup>-</sup>, Cp<sup>+</sup>; X = Cl, I, H, L = L' = PPh<sub>3</sub>, PTA, mPTA) [3,7,8] reveals no major differences.

The Cp rings for the two complexes are essentially planar, the biggest separation being 0.0009 (C23) for **1** and 0.0345 Å (C5) for **5**, from overall plan for the Cp bonded to Ru1. The angle between the Cp<sub>cent</sub> plane and the P1–Ru1–P2 plane was found to be 61.15(11)° for **1**, which is c.a. 9° greater than that found for **5**. These results are consistent with the values reported for similar piano-stool complexes (range 51.4–72.7°, mean 59.2°) [3,8]. The Ru1–Cp<sub>cent</sub> distance is 1.840 for **1** and 1.883 Å for **5**, which are consistent with a Ru–Cp<sub>cent</sub> bond length found in bibliography (range 1.836–1.929 Å, mean 1.893 Å) [3,7,8]. The P1–Ru1–P2 angle is

**Table 2**  
 Crystallographic data of complexes **1** and **5**.

	<b>1</b>	<b>5</b>
Formula	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> F <sub>6</sub> ClO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ru	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> N <sub>6</sub> F <sub>9</sub> O <sub>12</sub> P <sub>2</sub> RuS <sub>4</sub>
Fw	844.13	1071.91
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)/n
a (Å)	6.5110(2)	15.225(2)
b (Å)	20.3062(7)	11.407(5)
c (Å)	23.2101(8)	23.551(3)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	90.480(1)	90.01(3)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	3068.58(18)	4090.1(19)
Z	4	4
d <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.827	1.687
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.924	0.764
Data/restraints/parameters	5408/0/408	9734/0/502
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0504; wR <sub>2</sub> = 0.1294	R <sub>1</sub> = 0.0763; wR <sub>2</sub> = 0.2061
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0570; wR <sub>2</sub> = 0.1439	R <sub>1</sub> = 0.1060; wR <sub>2</sub> = 0.2337
Largest diffraction peak, hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.134; -1.088	2.567; -0.975



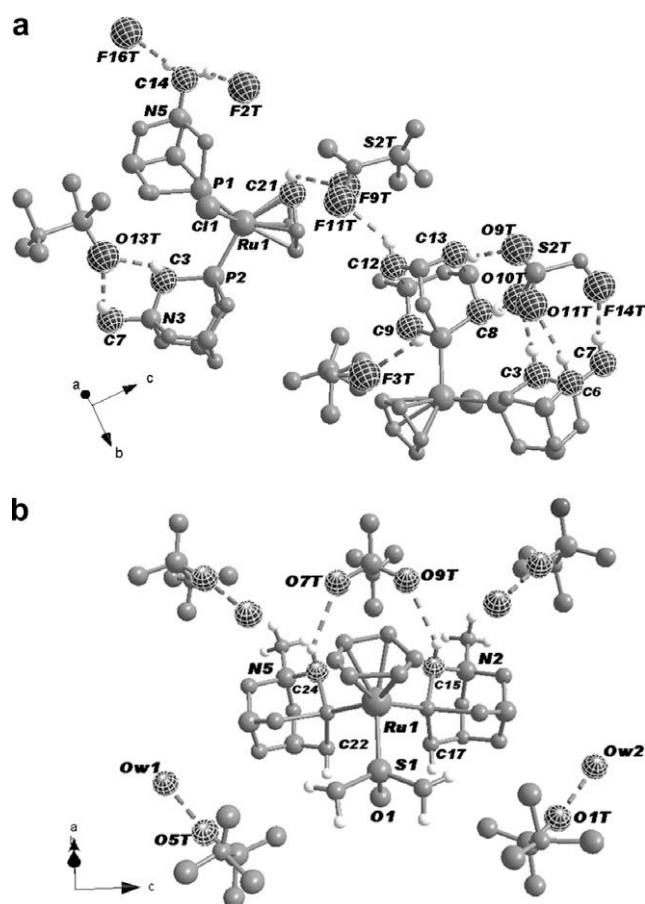
**Fig. 4.** Complex unit structure of (a)  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  and (b)  $[\text{RuCp}(\text{DMSO-kS})(\text{mPTA})_2]^{3+}$  including the atomic numbering scheme. For clarity, only methyl hydrogen atoms are included.

**Table 3**  
Selected bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ) for **1** and **5**.

	<b>1</b>	<b>5</b>	
Ru1–P1	2.2509(12)	Ru1–P1	2.2927(16)
Ru1–P2	2.2599(12)	Ru1–P2	2.2930(16)
Ru1–Cl1	2.4213(13)	Ru1–S1	2.2632(15)
P1–Ru1–P2	99.44(4)	P1–Ru1–P2	97.41(6)
P1–Ru1–Cl1	84.55(5)	P1–Ru1–S1	90.83(6)
P2–Ru1–Cl1	87.04(5)	P2–Ru1–S1	90.78(6)

99.94(4) $^\circ$  in **1**, which is slightly higher than in **5** (97.41(6) $^\circ$ ) and virtually identical to those found for the analogue in the ruthenium complexes (range 93.20(2)–100.12(8) $^\circ$  (mean 97.67(6) $^\circ$ ) [3,7,8]. As shown in Table 3, other bond distances and angles fall well in the range of values reported in literature [3,7,8,20]. Finally, for both complexes (Fig. 4), the carbon–nitrogen bond distances (N)C–N corresponding to the nitrogen supporting methyl group (N3/N5 for **1** and N2/N5 for **5**) are longer (range 1.503(8)–1.543(8) Å) than those for the non-substituted nitrogen atoms (range 1.405(9)–1.481(11) Å). These values are in agreement with those found for dmoPTA in the cation unit  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)(\text{HdmPTA})]^+$  [8a].

The crystal packing diagram (Fig. 5) shows an extensive weak intermolecular interaction among the molecules that provides an additional stabilization for the structures of the two complexes [21]. In complex **1**, relatively strong C $\cdots$ O separation is observed within standard hydrogen bonding distances: C7 $\cdots$ O13T (C7–H7C $\cdots$ O13T = 2.018(2) Å; H7C $\cdots$ O13T = 2.840(5) Å;  $\hat{H} = 142.5(6)^\circ$ , 1 – x, 1 – y, 1 – z).



atmosphere (flow rate:  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) from 25 to  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . The samples (ca. 10 mg) were heated in an aluminium crucible (45 mL) at a rate of  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . The TG curves were analysed as mass loss (milligrams) as a function of temperature. The number of decomposition steps was identified in derivative thermogravimetric curves (DTG). The endo and exo thermal processes were identified by use of differential thermal analysis curves (DTA).

### 3.3. Preparation of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**1**)

The compound was prepared by two alternative processes:

- (A) The compound  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (0.081 mL, 0.73 mmol) was added via a syringe to a solution of  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  (0.31 g, 0.60 mmol) in 45 mL of chloroform at reflux and kept for 2 h. The resulting yellow precipitate was filtered, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 3 \text{ mL}$ ) and vacuum-dried.
- (B) To a vigorously stirred solution of  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (1 g, 1.38 mmol) in 200 mL of acetone  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (0.98 g, 3.05 mmol) was added. Slowly a yellow precipitate was formed. After 4 h. the resulting powder was collected by filtration, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 5 \text{ mL}$ ) and vacuum-dried.

Yield: (A) 0.23 g, 74%; (B) 0.65 g, 64%.  $S_{25^\circ, \text{H}_2\text{O}} = 16 \text{ mg/mL}$ ,  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{DMSO}} = 70 \text{ mg/mL}$ .  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR(DMSO- $d_6$ ):  $\delta -8.57$  (s, mPTA). Characterisation data agree with those reported [7].

### 3.4. Reaction of $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ vs. acetone volume

Reactions were performed by a similar procedure as described previously for the synthesis of **1** (method B) but solvent volume was modified. Two solutions of  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (0.1 g, 0.14 mmol) and  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (0.09 g, 0.28 mmol) in acetone volume ( $a$ ) = 10 mL and ( $b$ ) = 25 mL, were refluxed for 4 h. The precipitates obtained (*i*) as an orange powder and (*ii*) as a yellow-powder, were filtered under Ar, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 2 \text{ mL}$ ) and vacuum-dried. Experiment (*a*, orange-powder):  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR(DMSO- $d_6$ ):  $\delta -15.56$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.81 \text{ Hz}$ , mPTA) and  $47.25$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.81 \text{ Hz}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) (which were assigned to  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (**1a**) [7]);  $-8.57$  (s, mPTA) (**1**) (ratio **1a**:**1** = 67:33%). Experiment (*b*, yellow-powder):  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR(DMSO- $d_6$ ):  $\delta -8.57$  (s, mPTA) (**1**) (ratio **1a**:**1** = 0:100%).

### 3.5. Reaction of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (**1a**) with $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$

Complex **1a** (100 mg, 0.13 mmol) was added to  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (49 mg, 0.15 mmol) dissolved in acetone (25 mL) and the mixture was refluxed for 4 h. The precipitate obtained was filtered, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 2 \text{ mL}$ ) and vacuum-dried, and the filtered liquor was evaporated. Both solids were analysed by  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR which showed that only **1a** and  $\text{mPTA}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  were isolated from the reaction.

### 3.6. Reaction of **1** with NaOH

The complex **1** (9.5 mg, 0.011 mmol) was dissolved in 0.7 mL of  $\text{D}_2\text{O}$  in a 5 mm NMR tube. The resulting solution was charged with successive additions of 50, 100, 100, 150 and 300  $\mu\text{L}$  of NaOH (0.075 M) at 298 K, leading to conversion of **1** into **2** to ~11%, 42%, 66%, 75% and 89%.

### 3.7. Preparation of $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ (**3**)

Complex **1** (200 mg, 0.24 mmol) dissolved in water (20 mL) was added to  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  (82 mg, 0.32 mmol) dissolved in water

(1.2 mL) and the mixture was stirred for 4 h at room temperature. The solution was then filtered several times through Celite to remove the  $\text{AgCl}$  precipitate and was dried under vacuum. The oily residue was triturated with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $8 \times 5 \text{ mL}$ ) and the resulting yellow-orange powder was dried in vacuum.

Yield: 141.8 mg, 70.1%.  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{F}_9\text{O}_{11.5}\text{P}_2\text{RuS}_3$  (1030.84 g/mol): calcd. C 27.98, H 4.26, N 8.15, S 9.31. Found C 28.01, H 4.17, N 8.20; S 9.25%.  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ mg/mL}$ ;  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{DMSO}} = 98.33 \text{ mg/mL}$ ;  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{CH}_3\text{OH}} = 5.8 \text{ mg/mL}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{(\text{OTF})}$  1239,  $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$  3459, 3357.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  1.11 (t,  $\text{CH}_3$ , ether), 2.85 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.49 (q,  $\text{CH}_2$ , ether), 3.99–4.20 (m,  $\text{NCH}_2\text{P}$ , 8H), 4.46–4.61 (m,  $\text{NCH}_2\text{N} + \text{PCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 4.90 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H), 4.94–5.08 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  14.54 (s,  $\text{CH}_3$ , ether), 49.72 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 51.08 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 37.92 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 52.19 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 32.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 60.04 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 21.08 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{P}$ ), 66.42 (s,  $\text{CH}_2$ , ether), 69.35 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 77.74 (s,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.71 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 120.10 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 315.19 \text{ Hz}$ ,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta -10.69$  (s).  $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta -78.72$  (s,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).

### 3.8. Preparation of $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ (**2**)

- (A) NaOH (6 mg, 0.15 mmol) was added to complex **1** (90.5 mg, 0.11 mmol) dissolved in water (6 mL) and the mixture was stirred for 1 h at room temperature. The solution was filtered under Ar and dried under vacuum. The oily residue triturated with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $8 \times 5 \text{ mL}$ ) and the resulting powder dried in vacuum.
- (B) NaOH (1.72 mg, 0.043 mmol) was added to complex **3** (42 mg, 0.041 mmol) dissolved in water (6 mL) and the mixture was stirred for 1 h at room temperature. The solution was filtered under Ar and dried under vacuum. The oily residue was triturated with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $8 \times 5 \text{ mL}$ ) and the resulting powder dried in vacuum.

Yield: (A) 46.3 mg, 48% (B) 32.30 mg, 76.90%.  $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{F}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{RuS}_2$  (899.80 g/mol): calcd. C 33.34, H 5.11, N 7.11, S 9.34. Found C 33.12, H 5.14, N 7.20; S 9.12%.  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{H}_2\text{O}} = 30.7 \text{ mg/mL}$ ;  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{DMSO}} = 62.7 \text{ mg/mL}$ ;  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{CH}_3\text{OH}} = 19.2 \text{ mg/mL}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{(\text{OTF})}$  1239,  $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$  3533, 3514.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  1.11 (t,  $\text{CH}_3$ , ether), 2.84 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.49 (q,  $\text{CH}_2$ , ether), 3.98–4.17 (m,  $\text{NCH}_2\text{P}$ , 8H), 4.44–4.63 (m,  $\text{NCH}_2\text{N} + \text{PCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 4.85 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H), 4.93–5.03 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  14.53 (s,  $\text{CH}_3$ , ether), 49.64 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 51.41 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 26.72 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 52.64 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 35.12 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 60.44 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 15.44 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{P}$ ), 66.54 (s,  $\text{CH}_2$ , ether), 69.31 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 78.24 (s,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.58 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 120.22 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 374.75 \text{ Hz}$ ,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta -8.59$  (s).  $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta -78.77$  (s,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).

### 3.9. Reaction of **2** with NaCl

The complex **2** (8.0 mg, 0.009 mmol) was dissolved in 0.6 mL of  $\text{D}_2\text{O}$  in a 5 mm NMR tube. The resulting solution was charged with successive additions of 25, 125  $\mu\text{L}$  of NaCl (0.35 M), leading to conversion of **2** into **1** to 70 and 100%.

### 3.10. Preparation of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{BF}_4)_2$ (**4**)

$\text{NaBF}_4$  (68 mg, 0.62 mmol) was added to complex **1** (100 mg, 0.12 mmol) dissolved in water (5 mL) and the mixture was stirred for 25 min. at room temperature. The resulting orange precipitate was filtered, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 2 \text{ mL}$ ) and vacuum-dried.

Yield: 72.8 mg, 73%.  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{H}_2\text{O}} = 0.29 \text{ mg/mL}$ ;  $S_{22^\circ, \text{C}, \text{DMSO}} = 15 \text{ mg/mL}$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_8\text{B}_2\text{RuCl}$  (719.60 g/mol): calcd. C 31.71, H 4.86, N 11.67. Found C 31.68, H 4.82, N 11.93%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{(\text{BF}_4)}$  1035. NMR spectrum are identical to that found for **1** with



exception of  $^{-}\text{OSO}_2\text{CF}_3$  carbon signal in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR.  $^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  147.90 (m,  $\text{BF}_4$ ).

### 3.11. Reaction of **1** with $\text{AgTOF}$

Into a NMR 5 mm tube **1** (9.5 mg, 0.011 mmol), 0.8 mL of  $\text{D}_2\text{O}$  were introduced and 3.4 mg of solid  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  (0.015 mmol) was gently added to the water solution. Slowly an  $\text{AgCl}$  precipitate was separated, leading to ~58%, 70% and 100% conversion into **3**.

### 3.12. Preparation of $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

$\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  (45.7 mg, 0.18 mmol) dissolved in DMSO (2 mL) was added to complex **1** (100 mg, 0.12 mmol) dissolved in DMSO (2 mL) and the mixture was stirred for 17 h at 80 °C and filtered under vacuum. After addition of  $\text{Et}_2\text{O}$  (6x15 mL) a light yellow precipitate was obtained which was vacuum-dried. Crystals good enough for X-ray determination were obtained by slow evaporation from a water solution.

Yield: 96.5 mg, 76.0%.  $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{F}_9\text{O}_{12}\text{P}_2\text{RuS}_4$  (1071.91 g/mol): calcd. C 26.86, H 4.20, N 7.84, S 11.96. Found C 26.89, H 4.10, N 7.67 S 11.52%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{(\text{OTF})}$  1257, 1061,  $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$  (DMSO-S) 1025.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.54 (s, DMSO-S, 6H), 2.78 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.91–4.17 (m,  $\text{NCH}_2\text{P}$ , 8H), 4.33–4.77 (m,  $\text{NCH}_2\text{N} + \text{PCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 4.95–5.22 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 5.50 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  39.88 ( $\text{CH}_3$ , DMSO-S), 48.90 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 52.17 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 34.62$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 53.02 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 39.42$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 59.88 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 25.68$  Hz,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{P}$ ), 68.38 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 79.53 (s,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ ), 84.55 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 121.04 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 320.15$  Hz,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -11.25 (s).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -77.74 (s,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  2.85 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6H), 3.43 (s, DMSO-S, 6H), 4.01–4.27 (m,  $\text{NCH}_2\text{P}$ , 8H), 4.41–4.62 (m,  $\text{NCH}_2\text{N} + \text{PCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 4.93–5.13 (m,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ , 8H), 5.36 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  39.88 (m,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ), 49.08 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 52.28 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 37.23$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 52.68 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 36.60$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{P}$ ), 57.63 ( $\text{CH}_3$ , DMSO-S), 60.14 (bd,  $^1J_{\text{CP}} = 26.14$  Hz,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{P}$ ), 68.61 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.03 (s,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ ), 84.23 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 119.54 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 315.05$  Hz,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -12.73 (s).

### 3.13. Stability of **5** in water

The compound **5** (15 mg, 0.015 mmol) was dissolved in 0.5 mL of  $\text{D}_2\text{O}$  in a 5 mm NMR tube. No significant changes were observed after 10 min at room temperature, 2 h at 40 °C and 72 h at 80 °C.

### 3.14. Crystallographic data collection and structures determination

Single crystals of compound **1** and **5** were mounted on a glass fibre with epoxy cement at room temperature. Crystal data and data collection details are given in Table 2. Data collection for **1** was performed on a Bruker APEX CCD diffractometer (XDIFRACT service of the University of Almeria) in the range of  $1.33 \leq 2\theta \leq 25.04$ . Data were collected at 273(2) K, using graphite-monochromatized Mo  $\text{K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The usual corrections were applied to 16431 reflections collected, of which 4797 were unique with  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Data collection for **5** was performed on a KappaCCD diffractometer (XDIFRACT service of the University of La Laguna) in the range of  $1.59 \leq 2\theta \leq 28.65$ . Data were collected at 293(2) K, using graphite-monochromatized Mo  $\text{K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71070$  Å). Lorentz and polarisation corrections were applied to 24,620 reflections collected, of which 7122 were unique with  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Both structures were determined by direct methods (SIR97 [22] or SHELX-XL [23]) and refined by least-squares procedures on  $F^2$  (SHELX-XL). The Cp ring in **5** and  $^{-}\text{OSO}_2\text{CF}_3$  anions in both complexes, were found to be disordered and refined isotropically. All non-hydrogen

non-disordered atoms for the compounds were refined anisotropically. The function minimised during the refinement was  $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0700P)^2 + 11.4777P]$  for **1** and  $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.1186P)^2 + 10.5715P]$  for **5**. The final geometrical calculations and the graphical manipulations were carried out with the SHELX-XL package [23].

## 4. Conclusions

Investigation of the behaviour of complex **1** in aqueous solution in the acidic/basic medium showed no significant spectral changes over time in acidic medium, however in a basic medium complex **1** transforms to the hydroxyl complex  $[\text{RuCp}(\text{OH-}\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**2**). This process is reversible as addition of ionic chloride into a water solution of **2** led to **1**. Complex  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**3**) was obtained from **1** by reaction with  $\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  in water solution. Complex **2** is also obtained by reaction of **3** with  $\text{OH}^-$ . Substitution reaction of the  $\text{Cl}^-$  bonded to the metal in **1** by DMSO leads to  $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**) which is very stable in solid state and water solution. The high aqua-solubility and the observed easy exchange of the OH and  $\text{OH}_2$  ligand at 288 K in **2** and **3** make these complexes good candidates for being studied as catalytic species in water.

## Acknowledgments

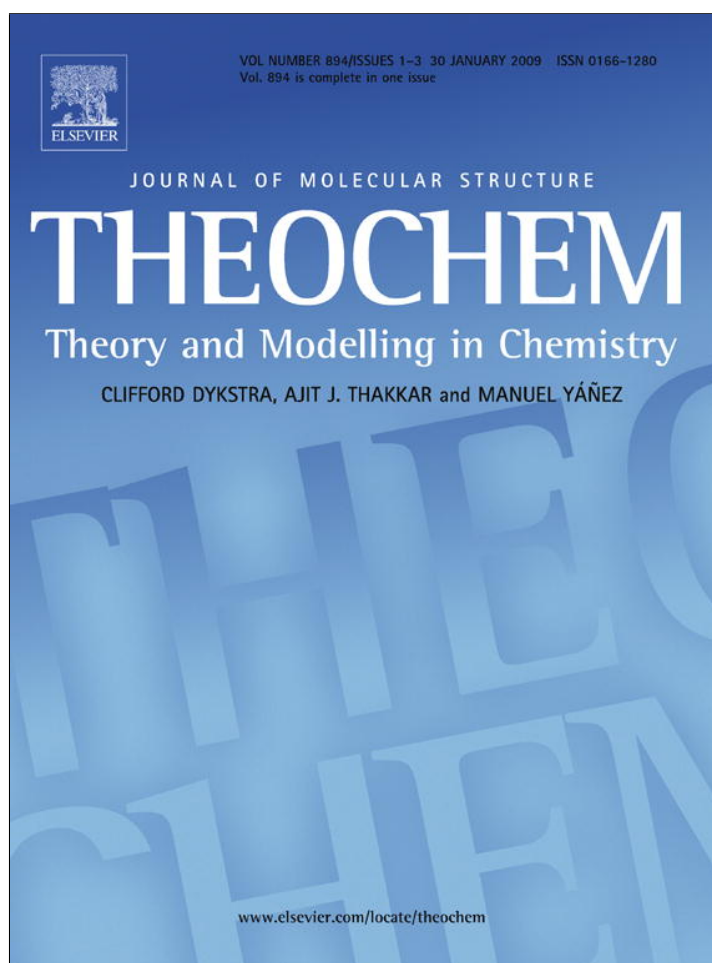
Funding is provided by Junta de Andalucía through PAI (research teams FQM-317) and Excellence Projects FQM-03092, and the MCYT (Spain) projects CTQ2006-06552/BQU. We also thank the Consejería de Educación, Cultura y Deportes (Gobierno Autónomo de Canarias, Spain), for supporting B. González.

## References

- [1] (a) B. Dutta, C. Scolaro, R. Scopelliti, P.J. Dyson, K. Severin, *Organometallics* 27 (2008) 1355; (b) A. Romerosa, M. Saoud, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido, F. García-Maroto, *Eur. J. Inorg. Chem.* 18 (2007) 2803; (c) C. Lidrissi, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 2568.
- [2] (a) T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, A. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 468; (b) D.A. Krogstad, G.S. Ellis, A.K. Gunderson, A.J. Hammrich, J.W. Rudolf, J.A. Halfen, *Polyhedron* 26 (2007) 4093; (c) F. Joó, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 738.
- [3] (a) C.A. Mebi, R.P. Nair, B.J. Frost, *Organometallics* 26 (2007) 429; (b) B.J. Frost, C.A. Mebi, *Organometallics* 23 (2004) 5317.
- [4] (a) M. Erlandsson, L. Gonsalvi, A. Ienco, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 8; (b) M. Erlandsson, V.R. Landaeta, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, A.D. Phillips, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2008) 620; (c) L. Jaremko, A.M. Kirillov, P. Smolenski, T. Lis, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2924; (d) C.A. Vock, A.K. Renfrew, R. Scopelliti, L. Juillerat-Jeanneret, P.J. Dyson, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2008) 1661; (e) M.P. Cifuentes, M.G. Humphrey, G.A. Koutsantonis, N.A. Lengkeek, S. Petrie, V. Sanford, P.A. Schauer, B.W. Skelton, R. Stanger, A.H. White, *Organometallics* 27 (2008) 1716; (f) P. Bergamini, V. Bertolasi, L. Marvelli, A. Canella, R. Gavioli, N. Mantovani, S. Mañas, A. Romerosa, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4267.
- [5] For a review on PTA chemistry, see A.D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 995.
- [6] (a) G.W. Wong, W.-C. Lee, B.J. Frost, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 612; (b) R. Huang, B.J. Frost, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 10962.
- [7] A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cárdenas, F. García-Maroto, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1289.
- [8] (a) A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2246; (b) A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6120.
- [9] M. Serrano-Ruiz, A. Romerosa, B. Sierra-Martin, A. Fernandez-Barbero, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 8665.

- [10] S. Bolaño, L. Gonsalvi, F. Zanobini, F. Vizza, V. Bertolasi, A. Romerosa, M. Peruzzini, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 224 (2004) 61.
- [11] B. González, PhD Thesis in preparation, Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna, Canary Islands, Spain.
- [12] D.N. Akbayeva, L. Gonsalvi, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Brüggeller, A. Romerosa, G. Sava, B.A. Bergamo, *Chem. Commun.* (2003) 264.
- [13] B. Gonzalez, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, P. Gili, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 894 (2009) 59.
- [14] J. Kovács, F. Joó, A. Bényei, G. Laurenzy, *Dalton Trans.* (2004) 2336.
- [15] P. Smoleński, F.P. Pruchnik, Z. Ciunik, T. Lis, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3318.
- [16] (a) Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Version 1.4.4, 2008-1.; (b) X'Pert HighScore Plus Database, Version 2.2c (2.2.3) (2007), PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands, 2007.
- [17] C.A. Mebi, P.N. Radhika, B.J. Frost, *Organometallics* 26 (2007) 429.
- [18] (a) T. Bataille, F. Costantino, P. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2008) 9; (b) S. Ciattini, F. Constantino, P. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4008.
- [19] K. Melánová, L. Benes, V. Zima, M. Trchová, J. Dybal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2493.
- [20] (a) W.-L. Man, H.-K. Kwong, W.W.Y. Lam, J. Xiang, T.-W. Wong, W.-H. Lam, W.-T. Wong, S.-M. Peng, T.-C. Lau, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5936; (b) I. Bratsos, B. Serli, E. Zangrando, N. Katsaros, E. Alessio, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 975; (c) E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W.M. Attia, M. Calligaris, G. Save, S. Zorzet, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4099.
- [21] (a) T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 48; (b) T. Steiner, G.R. Desiraju, *Chem. Commun.* (1998) 891; (c) G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 290.
- [22] A. Altamore, G. Cascarano, C. Giacobozzo, A. Guagliardi, G. Moliterni, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, *Sir 97 Package Program*, 1997.
- [23] G.M. Sheldrick, *SHELXTL Version 6.14; Bruker-AXS Madison, WI*, 2003.

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

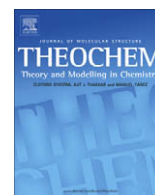
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Molecular Structure: THEOCHEM

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/theochem](http://www.elsevier.com/locate/theochem)

# Theoretical aspects on water soluble $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ , $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ , $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$ , $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)]^+$ and $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$ (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane; mPTA = *N*-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)

Beatriz Gonzalez<sup>a</sup>, Pablo Lorenzo-Luis<sup>a</sup>, Antonio Romerosa<sup>b</sup>, Manuel Serrano-Ruiz<sup>b</sup>, Pedro Gili<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de La Laguna, Tenerife, Canary Islands, Spain

<sup>b</sup> Área de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Sustainable Chemistry Laboratory-CIESOL, Universidad de Almería, Almería 04120, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 18 June 2008

Received in revised form 22 September 2008

Accepted 30 September 2008

Available online 17 October 2008

## Keywords:

Theoretical calculations  
Water soluble complexes  
DFT method  
PTA  
mPTA

## ABSTRACT

Resulting complexes by substitution of  $\text{PPh}_3$  in  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  by water soluble PTA and mPTA ligand has been investigated. Molecular and electronic structures of complexes  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**),  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$  (**2**),  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  (**3**),  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)]^+$  (**4**) and  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  (**5**) and the ligands  $\text{PPh}_3$ , PTA and mPTA (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane; mPTA = *N*-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) have been investigated using molecular mechanics and density functional theory methods. Natural bond orbital analysis shows that the Ru is linked to the  $\text{PPh}_3$  and PTA by a 2-center bond with main participation of metal *d* functions and *p* functions of the phosphorus atoms. A combined density functional theory/continuum electrostatics approach has been used to estimate the  $\Delta G$  values of the substitution reactions in gas-phase. The effect on  $\Delta G$  values of the bulk acetone medium was calculated by inclusion of the polarizable continuum model (PCM). The harmonic vibrational frequencies were calculated by using methods of density functional theory and compared with the experimental values.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Tertiary water soluble phosphines have been the most widely used class of aqua soluble ligands for catalysis in water [1,2]. In particular much attention have been paid to water soluble and air stable 1,3,5-triaza-7-phosphatrimethyldecane (PTA) and its derivatives [3–6].

Together to the synthesis, characterization and experimental studies of water soluble transition metal complexes, theoretical methods have been used to understand experimental findings by their correlation with theoretical predictions. Thus, computations applying the density functional theory (DFT) methods have broadly been reported [7]. The DFT method can better consider electron correlation energies and obviously reduce the computation times. In particular, DFT has been used for studying Ru complexes containing ligands such as bpy [8], aryldiazenido and hydrotris(pyrazol-1-yl)borate [9], 2,2':6',2''-terpyridine [10], *N,N'*-di-isopropyl-1,4-diaza-1,4-butadiene [11], acetylene and vinylidene [12] and the behaviour towards inter- or intra-molecular C–H bond activation reactions [13]. More recently, a DFT study using a dis-

crete-continuum modelling of the reaction medium has revealed the role of water in the activation of dihydrogen by  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  taking the solvent an active part [14].

In the field of our research on water soluble ruthenium complexes containing PTA derivatives [6], the substitution of  $\text{PPh}_3$  in  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  by the water soluble mPTA was investigated [15]. Experimental studies on this reaction showed that the resulting product is dependent on concentration of reactants. Indeed, when a high concentration of starting compound  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  was used (ca. 10 mL for 0.1 g of  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ), the complex  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (**4**) was obtained. This complex is achieved by substitution of a unique  $\text{PPh}_3$  by an mPTA. However, if the starting compounds was used in a concentration (ca. 25 mL for 0.1 g of  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ) lower than that used for mono-substitution reaction the exclusive complex obtained was  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**5**).

In this paper, we present the results obtained by application of the DFT method for studying different aspects on the substitution reaction of  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  by mPTA. Firstly, the steric and electronics effects of the ligands  $\text{PPh}_3$ , PTA and mPTA were considered for complexes  $[\text{RuClCpLL}']$  (*L*, *L'* =  $\text{PPh}_3$ , PTA, mPTA) and the Gibbs energies in gas-phase and acetone ( $\Delta G_{\text{acetone}}$ ) were calculated for the substitution reactions of  $\text{PPh}_3$  in  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2]$  by mPTA.

\* Corresponding author.

E-mail address: [pgili@ull.es](mailto:pgili@ull.es) (P. Gili).

## 2. Computational details

All the density functional theory (DFT) calculations were carried out using the GAUSSIAN 03, Revision-B.04 package [16]. The structural, electronic and energetic properties of all compounds were computed at the Becke's 3-parameter hybrid functional [17] combined with Lee–Yang–Parr correlation functional [18] level of theory, abbreviated B3LYP, using the LANL2DZ basis set (includes Dunning/Huzinaga [19] valence double- $\xi$  on the first row and ECP with double- $\xi$  on Na–Bi [20–22]) complemented with extra polarization functions on non-hydrogen atoms was used in all calculations in order to obtain comparable results. Thus, the new LANL2DZP basis set contains the standard LANL2DZ basis set and f-type polarization functions for Ru [23], d-type polarization functions for P and Cl [24] and C and N atoms [25]. The hybrid B3LYP functional was used, since it gives acceptable results for molecular energies and geometries for transition metal compounds [7].

The density matrix in geometry optimization energy calculations was converged to a tight root mean square threshold of  $10^{-8}$  a.u. Frequency calculations were performed on the optimized structures to characterize the stationary points as minima as well for the calculation of zero-point energies, enthalpies, entropies and gas-phase Gibbs energies at 298 K. The NBO analysis was carried out in accordance with reference [26]. For all the optimized structures, the effect of the bulk acetone medium was then estimated by the application of polarizable continuous model (PCM) [27] single-point calculations. These calculations were performed with default parameters on the gas-phase geometries since this has been shown to give better results than re-optimize [28]. The united atom topological model applied on atomic radii of the UFF force field (UAF) was used and the area of the tesserae was set at  $0.2 \text{ \AA}^2$ . The Gibbs energies in acetone ( $\Delta G_{\text{acetone}}$ ) were obtained,

adding to the Gibbs energies in the gas-phase the contribution of the Gibbs energy of solvation from the continuum model (PCM).

Initially, the structures were optimized using the UFF method of molecular mechanics [29] also implemented in Gaussian 03W. In all computations no constraints were imposed on the geometries.

## 3. Results and discussion

We are very interested in obtaining as information as possible about  $[\text{RuClCpLL}']$  ( $L, L' = \text{PPh}_3, \text{PTA}, \text{mPTA}$ ) family complexes (Fig. 1) mainly their electronic structure, stability and synthesis requirements. The UFF molecular mechanics revealed that there are not inter-ligand steric effects in complexes **4** and **5** significantly larger than those in complexes **2** and **3**. Therefore, synthetic requirements for obtaining complexes **4** and **5** have to be similar to those for **2** and **3**.

To obtain accurate results the full geometry optimization computations for ground states of studied ligands and complexes were carried out using density functional theory (DFT) calculations.

The calculated structural parameters of the equilibrium geometries together with the experimental values as well as the calculated zero-point energies, for all compounds at B3LYP/LANL2DZP level of theory are given in Table 1. The resulting results show that the most optimized parameters are slightly longer than the experimental values, owing likely to the fact that the theoretical calculations are obtained for the isolated molecules in gaseous phase while the experimental results are based on the molecules in solid phase.

The calculated C–P–C bond angles for the free ligands  $\text{PPh}_3$ , PTA and mPTA are  $102.16$ ,  $94.36$  and  $95.00^\circ$ , respectively, while in **1**, **3** and **5** these angles for  $\text{PPh}_3$ , PTA and mPTA are  $101.41$ ,  $96.37$  and  $96.18^\circ$ . Therefore, angles increase from free ligands to coordinate

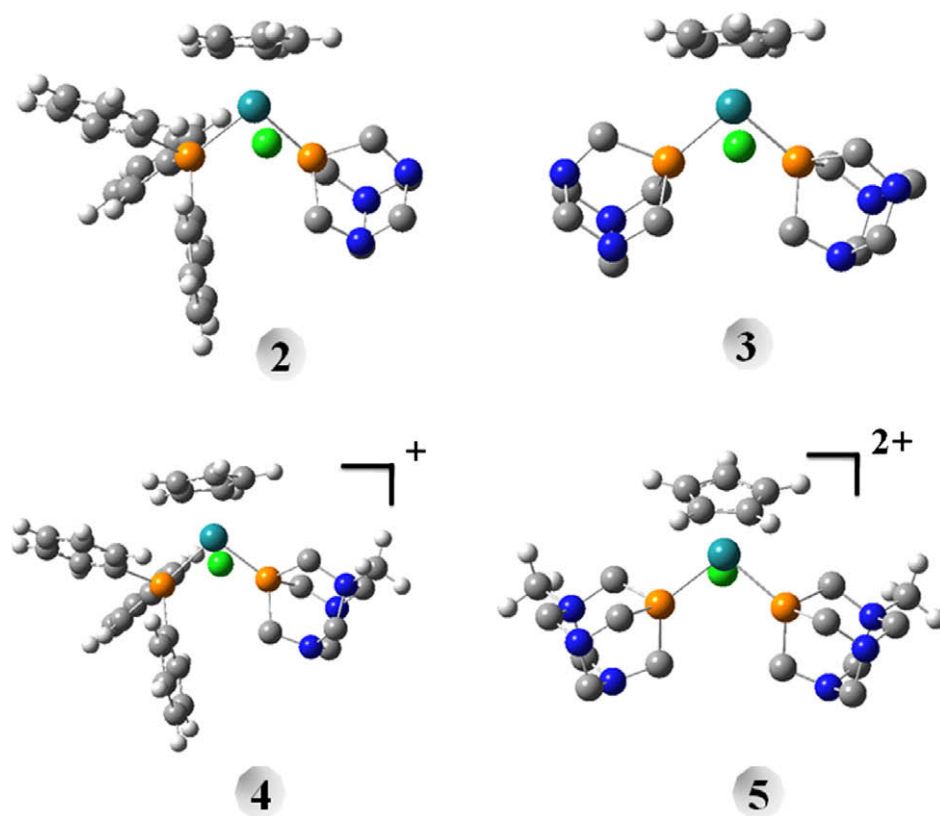


Fig. 1. Optimized structures initially computed by the UFF method and subsequently by the B3LYP/LANL2DZP level of theory for the four complexes (2–5). Hydrogen atoms of the PTA and mPTA moiety were omitted for clarity.

**Table 1**

Theoretical structural parameters of the equilibrium geometries calculated at B3LYP/LANL2DZP level of theory together with the experimental values in parenthesis<sup>a</sup> (Å and °) and the sum of electronic and zero-point energies calculated (Kcal mol<sup>-1</sup> × 10<sup>3</sup>). HOMO and LUMO (Kcal mol<sup>-1</sup>).

Compound	Ru–C <sub>(CP)</sub>	Ru–Cl	Ru–P	P–Ru–P	P <sub>Ph3</sub> –Ru–Cl	E	HOMO	LUMO
<b>1</b>	2.255–2.275	2.504	2.385–2.408	100.33	91.49	–1069.80	–112.96	–25.40
<b>2</b>	2.248–2.290(2.201–2.250)	2.495(2.448)	2.331–2.352(2.277–2.302) <sup>b</sup>	96.50(96.06)	90.72(89.90)	–884.84	–113.16	–26.07
<b>3</b>	2.245–2.295(2.193–2.228)	2.493(2.468)	2.314–2.318(2.284–2.287)	95.94(96.85)	–	–699.87	–115.08	–19.20
<b>4</b>	2.246–2.291(2.201–2.250)	2.507(2.448)	2.289–2.397(2.262–2.304) <sup>b</sup>	98.47(99.08)	91.29(90.96)	–909.73	–177.30	–81.79
<b>5</b>	2.242–2.281(2.273–2.306)	2.506(2.421)	2.330–2.331(2.251–2.259)	101.85(99.44)	–	–749.59	–250.69	–148.91

<sup>a</sup> The experimental values were obtained by X-Ray crystallography. See Refs. [4,30].

<sup>b</sup> The higher values corresponding to Ru–P<sub>Ph3</sub> bond distance.

ligands following the order: PTA > mPTA > PPh<sub>3</sub>. Therefore the PTA cage adamantane-like phosphine, displays the greatest C–P–C angle tension. Additionally, results contained in Table 1 display that the largest calculated P–Ru–P angle corresponds to the compound **5** which contains two mPTA ligands. The fact could be justified that complex **5** is stable lower than **3**, which contains two PTA ligands.

The Mulliken charges of the ligands and the complexes were obtained from population analysis (Table 2). In any calculated complex the Ru atom presents a negative charge whereas the P atoms have a positive one, which is larger for PTA > mPTA > PPh<sub>3</sub>. This tendency is parallel to that found above for the C–P–C angles. The highest charge differences between P<sub>PPh3</sub> and P<sub>PTA</sub> were found in compound **2**.

Also the analysis of the data containing in Table 2 shows that the charge change on the P atom from free to coordinate ligands follows a ligand tendency similar than those previously discussed. This effect resulting from a Ru–P<sub>Ph3</sub> weak  $\sigma$  bond which gives rise to a bond length Ru–P<sub>Ph3</sub> larger than that for Ru–P<sub>PTA</sub> and Ru–P<sub>mPTA</sub>. Therefore, resulting results suggest that the greatest interactions is that for Ru–PTA while the smallest one is that for Ru–PPh<sub>3</sub> as observed as much experimental as theoretically (Table 1).

Despite of PTA, C–P–C angle is larger than that for mPTA and PPh<sub>3</sub>, the largest P–Ru–P angle is displayed by complex **5**, which contain two mPTA. Therefore there exist a balance between angle tension and electronic properties for PTA and mPTA, which give

rise to complexes containing PTA and mPTA display similar stability.

From population analysis using the SCF density, the eigenvalues for HOMO and LUMO orbital for all complexes have been calculated (Table 1). The greater contributions to HOMO come from the 7d<sub>yz</sub>, 8d<sub>yz</sub> orbitals of the metal, 4p<sub>x</sub>, 4p<sub>y</sub> orbitals of the P atoms, 4p<sub>y</sub>, 5p<sub>y</sub> orbitals of the C atoms and 3p<sub>x</sub>, 4p<sub>x</sub> orbitals of the Cl atom. The LUMO is constituted by 7d<sub>z</sub><sup>2</sup>, 7d<sub>zx</sub>, 8d<sub>z</sub><sup>2</sup>, 8d<sub>zx</sub> orbitals of the metal, 4p<sub>x</sub>, 4p<sub>y</sub> orbitals of the P atoms, 4p<sub>y</sub>, 5p<sub>y</sub> orbitals of the C atoms and 3p<sub>z</sub>, 4p<sub>z</sub> orbitals of the Cl atom. Fig. 2 displays the frontier orbitals of compound **5**.

The natural bond orbital analysis shows 2-center bond between Ru–P for all the complexes. The occupancy is 1.90 electrons for **2** Ru–P<sub>Ph3</sub> bond, where the metal atom participates in 32.56% (s orbital 25.11%, p 0.06%, d 74.80% and f 0.03%) and P atom in 67.44% (s 29.63%, p 70.28% and d 0.10%) while for **4** Ru–P<sub>Ph3</sub> bond, the occupancy is 1.93 electrons, participating the metal atom in 36.18% (s 8.27%, p 0.05%, d 91.69%, f 0.01%) and P atom in 63.82% (s 27.01%, p 72.82% and d 0.09%). On the other hand, for Ru–P<sub>PTA</sub> 2-center bond in complex **2**, the occupancy is 1.81 electrons, where the Ru atom participates in 25.33% (s 54.01%, p 0.17%, d 45.75% and f 0.07%) and the P atom in 74.67% (s 33.14%, p 66.76% and d 0.10%). The occupancy for the same bond in complex **3** is 1.93 electrons where the Ru atom participates in 35.92% (s 15.75%, p 0.01%, d 84.21% and f 0.03%) and the P atom participates in 64.08% (s 33.26%, p 66.63% and d 0.11%).

The  $\Delta G$  energies of the complexes **1**, **4** and **5** and for the substitution reaction of PPh<sub>3</sub> in [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] by mPTA in acetone have been calculated by the expression:

$$\Delta G_{(\text{acetone})} = \sum (G_{\text{gas}} + G_{\text{solvation}})_{\text{final products}} - \sum (G_{\text{gas}} + G_{\text{solvation}})_{\text{initial products}}$$

The free energies in gas-phase obtained for complexes **1**, **4** and **5** were  $-1069.85 \times 10^3$ ,  $-909.77 \times 10^3$  and  $-749.63 \times 10^3$  kcal mol<sup>-1</sup>, while the free energies of solvation (acetone) for these same complexes were  $-1070.20 \times 10^3$ ,  $-910.14 \times 10^3$  and  $-750.06 \times 10^3$  kcal mol<sup>-1</sup>.

**Table 2**

Selected Mulliken charges for the three ligands and for the five complexes (**1**–**5**).

Compound	Ru	Cl	P <sub>PTA</sub> OR P <sub>mPTA</sub>	P <sub>PPh3</sub>
PPh <sub>3</sub>	–	–	–	0.1013
PTA	–	–	0.2970	–
mPTA	–	–	0.4024	–
<b>1</b>	–0.1837	–0.3642	–	0.1038
<b>2</b>	–0.1502	–0.3566	0.4097	0.0943
<b>3</b>	–0.1542	–0.3557	0.4126	–
<b>4</b>	–0.1640	–0.3568	0.3736	0.0880
<b>5</b>	–0.1812	–0.3452	0.3781	–

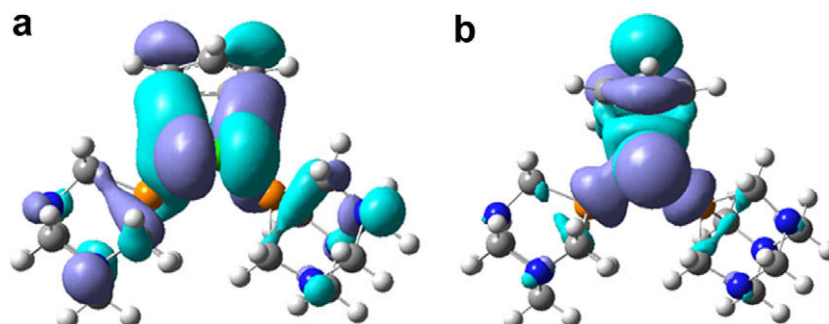
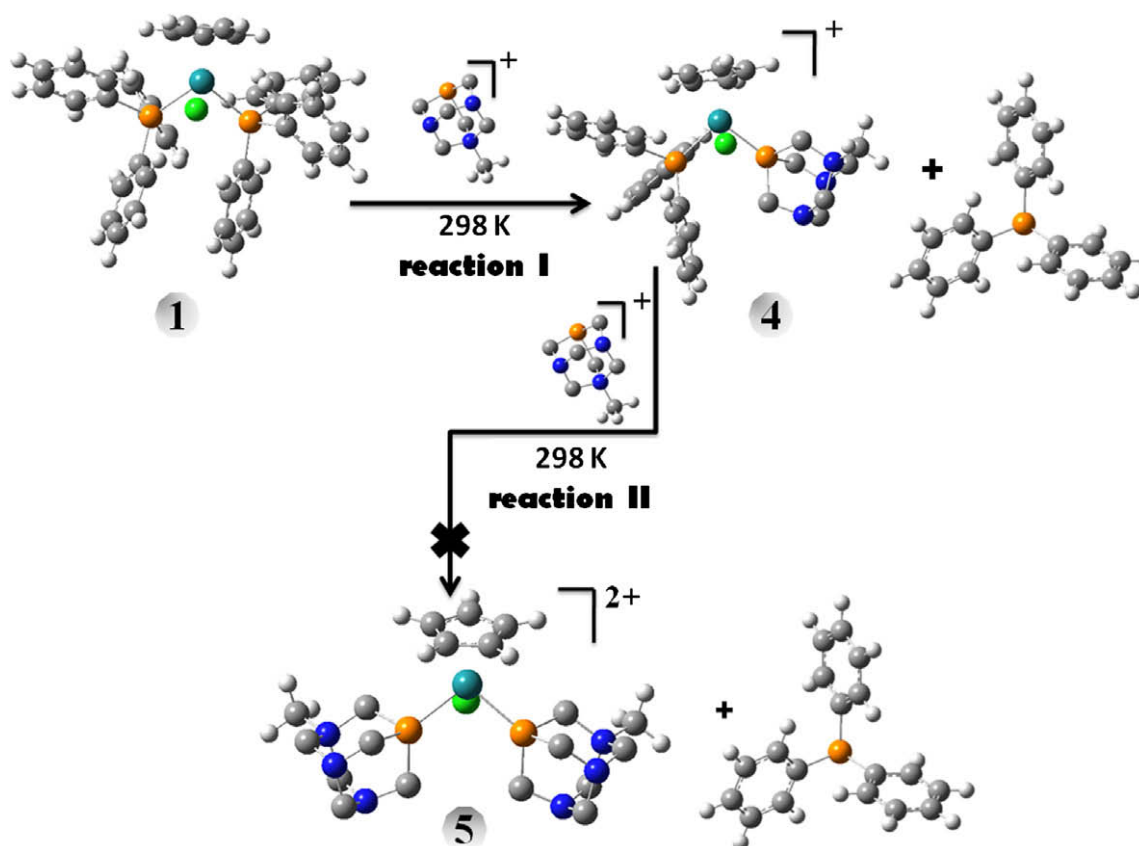


Fig. 2. (a) and (b) represents the HOMO and LUMO of the compound **5**.



**Scheme 1.** Mono-substitution **I** and di-substitution reaction **II** of PPh<sub>3</sub> ligand in compound **1** by mPTA.

The calculated free energies ( $\Delta G$ ) in acetone for the reactions **I** and **II** were  $-31.4$  and  $37.6$  kcal mol<sup>-1</sup>. In accordance with these results the reaction **I** is favoured whereas the **II** is not favoured, both at 298 K (Scheme 1). In fact, the experimental results show that the reaction **II** occurs between 328 and 333 K and a volume of acetone larger than that needed for the synthesis of **I** [15,30]. Therefore, the calculated  $\Delta G$  energy is in reasonable agreement with the experimental conditions for **I** and **II** reactions.

Extra energy is needed to make possible the interaction between compound **4** and ligand mPTA as they are positive charged species. In any case, indeed the  $\Delta G_{\text{acetone}}$  calculated values should be interpreted as an indication of the direction of the reaction rather than an absolute measurable value.

Finally, the calculated vibration spectra show the most characteristic IR bands at 1271 and 1273 cm<sup>-1</sup> due to vibrations of the PTA and mPTA cages, (experimental: 1270 and 1266 cm<sup>-1</sup>, [30]), 1024 and 1066 cm<sup>-1</sup> due to C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> C–H vibrations (experimental for **5**: 1026 cm<sup>-1</sup> [30]), 481 and 468 cm<sup>-1</sup> corresponding to the Ru–PTA and Ru–mPTA stretching vibration (experimental: 481 for **3**, 477 cm<sup>-1</sup> for **5** [30]), 268 cm<sup>-1</sup> together with other frequencies due to the Ru–Cl stretching vibration.

Optimized geometries (Cartesian coordinates) and gas-phase Gibbs energies as well as solvation Gibbs energies with the cavitation energy, dispersion energy, and repulsion energy of the calculated species may be found in the [Supplementary Material](#).

#### 4. Conclusions

In this work, a theoretical study about [RuClCpLL'] (L, L' = PPh<sub>3</sub>, PTA, mPTA) complexes have been carried out using UFF molecular mechanics and DFT methods. The steric and electronic effects together with calculated  $\Delta G$  values obtained using a combined den-

sity functional theory/continuum electrostatic approach have been considered in order to explain the mono- and di-substitution reactions of PPh<sub>3</sub> in the complex **1** by the water soluble mPTA ligand. Also the harmonic vibrational frequencies were calculated using methods of DFT and compared with experimental values. Resulting results support that despite of the similar stability of complexes containing PTA and mPTA the synthesis of mPTA CpRu complexes needs energy larger than that for obtaining PTA CpRu complexes.

#### Acknowledgments

Funding for this work is provided by Junta de Andalucía (PAI and Consejería de la Presidencia: Grant Nos. FQM-317), Ministerio de Ciencia y Tecnología (Project CTQ2006-06552/BQU). We also thank the Consejería de Educación, Cultura y Deportes (Gobierno Autónomo de Canarias, Spain) for a predoctoral grant for Miss Beatriz González. We acknowledge the assistance of the SAIL of the University of La Laguna <http://www.segai.ull.es/?mod=05> for the computer measurements facilities.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.theochem.2008.09.042.

#### References

- [1] B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [2] I.T. Horvath, F. Joó (Eds.), *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, NATO ASI 3/5; Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [3] B.J. Frost, C.A. Mebi, *Organometallics* 23 (2004) 5317.
- [4] D.N. Akbayeva, L. Gonsalvi, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Brüggeller, A. Romerosa, G. Sava, A. Bergamo, *Chem. Commun.* (2003) 264.

- [5] D. Darensbourg, C.G. Ortiz, J.W. Kamplain, *Organometallics* 23 (2004) 1747.
- [6] (a) A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2246;  
(b) A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6120;  
(c) C. Lidrissi, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2568;  
(d) A. Romerosa, M. Saoud, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cárdenas, F. García-Maroto, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 2803;  
(e) S. Bolaño, L. Gonsalvi, F. Zanobini, F. Vizza, V. Bertolasi, A. Romerosa, M. Peruzzini, *J. Mol. Cat. A* 61 (2004) 224;  
(f) V. Gutkin, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, *J. Electro. Chem. Soc.* 154 (1) (2007) F7–F15;  
(g) T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków, *J. Org. Chem.* 693 (2008) 468.
- [7] An issue devoted to Computational Chemistry, *Chem. Rev.* 10, 2000.
- [8] X.W. Liu, J. Li, H. Deng, K.C. Zheng, Z.W. Mao, L.N. Ji, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3311.
- [9] E. Bordignon, M. Bortoluzzi, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 763.
- [10] S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, M.P. Patil, S.M. Mobin, R.B. Sunoj, W. Kaim, G.K. Lahiri, *Dalton Trans.* (2005) 1188.
- [11] S. Zális, N. Ben Amor, C. Daniel, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7978.
- [12] F. De Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, *Dalton Trans.* (2004) 3225.
- [13] P. Diversi, M. Fuligni, F. Marchetti, C.J. Pinzino, *Organometallic Chem.* 690 (2005) 605.
- [14] A. Rossin, L. Gonsalvi, A.D. Phillips, O. Maresca, A. Lledós, M. Peruzzini, *Organometallics* 26 (2007) 3289.
- [15] B. Gonzalez, PhD. Thesis in preparation, Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna (ULL), Canary Islands, Tenerife, Spain.
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.04.*, Gaussian, Pittsburgh, PA, 2003.
- [17] A.D.J. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [18] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [19] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [20] W.R. Wadt, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.
- [21] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [22] T.H. Dunning Jr., P.J. Hay, in: H.F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*, Plenum, New York, 1976, p. 1.
- [23] A.W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K.F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 237.
- [24] A.W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K.F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 111.
- [25] A.Yu. Timoshkin, H.F. Schaefer III, *J. Struct. Chem.* 41 (2000) 35.
- [26] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO version 3.1, implemented in Gaussian 03W, Revision B.04.
- [27] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys. Lett.* 225 (1996) 327.
- [28] M. Namazian, S. Halvani, M.R. Noorbola, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 711 (2004) 13.
- [29] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024.
- [30] A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cárdenas, F. García-Maroto, *Inorg. Chem.* 46 (2006) 1289.



# Mass spectrometry and UV-VIS spectrophotometry of ruthenium(II) $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ complex in solution

Eladia María Peña-Méndez<sup>1\*</sup>, Beatriz González<sup>2</sup>, Pablo Lorenzo<sup>2</sup>, Antonio Romerosa<sup>3</sup> and Josef Havel<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Science, Faculty of Chemistry, University of La Laguna, Campus de Anchieta, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

<sup>2</sup>Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of La Laguna, Campus de Anchieta, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

<sup>3</sup>Section of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Almería University, 04120 Almería, Spain

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic

<sup>5</sup>Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic

Received 6 August 2009; Revised 30 September 2009; Accepted 1 October 2009

Ruthenium(II) complexes are of great interest as a new class of cancerostatics with advantages over classical platinum compounds including lower toxicity. The stability of the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex (I) (Cp cyclopentadienyl, mPTA *N*-methyl 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) in aqueous solution was studied using spectrophotometry, matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) and laser desorption/ionization (LDI) time-of-flight (TOF) mass spectrometry (MS). Spectrophotometry proves that at least three different reactions take place in water. Dissolution of I leads to fast coordination of water molecules to the Ru(II) cation and then slow hydrolysis and ligand exchange of chloride and mPTA with water, hydroxide or with trifluoromethane sulfonate itself. Via MALDI and LDI of the hydrolyzed solutions the formation of singly positively charged ions of general formula  $\text{RuCl}_p(\text{Cp})_q(\text{mPTA})_r(\text{H}_2\text{O})_s(\text{OH})_t$  ( $p = 0-1$ ,  $q = 0-1$ ,  $r = 0-2$ ,  $s = 0-5$ ,  $t = 0-2$ ) and of some fragment ions was shown. The stoichiometry was determined by analyzing the isotopic envelopes and computer modelling. The  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex can be stabilized in dilute hydrochloric acid or in neutral 0.15 M isotonic sodium chloride solution. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

All drugs used for chemotherapy of cancer have some drawbacks and undesirable side effects. Many attempts have been made to increase our understanding of the action of anti-cancer compounds such as e.g. cis-platinum. Ruthenium compounds are now of high interest in biology and medicine due to their great cancerostatic activity<sup>1,2</sup> and because they show lower toxicity than platinum compounds.<sup>3</sup> As ruthenium can mimic iron in binding serum proteins (such as transferrin or albumin), the ruthenium compounds interact with DNA<sup>4</sup> and are therefore prospective anti-cancer drugs even if, in contrast to Pt-based drugs, the mechanisms of the activity of Ru-based compounds are still not well known and/or understood.<sup>5,6</sup> Promising alternatives to platinum anti-tumour drugs in the treatment of cancer<sup>7,8</sup> are those ruthenium compounds which have as ligand water-soluble phosphines, such as, 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), for example. In addition, the influence of pH on the toxicity of chemotherapeutic drugs is becoming clearer as an outcome of understanding the

mechanism action of such drugs.<sup>5-8</sup> Romerosa *et al.*<sup>9</sup> studied the DNA binding of cyclopentadienyl ruthenium(II) complexes where *N*-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (mPTA) and triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>) were used as ligands. It was found that water-soluble species containing  $\{\text{RuClCp}\}$  interact more effectively with super-coiled DNA when mPTA acts as a ligand.<sup>10-12</sup> McNae *et al.*<sup>13</sup> recently studied the physicochemical behavior of the cyclopentadienyl ligand in  $\{\text{Ru}(\text{PTA})\}$  half-sandwich complexes and its pronounced effect on the biological activity was described.

The chemical properties, stability and hydrolysis of such ruthenium complexes are insufficiently described in the literature, and the hydrolysis of species containing the  $\{\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2\}^{2+}$  entity has also not yet been completely described.<sup>14,15</sup> Recently, Akbayeva *et al.*,<sup>25</sup> Dutta *et al.*,<sup>4</sup> McNae *et al.*<sup>13</sup> and Allardyce *et al.*<sup>16</sup> suggested the importance of hydrolysis for the interaction of ruthenium-PTA and ruthenium arene complexes with DNA. However, such hydrolysis processes are difficult to study. It has, however, been shown during the last decade that matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) or laser desorption/ionization (LDI) time-of-flight (TOF) mass spectrometry (MS) can also be used with advantage for the analysis of inorganic materials, compounds and complexes

\*Correspondence to: E. M. Peña-Méndez, Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Science, Faculty of Chemistry, University of La Laguna, Campus de Anchieta, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain.  
E-mail: empena@ull.es

or even for speciation in solution. For example, these techniques have been successfully applied for the analysis of uranium oxides clusters,<sup>17</sup> rhenium complexes,<sup>18</sup> Rh(III) chloride hydrolysis speciation,<sup>19</sup> speciation of iridium in aqueous solution,<sup>20</sup> arsenic<sup>21</sup> and selenium sulfide clusters,<sup>22</sup> analysis of the tungstates and molybdates of the rare earth elements,<sup>23</sup> and/or for laser ablation synthesis of selenium super oxide.<sup>24</sup> MALDI and LDI of inorganic complexes produce almost solely singly charged ions in comparison with electrospray ionization (ESI)-MS, and MALDI as a soft ionization technique yields little fragmentation. TOF MS with sufficiently high mass resolution also enables the observation of isotopic patterns which can be suitable for the identification of the species formed.

The ruthenium complex, [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**I**), is readily soluble in water. This is mainly due to the presence of two mPTA groups in the molecule and the chloride anion bound to Ru(II). It has been reported that no great effect on solubility is provided by the CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O<sup>-</sup> counter anion.<sup>9,25</sup> Good solubility of **I** in water is important for the potential use of this compound in medicine and thus knowledge of its stability and hydrolysis in aqueous solution is important. Spectrophotometry and MALDI (or LDI) TOF MS has been applied in this work to characterize the hydrolysis products of **I** in aqueous solution and also to evaluate the stability of the complex with respect to nitrogen 337 nm laser radiation.

## EXPERIMENTAL

### Chemicals

The ruthenium compound [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**I**) was prepared according to published procedures.<sup>9,15</sup> Fresh aqueous solutions were always used (if not otherwise mentioned).  $\alpha$ -Cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) and 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) of analytical grade purity, trifluoroacetic acid (TFA), acetone, and sodium chloride were obtained from Sigma Aldrich (Steinheim, Germany). *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (AnorgPro) and  $\beta$ - or  $\gamma$ -cyclodextrins were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland). All other chemical and solvents were of analytical-reagent grade. The solutions were prepared using doubly distilled water prepared using a quartz distillation stand from Heraeus Quarzschmelze (Hanau, Germany).

### Software and computation

The STATISTICA V.6 software package from STAT soft Inc. (Tulsa, OK, USA) was used for factor analysis to estimate the number of species in solution.<sup>26</sup> Structure modelling via a semi-empirical approach was carried out using the HYPERCHEM<sup>TM</sup> program (release 5.1, 1998) from Hypercube Inc. (Gainesville, FL, USA). All computation was performed on a Pentium-based IBM compatible personal computer.

### Sample preparation

For LDI TOF measurements, 1  $\mu$ L of a solution of **I** was deposited onto a target and dried at room temperature in a stream of air. For the MALDI TOF measurements, 1  $\mu$ L of the

matrix solution was pipetted onto the target and then mixed with 1  $\mu$ L of solution **I**. The AnorgPro matrix was prepared as an aqueous solution (10 mg mL<sup>-1</sup>) and mixed in the ratio 1:1 with 0.1% aqueous TFA solution.

### Instrumentation

Spectrophotometric measurement was performed on a Hewlett Packard HP 84553 diode-array spectrophotometer (Hewlett Packard, Waldbronn, Germany) furnished with quartz cells of 1 cm path length and connected to a Vectra ES computer (Hewlett Packard), via an RS232C interface. The pH was measured with a Radiometer PHM84 digital pH meter equipped with a dual glass-saturated calomel electrode, both from Radiometer (Copenhagen, Denmark). The pH meter was calibrated with at least two standard buffer solutions of pH 4.02 and 7.00, also from Radiometer. The temperature of the solutions was controlled by a Lauda MS6 thermostat (Königshofen, Germany) at 25  $\pm$  0.05 °C.

The mass spectra were measured using an AXIMA CFR TOF instrument (Kratos Analytical, Manchester, UK) equipped with a nitrogen laser operating at 337 nm from Laser Science Inc. (Franklin, MA, USA). The laser source was operated in a repetition mode at 10 Hz frequency with a pulse width of 3 ns. The maximum average laser power was 6 mW. For external calibration in both negative and positive ion mode, CHCA and DHB ions were used. Each mass spectrum was obtained using a minimum accumulation of 100–200 shots.

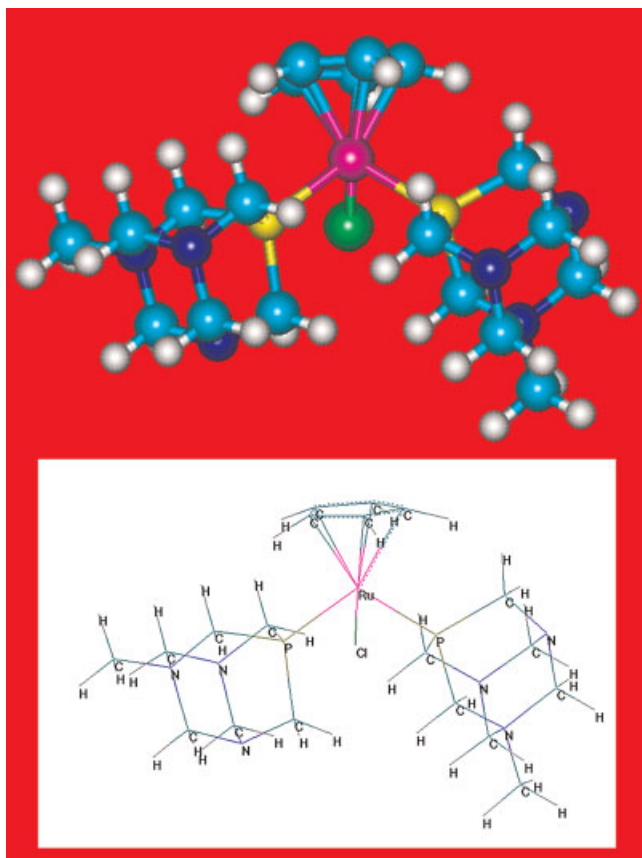
## RESULTS AND DISCUSSION

### Spectrophotometric study of [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hydrolysis in aqueous solution

The complex [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**I**), in the form of its trifluoromethane sulfonate salt, is readily soluble in organic solvents such as acetone, and also in water. The optimized structure of the complex cation is given in Fig. 1.

The solution of the compound in dry acetone shows an absorption maximum at 345 nm and an absorption band at  $\sim$ 410 nm. On adding even a small amount of water to the acetone solution of **I**, the absorbance at the absorption maximum at 345 nm is slightly increased ( $\sim$ 10%). This is probably due to the fast addition of water to the ruthenium(II) complex.

Absorption spectra in aqueous solution at different concentrations (0.078 to 0.41 mM) were measured in order to check for possible dimer formation (Fig. 2(A)) but no substantial changes in the character of the spectra were observed when increasing the concentration of **I**. Factor analysis (FA) of the spectra was performed, calculating Eigenvalues of the absorbance matrix. It is well known that the number of non-zero Eigenvalues is equal to the rank of the matrix and this gives an estimate of the number of species formed in solution<sup>26</sup> without any *a priori* suggestions. The FA results shown in Fig. 2(A) indicate that the value of the rank is equal to two. Thus, in spite of the apparently same spectra being obtained when the concentration of **I** is increased, there is an indication of some changes in the solution. Therefore, the kinetics of the spectra change when the complex is



**Figure 1.** Structure of the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  cation as optimized by the Hyperchem program.

dissolved in water were further studied in detail. The UV-VIS spectra of the aqueous solution of **I** show three isobestic points (IP) at  $\sim 300$ ,  $355$  and  $405$  nm within 1 h (Fig. 2(B)). These changes indicate that several chemical equilibria (at least three) occur after the dissolution of the compound in water. In this case FA gives the value of rank equal to three or four (Fig. 2(B), inset in the right upper corner). This means that in the aqueous solution of **I** several other species (three or four) are formed from the original complex. It could be

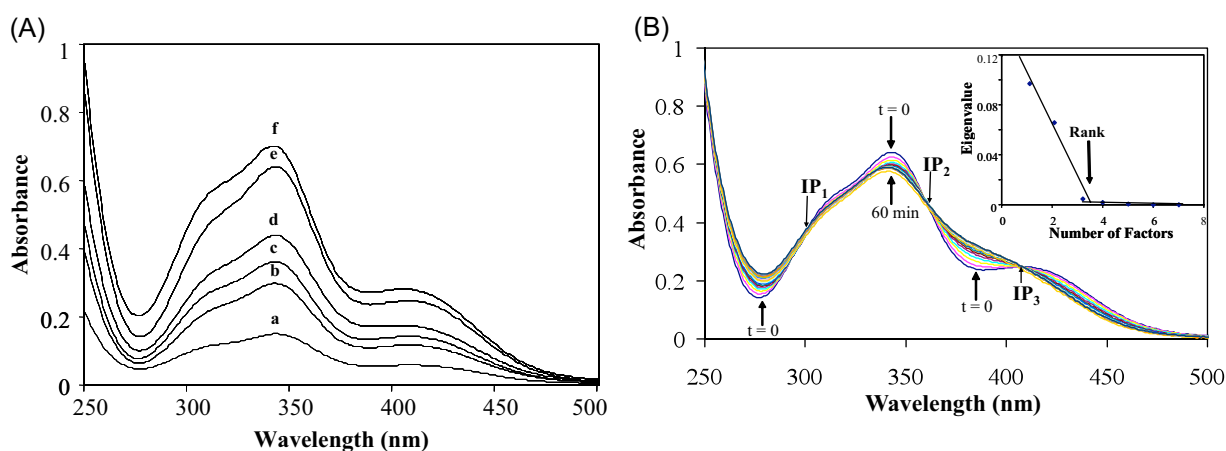
suggested that the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex when dissolved in water first undergoes fast addition of water and then slower hydrolysis forming several products.

### Mass spectrometry

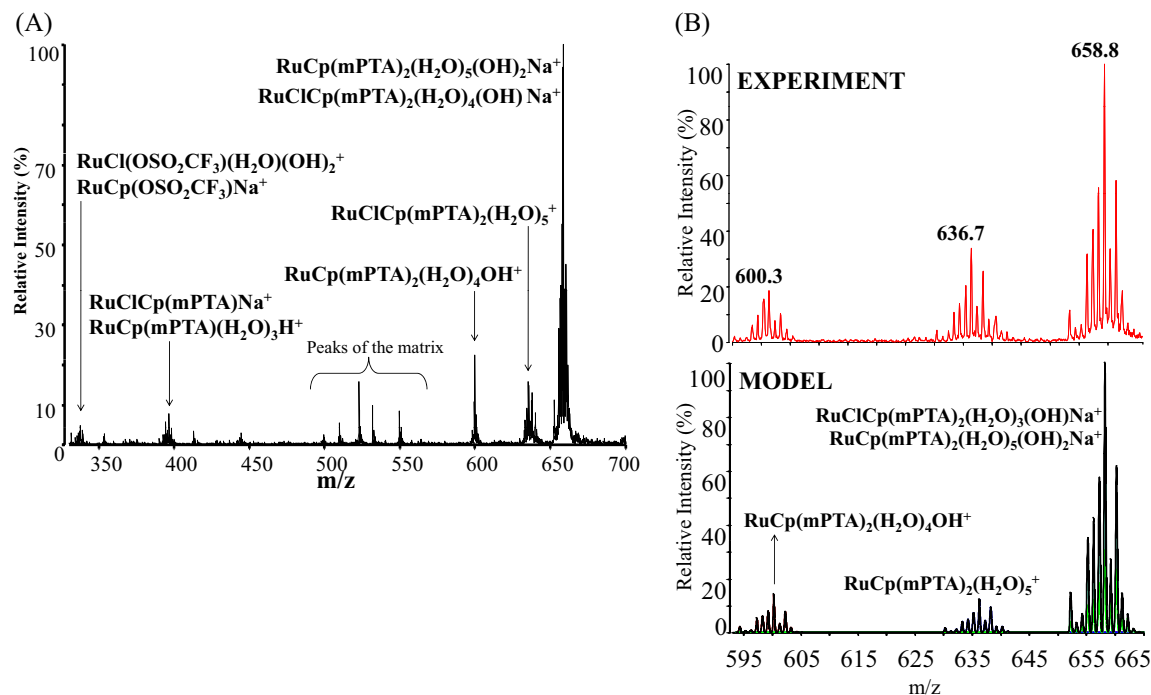
We attempted to elucidate the hydrolysis processes taking place after dissolution of **I** in water and to determine the composition of the hydrolysis products. Either MALDI or LDI MS was used for this purpose.

#### MALDI-TOF MS study of the $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ complex

Various matrices were examined for the MALDI TOF MS of **I** with the aim of developing a MALDI method for the detection and/or determination of the compound. The hydrolysis of **I** in solution was also studied. Of the matrices (CHC, DHB, AnorgPro) examined, AnorgPro was found to be the most suitable: DHB and CHC were found to react with the complex while AnorgPro did not. The 'thin-layer' sample preparation method was applied:  $1\ \mu\text{L}$  of the AnorgPro matrix solution was dropped onto the target, allowed to dry, and then  $1\ \mu\text{L}$  of an aqueous solution of **I** ( $\sim 1.5$  mM) was added and the mixture was dried in a stream of air at room temperature. The sample was analyzed after the vacuum had dropped below  $10^{-4}$  Pa. The mass spectra were recorded in linear positive and negative ion modes, as well as in the reflectron mode. Spectra in the negative ion mode were of low intensity and are therefore not shown here. The MALDI mass spectra in positive ion mode revealed the presence of singly charged ruthenium species detected in both linear and in reflectron mode. Figure 3(A) shows a MALDI TOF mass spectrum of **I**. The main peak in the mass spectrum is at  $\sim m/z$  660 but down to  $m/z$  330 there are several other minor peaks demonstrating the formation of other Ru-containing hydrolysis species. The group of the peaks at  $\sim m/z$  660 was found to correspond approximately to a hydrate of **I**,  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ . However, careful analysis and modelling of the isotopic envelopes enabled this main product to be identified as a mixture ( $\sim 1:1$ ) of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Na}^+$  with other  $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cp}(\text{mPTA})_2](\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})$  species not



**Figure 2.** Absorption spectra of aqueous solutions of the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex. (A) Spectra recorded at various concentrations of **I** (pH 5.56): **a** 0.078, **b** 0.15, **c** 0.18, **d** 0.24, **e** 0.34, **f** 0.41 mM. (B) Changes in absorption spectra at pH 8.50. Concentration of 0.34 mM.



**Figure 3.** MALDI TOF mass spectra of the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  complex. (A) An overview of the positive ion mode mass spectrum obtained using AnorgPro matrix. (B) Comparison of experimental spectra with theoretical isotopic envelopes.

containing chloride. It seems that two water molecules are stepwise dissociating forming one or two OH groups while, in the second case, the chloride is replaced by one OH group. The remaining water molecules exceeding the maximum coordination number of Ru(II) will either be present in the second coordination sphere or are just adducts. A comparison of experimental mass spectra with calculated isotopic envelopes of species in the range  $m/z$  590–670 is shown in Fig. 3(B). Of the other identified species,  $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cp}(\text{mPTA})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $m/z \sim 600.3$ ) and  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_5$  ( $m/z \sim 636.7$ ), only the second one contains chloride. This is the original molecule **I** with five water molecules attached. The chloride in the first species was eliminated by ligand exchange with a water molecule in the first stage of hydrolysis. The stoichiometry of the other species in the range  $m/z$  320–600 was also confirmed by analyzing isotopic envelopes and comparison with theoretical models. An example of such a comparison of the theoretical isotopic envelopes with the experimental ones is shown in Fig. 3(B) and excellent agreement can be observed. The group of the peaks at  $m/z \sim 335$  was identified as an overlay of  $\{\text{RuCl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2\}$  and  $\text{RuCp}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{Na}^+$  ions and that at  $m/z \sim 395$  as  $\text{RuClCp}(\text{mPTA})^+$  with  $\{\text{RuCp}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+\}$  species.

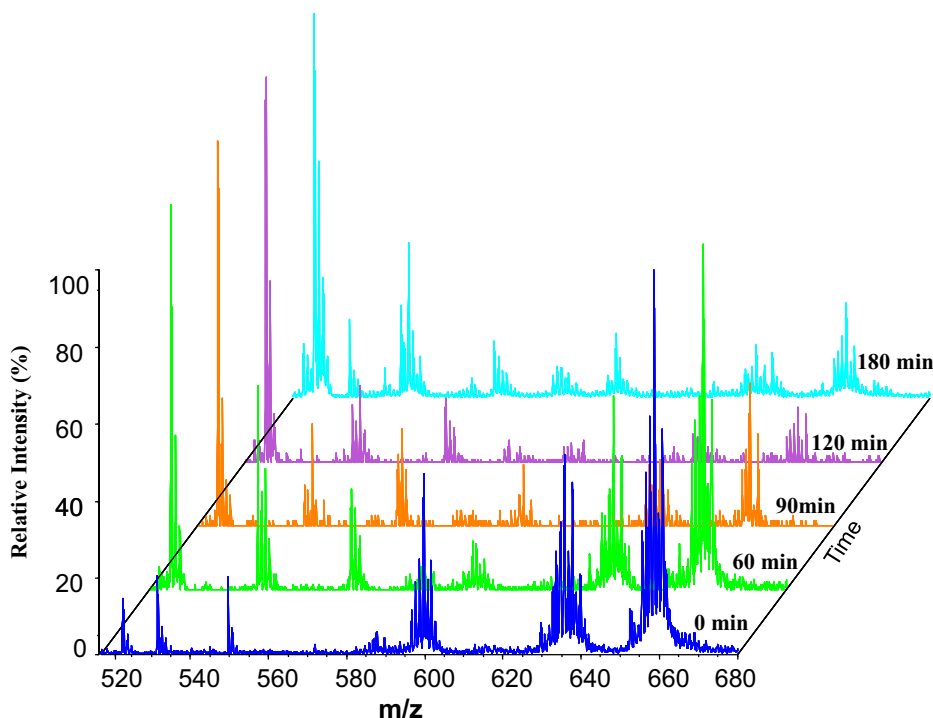
The changes in the UV-Vis spectra of the alkaline solution of **I** (at pH 8.50, after adding 0.1 M NaOH) provide evidence that hydrolysis reactions also take place at basic pH. MALDI TOF MS analysis of the solution at basic pH as a function of time (Fig. 4) shows that the relative abundance of the hydrolytic species containing Ru(II) changes significantly with time and thus also clearly demonstrates that hydrolysis processes take place. The first spectrum (time = 0) shows the same main peaks

as those shown in Fig. 3. The most intense group at  $m/z$  658 corresponds to a mixture of  $\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\text{Na}^+$  with  $\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2\text{Na}^+$ , species, etc. As the time increases up to 2 h, the abundance of the species around  $m/z$  658 diminishes and lower mass species in the range  $m/z$  520–540 eventually prevail.

#### LDI-MS study

In addition to MALDI measurements LDI of **I** was also carried out. The sample preparation was similar: 1  $\mu\text{L}$  of the solution of **I** ( $2.6 \times 10^{-5}$  M) was deposited onto the target plate and dried as described in the Experimental section. Several Ru-containing ions were observed in the LDI mass spectra in both positive and negative ion mode. The stoichiometry of these singly charged ions was identified using isotopic pattern modelling, as described above.

The LDI mass spectra of **I** show some differences from the MALDI spectra. They are of lower signal intensity and no peaks with  $m/z > 660$  were observed. Figure 5 shows an LDI TOF mass spectrum of **I** where it can be seen that the most intense peaks are observed in the  $m/z$  range  $\sim 250$ –600. The species containing ruthenium at  $m/z$  values around 250, 265, 295, 335, 350–400, 429 and 600 were identified, respectively, as  $\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)^+$ ,  $\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{RuCp}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\text{Na}^+$ ,  $\text{RuCpCl}(\text{mPTA})\text{Na}^+$ ,  $\text{RuCp}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^+$ ,  $\text{RuCl}(\text{mPTA})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  and a mixture of  $\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_3^+$  with  $\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5^+$ . Generally, the presence here of up to five water molecules in the identified species is further evidence of the strong addition of water molecules to Ru(II) in the original  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]^{2+}$  cation after dissolution in water. These results showing coordination of water to the  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2]$  complex are in agreement with other



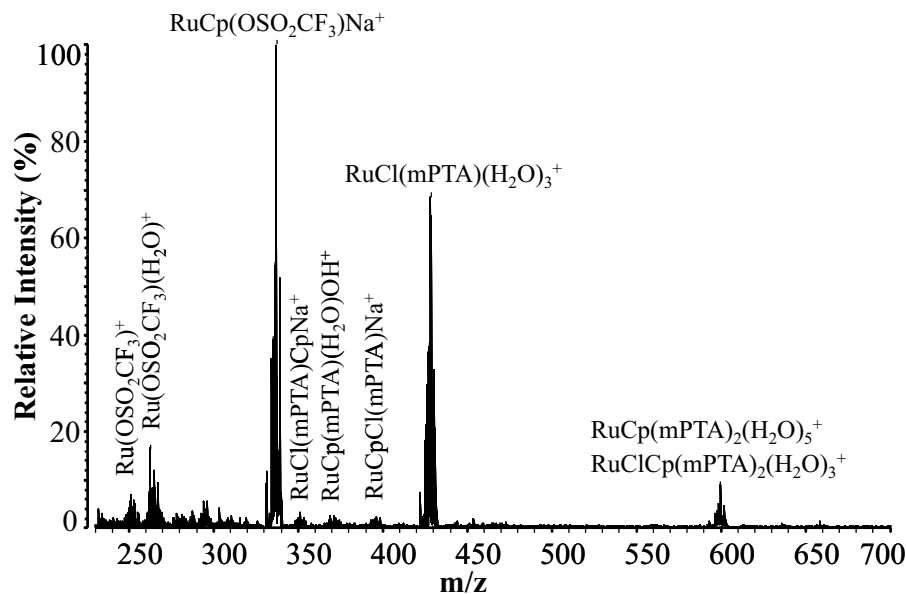
**Figure 4.** MALDI TOF mass spectra of an alkaline solution of **I** as a function of time. Conditions: pH 8.50, concentration 0.34 mM.

reports. For example,  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mPTA})_4]^{6+}$  has been structurally characterized<sup>27</sup> and  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mPTA})_3]\text{I}_3$  is also known.<sup>28</sup> The  $\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5$  species identified in this work might correspond to the  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}(\text{mPTA})_2]$  complex synthesized recently.<sup>15</sup>

Even if the composition of some of the hydrolysis species differs slightly from those found in MALDI, the ligand exchange of chloride, Cp or mPTA with water, and  $\text{OH}^-$  or  $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$  anions is confirmed. Partial decomposition of **I** and its hydrolysis products via 337 nm laser radiation can also occur and so cannot be excluded.

#### Stability of the aqueous solution of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$

In view of the possible applications of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  in medicine and considering that we have shown that **I** undergoes hydrolysis in aqueous solution, possible ways for the stabilization of **I** in aqueous solution were studied. When the pH of an aqueous solution of **I** was decreased below pH 3–4 using dilute hydrochloric acid, the UV-Vis spectra of aqueous solution of **I** do not show any changes with time. The possibility of the stabilization of **I** in neutral solution has also been examined. For example, the



**Figure 5.** LDI positive ion mass spectrum of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ . Conditions: pH 5.56, concentration 0.34 mM.

use of  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins to stabilize **I** in solution via formation of supramolecular host-guest complexes was studied; however, no stabilizing effect was found probably because no host-guest complexes are formed. As described above, ligand exchange of chloride is the main effect of hydrolysis. Therefore, the effect of chloride was studied in detail and it was found that by greatly increasing the chloride concentration the solution of **I** can be stabilized. For example, in an isotonic solution of 0.15 M NaCl the ruthenium complex is stable for at least 72 h within a relative error of 0.01% in the range 25–37°C. This finding is similar to the stabilization of cis-platinum and/or other platinum-containing drugs at increased chloride concentration. The stabilization probably occurs because the high chloride level is preventing coordinated chloride exchange in the ruthenium complex **I** with water, hydroxyl or with trifluoromethylsulfate.<sup>29</sup> In other words, the excess of chloride is blocking ligand exchange of the chloride with water and with other possible ligands in solution. Our results are in agreement with findings for a similar Ru complex with the PTA ligand, where [RuCpCl(PTA)<sub>2</sub>] and its aqueous parent complex [RuCp(H<sub>2</sub>O)(PTA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> were found to exist in partial equilibrium.<sup>30</sup> This also supports our explanation for the stabilization of **I** in isotonic NaCl solution. The stabilization of **I** might be important for the use of the compound in medical practice.

## CONCLUSIONS

The behavior of the ruthenium complex in aqueous solution, as studied by UV-Vis spectrophotometry and TOF MS, proved that compound **I** first undergoes fast addition of water, coordinating 2–5 water molecules to form [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (x = 3, 5) hydrates while probably water molecules are coordinated in the 2<sup>nd</sup> coordination sphere forming an outer-sphere complex. This is in agreement with finding of Bešker *et al.*<sup>31</sup> In slightly acidic, neutral and also in alkaline solutions, the ligand exchange starts immediately. The mPTA ligand and/or chloride and cyclopentadiene are exchanged with water, hydroxyl and/or also with the counter anion. The trifluoromethylsulfate present as an anionic species outside the coordination sphere of the ruthenium(II) complex can also attack the ruthenium(II) coordination sphere to replace either mPTA or chloride. The major hydrolysis products include RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)Na<sup>+</sup>, RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>+</sup> and RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>, where some of them are Na<sup>+</sup> adducts. Some other species, especially those observed by LDI, can be formed by laser fragmentation. The stoichiometry of all the species was identified using isotopic pattern modelling. The ruthenium complex can be stabilized in isotonic 0.15 M sodium chloride solution where it remains stable for at least 72 h within 0.01% relative error in the range 25 to 37°C. The trifluoromethylsulfate as a counter anion in **I** is not suitable for use in medical applications and, for such applications, its replacement with either a less or a non-complexing anion such as BF<sub>4</sub><sup>-</sup> is recommended. The complex [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was recently synthesized.<sup>15</sup>

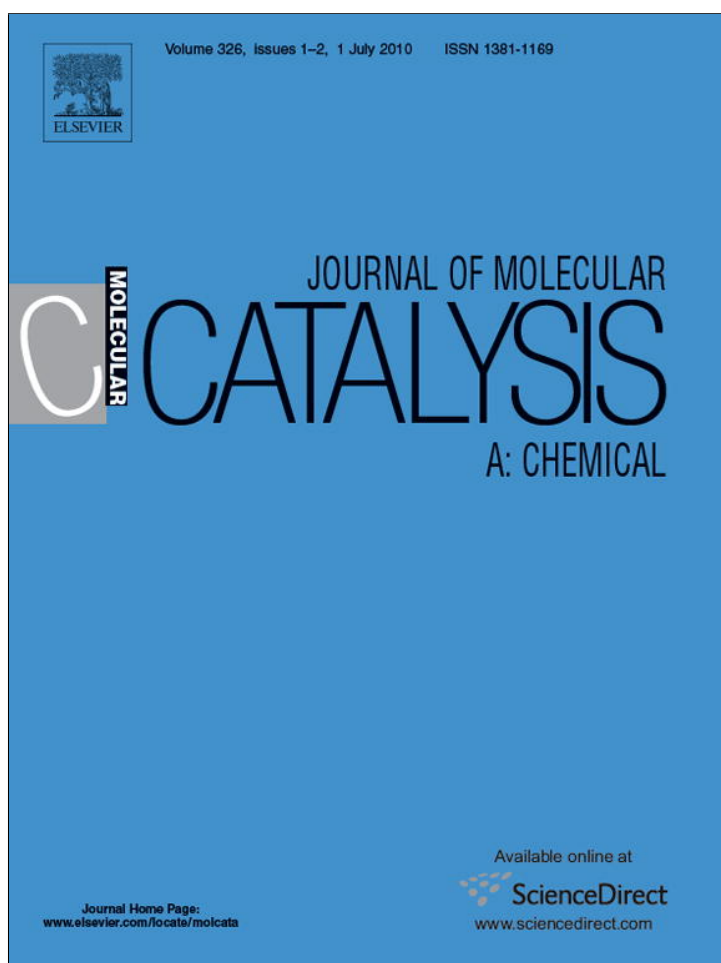
## Acknowledgements

B. González thanks the Consejería de Educación, Cultura y Deportes (Canarian Government, Spain) for a predoctoral grant and MCYT (Spain) project CTQ2006-06552/BQU and J. Havel to the University of La Laguna for supporting his stay at ULL. Financial support of the work from project MSM0021622411 of the Ministry of Education, Czech Republic and the Academy of Sciences of the Czech Republic, project KAN 101630651 is gratefully acknowledged. The English was kindly revised by Mr Vickery.

## REFERENCES

- Ronconi L, Sadler PJ. *Coord. Chem. Rev.* 2008; **252**: 2239.
- García-Fernández A, Díez J, Manteca A, Sánchez J, Gamasa MP, Lastra E. *Polyhedron* 2008; **27**: 1214.
- Kostoiva I. *Curr. Med. Chem.* 2006; **13**: 1085.
- Dutta B, Sclaro C, Scopelliti R, Dyson PJ, Severin K. *Organometallics* 2008; **27**: 1355.
- Dyson PJ, Sava G. *Dalton Trans.* 2006; **16**: 1929.
- Casini A, Guerri A, Gabbiani C, Messori L. *J. Inorg. Biochem.* 2008; **102**: 995.
- Phillips AD, Gonsalvi L, Romerosa A, Vizza F, Peruzzini M. *Coord. Chem. Rev.* 2004; **248**: 955.
- Vock CA, Renfrew AK, Scopelliti R, Juillerat-Jeanneret L, Dyson PJ. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008; **10**: 1661.
- Romerosa A, Campos-Malpartida T, Lidrissi C, Salud M, Serrano-Ruiz M, Peruzzini M, Garrido-Cárdenas JA, García-Maroto F. *Inorg. Chem.* 2006; **45**: 1289.
- Bratsos I, Jedner S, Bergamo A, Sava A, Gianferrara T, Zangrando E, Alessio E. *J. Inorg. Biochem.* 2008; **102**: 1120.
- Dorcier A, Dyson PJ, Goznes C, Rothlisberger U, Scopelliti R, Tavernelli I. *Organometallics* 2005; **24**: 2114.
- Singh TN, Turro G. *Inorg. Chem.* 2004; **43**: 7260.
- McNae IW, Fishburne K, Habtemariam A, Hunter TM, Melchart M, Wang F, Walkinshaw MD, Sadler PJ. *Chem. Commun.* 2004; 1786.
- González B, Lorenzo-Luis P, Gili P, Romerosa A, Serrano-Ruiz M, Gili P. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 2009; **894**: 59.
- González B, Lorenzo-Luis P, Gili P, Romerosa A, Serrano-Ruiz M. *J. Organometal. Chem.* 2009; **694**: 2029.
- Allardyce CS, Dyson PJ, Ellis DJ, Heath SL. *Chem. Commun.* 2001; **15**: 1396.
- Soto-Guerrero J, Gajdošová D, Havel J. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001; **249**: 139.
- McGraff RW, Dopke NC, Hayashi RK, Powell DR, Treichel PM. *Polyhedron* 2000; **19**: 1245.
- Sánchez JM, Hidalgo M, Havel J, Salvadó V. *Talanta* 2002; **56**: 1061.
- Sánchez JM, Salvadó V, Havel J. *J. Chromatogr. A* 1999; **834**: 329.
- Špalt Z, Alberti M, Peña-Méndez E, Havel J. *Polyhedron* 2005; **24**: 1417.
- Šedo O, Alberti M, Havel J. *Polyhedron* 2005; **24**: 639.
- Lubal P, Kopřivová O, Havel J, Lis S, But S. *Talanta* 2006; **69**: 800.
- Alberti M, Špalt Z, Peña-Méndez EM, Ramírez-Galicia G, Havel J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005; **19**: 3405.
- Akbayeva DN, Gonsalvi L, Oberhauser W, Peruzzini M, Vizza F, Brüggeller P, Romerosa A, Sava G, Bergamo A. *Chem. Commun.* 2003; **2**: 264.
- Havel J, Jančář L. *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk Brun.* 1990; **20**: 295.
- Kovács J, Joó F, Bényei AC, Laurenzy G. *Dalton Trans.* 2004; 2336.
- Smoleński P, Pruchnik FP, Ciunik Z, Lis T. *Inorg. Chem.* 2003; **42**: 3318.
- Mallela SP, Sams JR, Aubke F. *Can. J. Chem.* 1985; **63**: 3305.
- Mebi CA, Radhika PN, Frost BJ. *Organometallics* 2007; **26**: 429.
- Bešker N, Coletti C, Marrone A, Re N. *J. Phys. Chem. B* 2008; **112**: 3871.

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/molcata](http://www.elsevier.com/locate/molcata)

Editor's Choice paper

## Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and [RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>-κO)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>0.5</sub>. Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate

Beatríz González<sup>a</sup>, Pablo Lorenzo-Luis<sup>a,\*</sup>, Manuel Serrano-Ruiz<sup>b</sup>, Éva Papp<sup>c</sup>, Marianna Fekete<sup>c</sup>, Klára Csépké<sup>c</sup>, Katalin Ősz<sup>c</sup>, Ágnes Kathó<sup>c,d</sup>, Ferenc Joó<sup>c,d,\*\*</sup>, Antonio Romerosa<sup>b,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain

<sup>b</sup> Área de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Almería, 04120 Almería, Spain

<sup>c</sup> Institute of Physical Chemistry, University of Debrecen, P.O. Box 7, H-4010 Debrecen, Hungary

<sup>d</sup> Research Group of Homogeneous Catalysis, Hungarian Academy of Sciences, P.O. Box 7, H-4010 Debrecen, Hungary

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 March 2010

Received in revised form 9 May 2010

Accepted 11 May 2010

Available online 20 May 2010

## Keywords:

Allylic alcohols

Redox isomerization

Phosphate coordination

Ruthenium

Methyl-PTA

## ABSTRACT

In aqueous solutions at 80 °C, [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) and [RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>-κO)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>0.5</sub> (**3**) (mPTA: *N*-methyl-PTA) were found effective catalysts of the redox isomerization of alk-1-en-3-ols to the corresponding ketones, characterized by initial turnover frequencies (TOF) of 162 h<sup>-1</sup> (**3**) and 9.6 h<sup>-1</sup> (**1**) in 1-octen-3-ol isomerization. A sharp maximum of the reaction rate as a function of pH was observed with **1** in phosphate buffer solutions. Kinetic and <sup>31</sup>P NMR measurements revealed for the first time in aqueous organometallic catalysis that component(s) of phosphate buffer (most probably HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) strongly interact(s) with the catalyst complexes and this interaction leads to a dramatic loss of the catalytic activity.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Water is an environment-friendly solvent for organic reactions and for that reason it has attracted increasing interest recently both from industrial and academic viewpoints [1–4]. The most common and efficient catalysts in aqueous media are transition metal complexes containing water-soluble phosphines, such as the monosulfonated and trisulfonated triphenylphosphines, usually as their sodium salts (*mtpms*-Na [5,6] and *mtppts*-Na<sub>3</sub> [7,8], respectively). In addition to sulfonated tertiary phosphines, the water-soluble aliphatic caged phosphine PTA (1,3,5-triaza-7-phosphatricycle[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decane or 1,3,5-triaza-7-

phosphaadamantane) [9,10] and its various derivatives have often been used for the synthesis of water-soluble organometallic complexes. A wide range of water-soluble homogeneous catalysts containing rhodium, ruthenium, palladium, iridium, and other metal ions has been reported [1–14].

Catalytic isomerization of allylic alcohols (e.g. Scheme 1) is an attractive strategy for the synthesis of the corresponding ketones (and aldehydes) [15–17]. Such internal redox reactions (transpositions) show 100% atom economy and therefore much effort has been spent on the study of these processes following the seminal works of Blum and co-workers [18] and Trost and Kulawiec [19].

In most previous investigations, isomerization processes have been studied in organic solvents, such as THF [20,21] and alkanes [22]. Very efficient catalyst systems were developed based on ruthenium complexes [23–29] with a turnover frequency (TOF) as high as 62500 h<sup>-1</sup> [TOF=(mol converted substrate)/(mol catalyst)·h<sup>-1</sup>] [26]. Several of these catalysts are catalytically active in aqueous or aqueous-organic biphasic systems, too [24–29]. In addition to tertiary phosphine-containing catalysts, a few complexes with *N*-heterocyclic carbene ligands were also used as catalysts of redox isomerization of allylic alcohols in aqueous media [30,31].

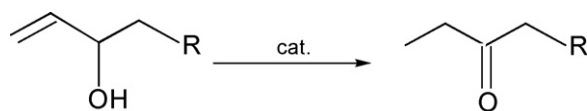
\* Corresponding author. Tel.: +34 922316502x5423; fax: +34 922318461.

\*\* Corresponding author at: Institute of Physical Chemistry, University of Debrecen, 1, Egyetem tér, P.O. Box 7, H-4010 Debrecen, Hungary. Tel.: +36 52 512900x22382; fax: +36 52 512915.

\*\*\*Corresponding author. Tel: +34 950015305; fax: +34 950015008.

E-mail addresses: [plorenzo@ull.es](mailto:plorenzo@ull.es) (P. Lorenzo-Luis), [fjoo@delfin.unideb.hu](mailto:fjoo@delfin.unideb.hu) (F. Joó), [romerosa@ual.es](mailto:romerosa@ual.es) (A. Romerosa).





**Scheme 1.** Isomerization of alk-1-ene-3-ols.

Ruthenium(II) complexes of PTA and its derivatives have been widely used recently as water-soluble catalysts of hydrogenation [32], hydroformylation [33], and hydrogen transfer [34] reactions as well as promising compounds of anticancer activity [35,36].

Some of us have reported earlier the synthesis of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) and its reactions in aqueous solutions to yield – inter alia –  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**2**) and  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**3**) where mPTA: *N*-methyl-PTA [37,38]. Here we report the results of the investigation of **1** and **3** as catalysts (precursors) in the redox isomerization of enols in aqueous solutions or in aqueous-organic biphasic systems. A large effect of the solution pH on the reaction rates was observed together with a remarkable influence of phosphate buffer on catalysis; the general consequences of such interactions in aqueous organometallic catalysis is also discussed.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and equipment

$[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**),  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**3**) [37], PTA [39] and mPTA (triflate salt) [40] were synthesized according to published procedures. All other reagents were obtained from Sigma–Aldrich–Fluka and Lancaster and used without further purification.

All reactions and manipulations were routinely performed under an atmosphere of dry nitrogen or argon using vacuum-line and standard Schlenk techniques. Solvents were dried and deoxygenated under nitrogen/vacuum before use. Doubly distilled water was used throughout. Gas chromatographic measurements were made on a Hewlett–Packard HP 5890 Series II equipment using a Varian CP-Wax 52 CB, 30 m, 0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$  (CP884) column and FID and on a Varian (Walnut Creek, CA, USA) CP-3380 GC gas chromatograph equipped with a 1177 split/splitless injector (250 °C), Factor Four VF23 capillary column and flame ionization detector (280 °C). The elution was performed in split mode (1/20 split ratio), isothermal at 80 °C and nitrogen as carrier gas at 1 mL/min. NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE DRX300 spectrometer operating at ca. 300 MHz ( $^1\text{H}$ ) and ca. 75.4 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), respectively. Peak positions are reported relative to tetramethylsilane calibrated against the residual solvent resonance ( $^1\text{H}$ ) or the deuterated solvent multiplet ( $^{13}\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded on the same instrument operating at ca. 121 MHz. Chemical shifts were measured relative to external 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with downfield values taken as positive.

### 2.2. General procedure for catalytic isomerization of allylic alcohols

1.74 mL of deoxygenated solvent (water, Na-phosphate or citrate buffer of appropriate pH) was introduced into a Schlenk tube. After closing, the air was removed from the tube by several evacuation/refill (Ar) cycles. Then the catalyst precursor (0.1–4 mol%), and the allylic alcohol (1 mmol) were added under an argon atmosphere. In some experiments 3 mL of the aqueous phase and 1.5 mL of toluene as the organic phase were used. The tube was placed into a water bath the temperature of which was controlled by a Julabo F25 circulator. The reaction was started by starting the magnetic

**Table 1**

Isomerization of various allylic alcohols catalyzed by  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**).

Substrate	Conversion (%)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
Oct-1-en-3-ol	50	18.7
Hept-1-en-3-ol	28	10.0
Hex-1-en-3-ol	20	7.1
Pent-1-en-3-ol	20	7.1
But-1-en-3-ol	17	6.1
2-Methylprop-2-en-1-ol	27	9.6
Prop-2-en-1-ol	0	0

Conditions: 1 mmol substrate, 12 mg catalyst (0.014 mmol), 3 mL 0.1 M phosphate buffer, pH 4.75, 2 h reaction time, 80 °C.

stirring. After the required time the resulting mixture was cooled to room temperature and extracted by  $\text{CHCl}_3$ , filtered through  $\text{MgSO}_4$  and analyzed by gas chromatography. The identity of the products was established by comparison with commercially available pure samples. The conversion of allyl alcohol was determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

### 2.3. Reaction of **3** in $\text{H}_2\text{O}$ with NaCl at 25 and 80 °C

In a 5 mm NMR tube containing 0.5 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  was dissolved **3** (10 mg, 0.012 mmol) and 5 equivalents of NaCl (3.5 mg, 0.6 mmol). The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR at room temperature showed the exclusive presence of **1** ( $\delta = -10.77$  ppm) which remained the unique detected compound at 80 °C.

### 2.4. Study of the behaviour of **3** in $\text{H}_2\text{O}$ at 25 and 80 °C

Compound **3** (10 mg, 0.012 mmol) was dissolved in 0.5 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  in a 5 mm NMR tube. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra evolved from  $-10.61$  ppm at room temperature to a broad signal at  $-10.50$  ppm which returned to the original signal when temperature was reduced to 25 °C.

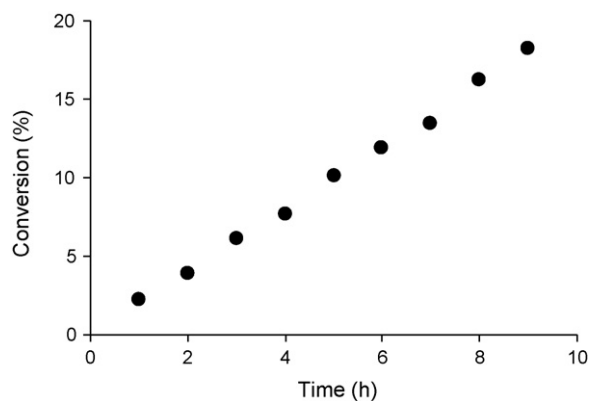
### 2.5. Study of the behaviour of **3** in 0.1 M phosphate buffer at pH of 4.75 (25, 80 °C)

Into a 5 mm NMR tube was introduced **3** (10 mg, 0.012 mmol) and 0.5 mL of a 0.1 M phosphate buffer of pH 4.75. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum obtained after 5 min at room temperature showed signals at 8.64 ppm (2.50%; broad), 0.66 ppm (60.93%; broad; phosphate),  $-5.32$  ppm (0.91%; broad),  $-8.95$  ppm (3.77%; broad) and  $-10.58$  ppm (31.90%) which did not change during 2 h. At 80 °C the observed signals were at 9.13 ppm (3.52%; broad), 1.23 ppm (72.91%; broad; phosphate),  $-3.63$  ppm (0.76%; broad),  $-8.52$  ppm (4.22%; broad) and  $-10.45$  ppm (18.59%), and were not significantly changed after 2 h at this temperature. The sample was let to cool and the spectrum recorded newly at room temperature showed the same signal pattern what was previously observed at this temperature.

## 3. Results and discussion

We have found that on the catalytic action of  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) at 80 °C several enols with the notable exception of allylic alcohol were selectively isomerized to the corresponding ketones with turnover frequencies in the range of 6.1–18.7  $\text{h}^{-1}$  (Table 1).

The catalytic properties of **1** were studied in detail in the reaction of 1-octen-3-ol, as a representative example of the redox isomerization of allylic alcohols. Some of the reactions were carried out in the mixture of neat oct-1-en-3-ol with the aqueous solvent and the progress of the reaction was determined upon termination of

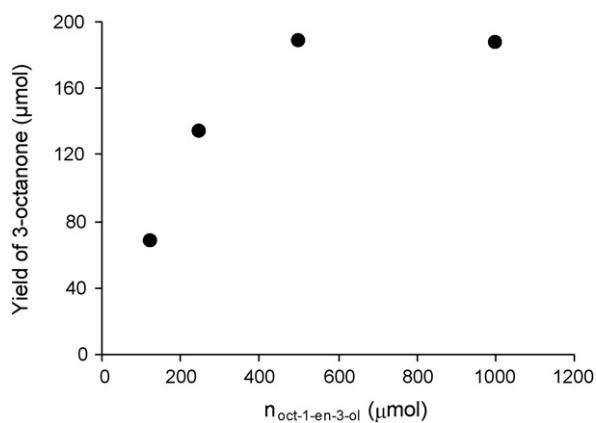


**Fig. 1.** Isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **1** as a function of time. Conditions: 12 mg catalyst (0.014 mmol), 160  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL 0.1 M phosphate buffer, pH 4.75, 1.5 mL toluene, 80 °C.

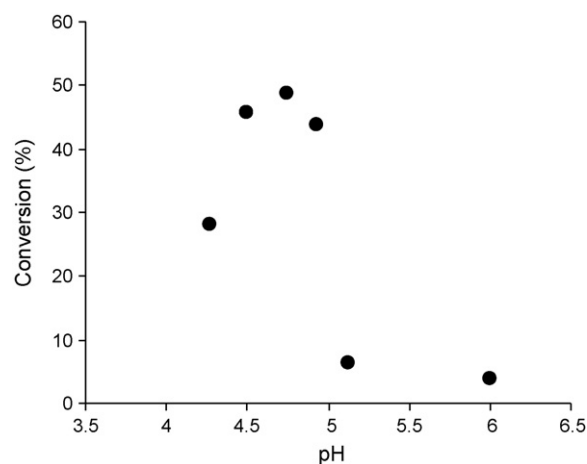
the process by extraction with chloroform followed by GC analysis. Other reactions were run in biphasic mixtures of the aqueous buffer and toluene; by sampling the organic phase we could conveniently follow these reactions. However, since in these cases where the substrate was applied in dilute toluene solutions in the biphasic reaction mixtures, the reactions proceeded less rapidly than without toluene in the organic phase.

The reaction shows no induction period and at low conversions the yield of 3-octanone is a linear function of time (Fig. 1). Increasing the amount of the substrate in the organic phase results in lowering of the overall conversion, nevertheless the yield of 3-octanone produced in 2 h reactions varies according to a saturation curve upon the increase of substrate concentration (Fig. 2). The reaction rate (2 h conversions) shows a linear dependence on the catalyst concentration (see Supplementary Material). The effect of temperature on the conversion in the 40–80 °C range is surprisingly linear (see Supplementary Material) what may be the result of the different temperature sensitivity of the various chemical and physical processes (including e.g. mass transfer between phases) and of that of the isomerization reaction itself. It is emphasized that these measurements were done with 0.1 M phosphate buffer of pH 4.75 as the aqueous phase.

A striking feature of the reaction is that its rate shows a pronounced maximum as a function of the pH of the aqueous phase (Fig. 3). Under the conditions of Fig. 3, maximum conversion (50%) was observed at pH 4.75, and both in more acidic and more basic solutions the catalytic activity of **1** dropped sharply. Therefore in



**Fig. 2.** Isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **1** as a function of amount of substrate. Conditions: 12 mg catalyst (0.014 mmol), 3 mL 0.1 M phosphate buffer, pH 4.75, 2 h reaction time, 80 °C.



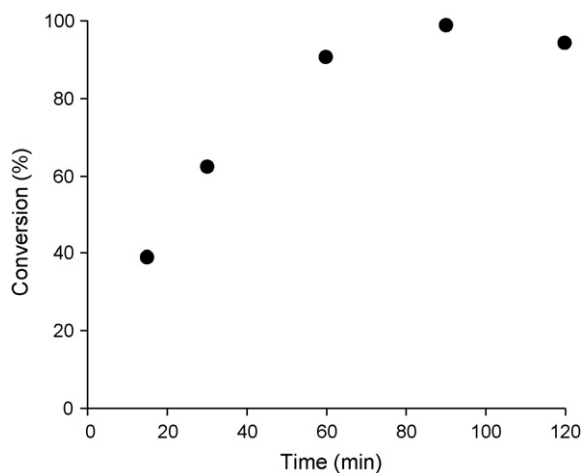
**Fig. 3.** Isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **1** as a function of pH. Conditions: 12 mg catalyst (0.014 mmol), 160  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL 0.1 M phosphate buffer, 2 h reaction time, 80 °C.

most of the further studies the pH of the reaction mixture was adjusted to 4.75.

These observations are consistent with an  $\eta^3$ -oxo-allyl mechanism of the isomerization of enols to ketones [17]. According to this mechanism the substrate enol coordinates as a bidentate enolate with a concomitant *deprotonation*, while the isomerized product is liberated by *protonation* of the  $\eta^3$ -oxo-allyl intermediate. In principle, the balance of these two processes may lead to a maximum in the reaction rate at a particular pH.

In addition to the direct role of proton in the reaction mechanism of a catalytic transformation, the reaction rate can also be influenced by the pH through its effect on the composition or structure of the catalyst. In the 2.8–11.0 range, pH-potentiometric titration of **1** did not reveal a proton consuming or releasing process involving the complex. (This also means that the coordinated mPTA ligand is not protonated at pH  $\geq$  2.8 so this process cannot be involved in the pH dependence of the rate of catalytic redox isomerization of oct-1-en-3-ol.) UV-vis spectrophotometric and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR measurements indicated reversible reactions of **1** in strongly basic solutions (between pH 11 and 13); unfortunately these were not definitive with respect to the composition of the new species. Besides, the changes in such strongly alkaline solutions do not have relevance for the explanation of the rate changes around pH 5.

It is known from our previous studies [37,38] that the chloride ligand in  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) is replaced by hydroxide in strongly alkaline aqueous solutions yielding  $[\text{RuCp}(\text{OH}-\kappa\text{O})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  (**2**). However, dissociation of chloride was not observed in water at room temperature, and the corresponding aqua-complex  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}]$  (**3**) could be prepared only via chloride abstraction by AgOTf (OTf:  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ). Complex **3** is stable in aqueous solutions and can be deprotonated by NaOH to yield **2**. In contrast to **1**, the closely related complex  $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$  is extensively dissociated ( $K_{\text{eq}} = 6.18 \times 10^{-4}$ ) to yield  $[\text{RuCp}(\text{PTA})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  in aqueous solutions already at room temperature [41]. The less closer analog  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$  (*p*-cymene: 4-isopropyltoluene) readily loses both of its  $\text{Cl}^-$  ligands upon dissolution in water at 25 °C [42]. The lack of chloride dissociation from **1** at room temperature may be the consequence of the fact that the resulting species **3** is a tripositive ion. Nevertheless we reasoned that at the reaction temperature of oct-1-en-3-ol isomerization (80 °C), complex **3** may be present in the reaction mixture in substantial quantities and therefore we studied the redox isomerization of oct-1-en-3-ol with **3**, too, as catalyst. Furthermore,



**Fig. 4.** Isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **3** as a function of time. Conditions: 5.2 mg catalyst (0.005 mmol), 80  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL water, 80  $^{\circ}$ C.

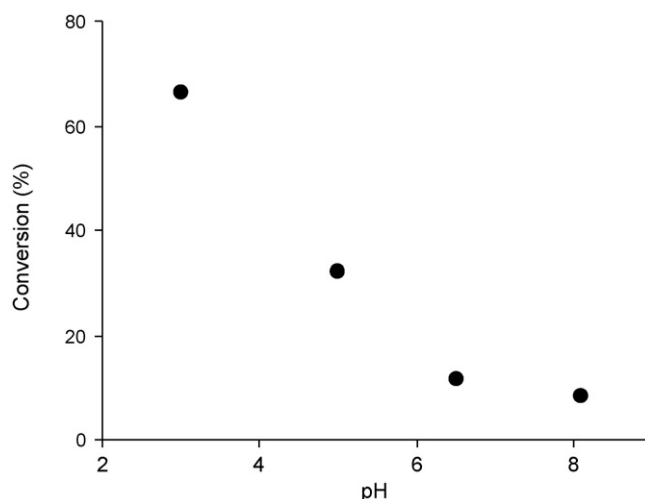
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of **1** and **3** were recorded as a function of temperature both in the absence and in the presence of phosphate.

The compound 3-octanone was efficiently obtained in a biphasic mixture of water and neat oct-1-en-3-ol catalyzed by **3** (Fig. 4). In fact, the reactions catalyzed by **3** in water were much faster than with **1** in phosphate buffer as catalyst. At 80  $^{\circ}$ C, the initial TOF (calculated from conversions at 15 min) was as high as 162  $\text{h}^{-1}$ , and TOF-s calculated from conversions belonging to 1 h reaction times were in the range of 85–100  $\text{h}^{-1}$  in the case of higher substrate amounts (in the range of [catalyst]/[substrate] ratio 100–320).

Under the same conditions, hept-1-en-3-ol and pent-1-en-3-ol were similarly converted to the corresponding ketones with high efficiency (TOFs at 1 h: 99 and 89  $\text{h}^{-1}$ , respectively; Table S1 in Supplementary Material). Large substrate loadings were also possible with **3** albeit requiring longer reaction times for high conversion; with a substrate/catalyst ratio of 1000, 93% conversion was reached in 20 h (Table S2 in Supplementary Material). It is interesting to note that **3** could be used in the presence of air, as well, with no apparent drop in catalytic activity. This is an important practical aspect, however, it was not investigated in detail.

Similar to the case of **1**, the rate was found to be a linear function of temperature in the range of 50–80  $^{\circ}$ C (see Supplementary Material). However, the reaction rate decreased monotonously upon raising the pH from 3.0 to 8.2 by using Na-phosphate solutions to set the desired pH (Fig. 5) which contrasts the findings with **1** as shown earlier in Fig. 3. The presence of phosphate had a detrimental effect on the reaction rate: under comparable conditions (pH 6.5), instead of 90% conversion obtained using water as solvent only 12% conversion to 3-octanone was determined using the same catalyst, **3**, but in phosphate buffer.

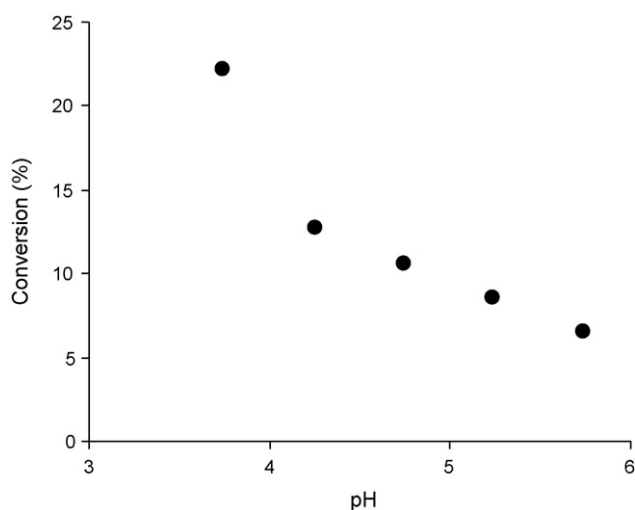
The finding that **3** is a much better catalyst than **1** for the redox isomerization of oct-1-en-3-ol is in agreement with the generally assumed need for a free coordination site to allow the interaction between the substrate and catalyst. In the case of **3**, an *O*-coordinated ligand ( $\text{H}_2\text{O}$ ) has to be replaced by the  $\kappa\text{O}$ -substrate (assuming an  $\eta^3$ -oxo-allyl mechanism) and this step may take place with a low activation barrier. In addition, the observations strongly refer to an interaction of the catalyst with component(s) of the phosphate buffer. Therefore, we determined the effect of the pH on the rate of oct-1-en-3-ol isomerizations with catalyst **1** using citrate buffer instead of phosphate. In the pH range 3.7–5.7, where a sharp maximum of the rate was observed with phosphate, the use of citrate buffer as the aqueous phase led to monotonously decreasing conversions of low values (5–25%, Fig. 6). Although a specific



**Fig. 5.** Isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **3** in phosphate buffer as a function of pH. Conditions: 5.2 mg catalyst (0.005 mmol), 80  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (0.5 mmol), 1.74 mL 0.1 M phosphate buffer, 1 h reaction time, 80  $^{\circ}$ C.

interaction of citrate and **1** cannot be excluded, this finding allows the conclusion that it is the interaction of **1** and phosphate what is manifested in the maximum curve dependence of the conversions on pH in the range of 4.0–6.0.

Dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  at 25  $^{\circ}$ C, **1** displayed a single sharp  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR signal at  $-10.77$  ppm. However, increasing the temperature to 80  $^{\circ}$ C led to the shift of this resonance to  $-10.33$  ppm, and to the appearance of several other weak signals of which the ones at  $-9.93$  and  $-9.62$  ppm were clearly discernible. When the solution was cooled back to 25  $^{\circ}$ C, all changes reverted and only the singlet at  $-10.77$  ppm was observed indicating a complete reversibility of the process. These changes can be attributed to chloride dissociation from **1**, since in the presence of chloride the original singlet resonance at  $-10.77$  ppm remained unchanged. When sufficient amounts of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  were added to set the pH at 5.0, a strong singlet was seen at room temperature at  $-10.77$  ppm (referring to **1** still being the major species, present in approximately 65% at this temperature), accompanied by weak singlets at  $-10.61$  ppm (sharp) and at  $-9.74$  ppm (broad). Most strikingly, upon heating the solution to 80  $^{\circ}$ C, only a sharp singlet was observed at  $-10.58$  ppm with no additional weak signals.



**Fig. 6.** Isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **1** in citrate buffer as a function of pH. Conditions: 12 mg catalyst (0.014 mmol), 160  $\mu$ L oct-1-en-3-ol (1 mmol), 3 mL 0.1 M citrate buffer, 2 h reaction time, 80  $^{\circ}$ C.

According to these data, the molecular state of the Ru(II)-complex in phosphate buffer is clearly different from that in water both at 25 and 80 °C.

Similar to **1**, **3** was also found to be stable in aqueous solutions both at room temperature and at 80 °C (see Section 2). On the addition of phosphate buffer (pH 4.75), the singlet at –10.61 ppm ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR) observed at room temperature for **3** was shifted to –10.58 ppm, and weak singlets at 8.64 ppm, –5.32 ppm, and –8.95 ppm were also displayed. These signals showed small and reversible shifts upon heating the sample to 80 °C and then cooling it back to room temperature (see Section 2 and Supplementary Material).

The interaction of phosphate buffer with the analogous  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$  has been noted by Dyson et al. The UV–vis spectrum of this compound was essentially the same in water and in phosphate buffer of pH 2 (showing the presence of  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTA})]^+$ ), while at pH 7 it was different and coincided with that recorded at pH 12; that was considered as “indicating that the phosphate interacts with the complex” [36,42].

In aqueous solutions the  $\text{p}K_{\text{a}}$  values of phosphoric acid are 2.14, 7.20, and 12.34 [43,44], therefore in the pH range of 4.5–5.00, where the maximum rate of isomerization is observed,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  is the dominant species with a mole fraction >99%. However, the mole fraction of  $\text{HPO}_4^{2-}$  increases exponentially above pH 5. Its concentration in 0.1 M phosphate buffer solutions at pH 6.00 reaches 5.93 mM which is in the range of the usual catalyst concentrations (2.7–4.7 mM) in this study. Strong interaction of the dinegative  $\text{HPO}_4^{2-}$  with the di- or tripositive ions of **1** or **3** may lead to poisoning of the catalyst.

The interaction of **1** or **3** with  $\text{HPO}_4^{2-}$  can explain the sharp drop of catalytic activity between pH 5 and 7. Note that albeit the concentration of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  is rapidly decreasing in this pH range, its actual concentration in the 0.1 M phosphate buffer (61.3 mM at pH 7.00) is still much higher than that of the catalyst. Consequently, if there was any interaction between the catalyst and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (it should be beneficial, anyway, since the rate maximum is observed at a pH where the concentration of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  is at its maximum) it would probably not contribute to the overall change in the rate of isomerization. Deprotonation of  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})]^{3+}$  requires addition of NaOH [37] so it is unlikely to proceed in such mildly acidic or neutral solutions and therefore it is unlikely to contribute to the changes in the reaction rate.

There are not many catalysts of redox isomerization in aqueous systems that can be compared to **1**. The complex  $\text{Na}_2[\text{RuClCp}(\text{mtpms})_2]$  [45] is an analogous water-soluble half-sandwich complex of ruthenium. This compound showed excellent catalytic activity (up to  $\text{TOF} = 2200 \text{ h}^{-1}$ ) in the isomerization of oct-1-en-3-ol at 80 °C using 0.1 M phosphate buffer [27]. However, in acidic solutions, the reaction rate was only slightly effected by changes in the pH: the catalytic activity (TOF) of this catalyst diminished only slightly from  $2200 \text{ h}^{-1}$  (pH 2.2) to  $2000 \text{ h}^{-1}$  (pH 5.0) and only in more basic solutions could be a sharp drop of the catalytic activity observed ( $\text{TOF} 690 \text{ h}^{-1}$  at pH 7.0).

Na-phosphate buffers are widely used as solvents in aqueous organometallic catalysis [1–4], however, so far no specific salt effect of phosphate on the catalytic activity or selectivity has been described in the literature. Conversely, in bioinorganic/bioorganometallic chemistry interactions of phosphate buffer with aquated Cisplatin [46] and  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$  [36,40] were clearly recognized, although the structures of the several resulting phosphate-containing species could not be fully determined. Our results unambiguously show that the species present in varying concentrations in phosphate buffers at various pH may interact with the catalytically active metal complexes and can strongly influence the catalytic properties of the latter.

## 4. Conclusion

Both  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  (**1**) and  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2-\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$  (**3**) actively catalyzed the redox isomerization of alk-1-en-3-ols to the corresponding ketones in aqueous solutions or in aqueous-organic biphasic systems at 80 °C with **3** being considerably more active than **1**. The catalytic activity of **1** dissolved in phosphate buffer showed a pronounced maximum at around pH 4.75. In contrast, the catalytic activity of **3** at this pH was largely diminished by phosphate buffer (compared to water as solvent) and decreased further monotonously with increasing pH. Based on kinetic and NMR measurements, it is concluded that components of phosphate buffer (first of all  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) strongly interact with the dipositive and tripositive complex ions of **1** and **3**. Similar interactions were already noticed in bioinorganic/bioorganometallic chemistry, however, those are reported here for the first time for aqueous organometallic catalysis. The findings stress that although the use of buffers is essential in aqueous organometallic catalysis, and Na-phosphate buffers have been used frequently, their innocence cannot be taken for granted with all catalysts and must be scrutinized in all mechanistic investigations.

## Acknowledgement

Funding provided by Junta de Andalucía through PAI (research teams FQM-317) and Excellence Projects FQM-03092, MCYT (Spain) by project CTQ2006-06552/BQU and the COST Action CM0802 (WG2, WG3, WG4), the Hungarian-Spanish Intergovernmental Collaboration in Science and Technology (TÉT E-10/2005; HH2005-0001) and the Hungarian National Research and Technology Office - National Research Fund (NKTH-OTKA K 68482 and OTKA IN 78040). We acknowledge Dr. José Elías of Analytical Department of ULL for the gas chromatographic measurements facilities. Beatriz González thanks the Gobierno Autónomo de Canarias for a predoctoral fellowship, and Éva Papp is grateful to the Hungarian Ministry of Education for a Békesy György postdoctoral scholarship.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molcata.2010.05.003.

## References

- [1] F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, 2001.
- [2] B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] D.J. Adams, P.J. Dyson, S.J. Tavener, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, Wiley, Chichester, 2004.
- [4] C.J. Li, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3095–3165.
- [5] S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, A.A. Williams, *J. Chem. Soc.* (1958) 276–288.
- [6] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A.Cs. Bényei, T. Decuir, D.J. Darensbourg, *Inorg. Synth.* 32 (1998) 1–8.
- [7] E. Kuntz, *CHEMTECH* 17 (1987) 570–575.
- [8] W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Inorg. Synth.* 32 (1998) 8–25.
- [9] D.J. Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J.H. Reibenspies, *Organometallics* 11 (1992) 1990–1993.
- [10] A.D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 955–993.
- [11] B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (Eds.), *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [12] F. Joó, Á. Kathó, in: J.G. de Vries, C.J. Elsevier (Eds.), *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pp. 1327–1359.
- [13] K.H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* 109 (2009) 643–710.
- [14] M. Ito, S. Kitahara, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6172–6173.
- [15] R.C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent, *J. Organomet. Chem.* 650 (2002) 1–24.
- [16] R. Uma, C. Crévisy, R. Grée, *Chem. Rev.* 103 (2003) 27–52.
- [17] V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno, *Synlett* (2008) 1105–1124.
- [18] A. Zoran, Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 255–260.

- [19] B.M. Trost, R.J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2027–2036.
- [20] J.-E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 5459–5462.
- [21] P. Crochet, M.A. Fernández-Zúmel, J. Gimeno, M. Scheele, *Organometallics* 25 (2006) 4846–4849.
- [22] B. Martín-Matute, K. Bogár, M. Edin, F.B. Kaynak, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 5832–5842.
- [23] C. Slugovc, E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* 18 (1999) 4230–4233.
- [24] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, N. Nebra, *Chem. Commun.* (2007) 2536–2538.
- [25] V. Cadierno, S.E. García-Garrido, J. Gimeno, *Chem. Commun.* (2004) 232–233.
- [26] V. Cadierno, S.E. García-Garrido, J. Gimeno, A. Varela-Álvarez, J.A. Sordo, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1360–1370.
- [27] T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 468–474.
- [28] V. Cadierno, P. Crochet, J. Francos, S.E. García-Garrido, J. Gimeno, N. Nebra, *Green Chem.* 11 (2009) 1992–2000.
- [29] B. Lastra-Barreira, J. Díez, P. Crochet, *Green Chem.* 11 (2009) 1681–1686.
- [30] P. Csabai, F. Joó, *Organometallics* 23 (2004) 5640–5643.
- [31] M. Fekete, F. Joó, *Catal. Commun.* 7 (2006) 783–786.
- [32] S.S. Bosquain, A. Dorcier, P.J. Dyson, M. Erlandsson, L. Gonsalvi, G. Laurency, M. Peruzzini, *Appl. Organomet. Chem.* 21 (2007) 947–951.
- [33] P. Smoleński, F.P. Pruchnik, Z. Ciunik, T. Lis, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3318–3322.
- [34] D.J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J.H. Reibenspies, D.J. Daigle, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 200–208.
- [35] C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, S.L. Heath, *Chem. Commun.* (2001) 1396–1397.
- [36] C. Scolaro, A. Bergamo, L. Brescacin, R. Delfino, M. Cocchietto, G. Laurency, T.J. Geldbach, G. Sava, J. Paul, Dyson, *J. Med. Chem.* 48 (2005) 4161–4171.
- [37] B. González, P. Lorenzo-Luis, P. Gili, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2029–2036.
- [38] E.M. Peña-Méndez, B. Gonzalez, P. Lorenzo, A. Romerosa, J. Havel, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 3831–3836.
- [39] D.J. Daigle, *Inorg. Synth* 32 (1998) 40–45.
- [40] A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cárdenas, F. García-Maroto, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1289–1298.
- [41] C.A. Mebi, R.P. Nair, B.J. Frost, *Organometallics* 26 (2007) 429–438.
- [42] C. Scolaro, C.G. Hartinger, C.S. Allardyce, B.K. Keppler, P.J. Dyson, *J. Inorg. Biochem.* 102 (2008) 1743–1748.
- [43] K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, *Pure Appl. Chem.* 77 (2005) 739–800.
- [44] R.N. Goldberg, N. Kishore, R.M. Lennen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 232–371.
- [45] A. Romerosa, M. Saoud, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cárdenas, F. García-Maroto, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 2803–2812.
- [46] M.S. Davies, S.J. Berners-Price, T.W. Hambley, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5603–5613.

**A. V. I. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPLEJO****[RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7)**

data\_l255\_5

```
_audit_creation_method      SHELXL-97
_chemical_name_systematic;

_chemical_name_common       ?
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety    ?
_chemical_formula_sum       'C21 H35 Cl F6 N6 O6 P2 Ru S2'
_chemical_formula_weight    844.13

loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_description
  _atom_type_scatter_dispersion_real
  _atom_type_scatter_dispersion_imag
  _atom_type_scatter_source
  'C' 'C' 0.0033 0.0016
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'H' 'H' 0.0000 0.0000
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'N' 'N' 0.0061 0.0033
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'O' 'O' 0.0106 0.0060
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'F' 'F' 0.0171 0.0103
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'P' 'P' 0.1023 0.0942
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'S' 'S' 0.1246 0.1234
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'Cl' 'Cl' 0.1484 0.1585
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'Ru' 'Ru' -1.2594 0.8363
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting      Monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M  P2(1)/c

loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y+1/2, -z+1/2'
  '-x, -y, -z'
  'x, -y-1/2, z-1/2'

_cell_length_a              6.5110(2)
_cell_length_b              20.3062(7)
_cell_length_c              23.2101(8)
```

_cell_angle_alpha	90.00
_cell_angle_beta	90.4800(10)
_cell_angle_gamma	90.00
_cell_volume	3068.58(18)
_cell_formula_units_Z	4
_cell_measurement_temperature	273(2)
_cell_measurement_reflns_used	4251
_cell_measurement_theta_min	6.258
_cell_measurement_theta_max	49.583
_exptl_crystal_description	prismatic
_exptl_crystal_colour	yellow
_exptl_crystal_size_max	?
_exptl_crystal_size_mid	?
_exptl_crystal_size_min	?
_exptl_crystal_density_meas	?
_exptl_crystal_density_diffn	1.827
_exptl_crystal_density_method	'not measured'
_exptl_crystal_F_000	1712
_exptl_absorpt_coefficient_mu	0.924
_exptl_absorpt_correction_type	none
_exptl_absorpt_correction_T_min	?
_exptl_absorpt_correction_T_max	?
_exptl_absorpt_process_details	?
_exptl_special_details	
_diffn_ambient_temperature	273(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK\alpha
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'CCD area detector'
_diffn_measurement_method	'phi and omega scans'
_diffn_detector_area_resol_mean	?
_diffn_standards_number	?
_diffn_standards_interval_count	?
_diffn_standards_interval_time	?
_diffn_standards_decay_%	?
_diffn_reflns_number	16431
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0360
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0351
_diffn_reflns_limit_h_min	-7
_diffn_reflns_limit_h_max	7
_diffn_reflns_limit_k_min	-19
_diffn_reflns_limit_k_max	24
_diffn_reflns_limit_l_min	-27
_diffn_reflns_limit_l_max	27
_diffn_reflns_theta_min	1.33
_diffn_reflns_theta_max	25.04
_reflns_number_total	5408
_reflns_number_gt	4797
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

```

_computing_data_collection      'Bruker APEX'
_computing_cell_refinement     'Bruker APEX'
_computing_data_reduction     'Bruker SHELXTL'
_computing_structure_solution  'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics  'Bruker SHELXTL'
_computing_publication_material 'Bruker SHELXTL'
_refine_special_details;;

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger:

```

_refine_ls_structure_factor_coef  Fsqd
_refine_ls_matrix_type           full
_refine_ls_weighting_scheme      calc
_refine_ls_weighting_details     'calc w=1/[\s^2*(Fo^2)+(0.0700P)^2+11.4777P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary     direct
_atom_sites_solution_secondary  difmap
_atom_sites_solution_hydrogens   geom
_refine_ls_hydrogen_treatment   mixed
_refine_ls_extinction_method     none
_refine_ls_extinction_coef      ?
_refine_ls_number_reflns        5408
_refine_ls_number_parameters     408
_refine_ls_number_restraints     0
_refine_ls_R_factor_all         0.0570
_refine_ls_R_factor_gt          0.0504
_refine_ls_wR_factor_ref        0.1439
_refine_ls_wR_factor_gt         0.1294
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  1.124
_refine_ls_restrained_S_all     1.124
_refine_ls_shift/su_max         0.000
_refine_ls_shift/su_mean        0.000

```

loop\_

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Ru1 Ru 0.59819(5) 0.245892(16) 0.336755(15) 0.01464(14) Uani 1 1 d . . .
Cl1 Cl 0.2519(2) 0.25854(6) 0.37237(7) 0.0365(4) Uani 1 1 d . . .
P1 P 0.65045(18) 0.34608(6) 0.37570(5) 0.0164(3) Uani 1 1 d . . .

```



P2 P 0.66107(18) 0.18274(6) 0.41511(5) 0.0163(3) Uani 1 1 d . . .  
N1 N 0.9109(7) 0.1039(2) 0.4828(2) 0.0314(10) Uani 1 1 d . . .  
N2 N 0.5640(6) 0.06329(18) 0.46503(16) 0.0186(8) Uani 1 1 d . . .  
N3 N 0.6190(8) 0.1543(2) 0.53267(17) 0.0309(10) Uani 1 1 d . . .  
N4 N 0.5914(13) 0.4429(2) 0.4568(2) 0.059(2) Uani 1 1 d . . .  
N5 N 0.5347(6) 0.47844(19) 0.35858(17) 0.0228(9) Uani 1 1 d . . .  
N6 N 0.8832(7) 0.4576(2) 0.3937(3) 0.0542(17) Uani 1 1 d . . .  
C1 C 0.9173(8) 0.1502(3) 0.4336(2) 0.0303(12) Uani 1 1 d . . .  
H1A H 0.9733 0.1278 0.4004 0.036 Uiso 1 1 calc R . .  
H1B H 1.0079 0.1866 0.4432 0.036 Uiso 1 1 calc R . .  
C2 C 0.5210(7) 0.1038(2) 0.4137(2) 0.0199(10) Uani 1 1 d . . .  
H2A H 0.3747 0.1126 0.4113 0.024 Uiso 1 1 calc R . .  
H2B H 0.5595 0.0794 0.3795 0.024 Uiso 1 1 calc R . .  
C3 C 0.5858(10) 0.2082(2) 0.4884(2) 0.0332(13) Uani 1 1 d . . .  
H3A H 0.6651 0.2466 0.4996 0.040 Uiso 1 1 calc R . .  
H3B H 0.4419 0.2206 0.4880 0.040 Uiso 1 1 calc R . .  
C4 C 0.7818(8) 0.0465(2) 0.4707(2) 0.0248(11) Uani 1 1 d . . .  
H4A H 0.7989 0.0147 0.5016 0.030 Uiso 1 1 calc R . .  
H4B H 0.8273 0.0259 0.4353 0.030 Uiso 1 1 calc R . .  
C5 C 0.4946(8) 0.0929(2) 0.5171(2) 0.0221(10) Uani 1 1 d . . .  
H5A H 0.5057 0.0612 0.5483 0.027 Uiso 1 1 calc R . .  
H5B H 0.3510 0.1048 0.5129 0.027 Uiso 1 1 calc R . .  
C6 C 0.8455(9) 0.1342(3) 0.5347(2) 0.0395(15) Uani 1 1 d . . .  
H6A H 0.9288 0.1730 0.5420 0.047 Uiso 1 1 calc R . .  
H6B H 0.8671 0.1039 0.5665 0.047 Uiso 1 1 calc R . .  
C7 C 0.5555(15) 0.1779(3) 0.5911(2) 0.067(3) Uani 1 1 d . . .  
H7A H 0.6341 0.2163 0.6014 0.100 Uiso 1 1 calc R . .  
H7B H 0.5799 0.1438 0.6190 0.100 Uiso 1 1 calc R . .  
H7C H 0.4121 0.1888 0.5904 0.100 Uiso 1 1 calc R . .  
C8 C 0.5676(17) 0.3713(3) 0.4480(3) 0.072(3) Uani 1 1 d . . .  
H8A H 0.4247 0.3593 0.4531 0.086 Uiso 1 1 calc R . .  
H8B H 0.6484 0.3479 0.4768 0.086 Uiso 1 1 calc R . .  
C9 C 0.5037(8) 0.4095(2) 0.3358(2) 0.0259(11) Uani 1 1 d . . .  
H9A H 0.5440 0.4084 0.2957 0.031 Uiso 1 1 calc R . .  
H9B H 0.3588 0.3988 0.3375 0.031 Uiso 1 1 calc R . .  
C10 C 0.8977(9) 0.3881(3) 0.3748(4) 0.056(2) Uani 1 1 d . . .  
H10A H 0.9930 0.3649 0.3999 0.067 Uiso 1 1 calc R . .  
H10B H 0.9521 0.3868 0.3361 0.067 Uiso 1 1 calc R . .  
C11 C 0.4689(10) 0.4825(3) 0.4208(3) 0.0404(15) Uani 1 1 d . . .  
H11A H 0.4776 0.5279 0.4336 0.048 Uiso 1 1 calc R . .  
H11B H 0.3268 0.4686 0.4237 0.048 Uiso 1 1 calc R . .  
C12 C 0.7606(8) 0.4970(3) 0.3562(2) 0.0313(12) Uani 1 1 d . . .  
H12A H 0.8089 0.4919 0.3170 0.038 Uiso 1 1 calc R . .  
H12B H 0.7763 0.5430 0.3668 0.038 Uiso 1 1 calc R . .  
C13 C 0.8027(17) 0.4629(3) 0.4530(3) 0.082(4) Uani 1 1 d . . .  
H13A H 0.8853 0.4357 0.4786 0.098 Uiso 1 1 calc R . .  
H13B H 0.8151 0.5082 0.4659 0.098 Uiso 1 1 calc R . .  
C14 C 0.4173(13) 0.5269(3) 0.3229(4) 0.067(3) Uani 1 1 d . . .  
H14A H 0.4560 0.5225 0.2833 0.101 Uiso 1 1 calc R . .  
H14B H 0.4474 0.5707 0.3359 0.101 Uiso 1 1 calc R . .  
H14C H 0.2728 0.5185 0.3265 0.101 Uiso 1 1 calc R . .  
C21 C 0.4959(9) 0.2437(3) 0.2447(2) 0.073(3) Uani 1 1 d G . .  
H21 H 0.3730 0.2614 0.2311 0.087 Uiso 1 1 calc R . .  
C22 C 0.6853(12) 0.2779(2) 0.2504(2) 0.075(3) Uani 1 1 d G . .  
H22 H 0.7082 0.3218 0.2411 0.090 Uiso 1 1 calc R . .  
C23 C 0.8337(7) 0.2331(3) 0.2726(2) 0.087(4) Uani 1 1 d G . .  
H23 H 0.9707 0.2427 0.2806 0.104 Uiso 1 1 calc R . .

C24 C 0.7360(9) 0.1714(2) 0.28072(19) 0.060(2) Uani 1 1 d G . .  
 H24 H 0.7978 0.1333 0.2948 0.072 Uiso 1 1 calc R . .  
 C25 C 0.5272(8) 0.1779(3) 0.2634(2) 0.074(3) Uani 1 1 d G . .  
 H25 H 0.4284 0.1448 0.2643 0.088 Uiso 1 1 calc R . .  
 S1T S -0.1329(2) 0.48220(7) 0.18248(5) 0.0307(3) Uani 1 1 d . . .  
 S2T S 0.1268(3) 0.32327(9) 0.56039(9) 0.0612(6) Uani 1 1 d . . .  
 F1T F 0.117(2) 0.4217(9) 0.2469(6) 0.042(4) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F2T F 0.165(2) 0.4308(7) 0.2394(5) 0.027(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F3T F 0.1703(17) 0.4036(6) 0.2347(4) 0.025(2) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F4T F 0.0766(13) 0.3750(4) 0.1582(3) 0.044(2) Uiso 0.50 1 d P . .  
 F5T F 0.1349(13) 0.3941(4) 0.1522(4) 0.046(2) Uiso 0.50 1 d P . .  
 F6T F 0.264(3) 0.4550(9) 0.1563(8) 0.072(6) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F7T F 0.2686(18) 0.4746(8) 0.1682(6) 0.028(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F8T F 0.249(2) 0.4945(7) 0.1817(6) 0.054(5) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F9T F 0.1710(15) 0.3287(5) 0.6612(4) 0.030(2) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F10T F 0.106(2) 0.3530(7) 0.6752(6) 0.033(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F11T F 0.058(2) 0.3646(7) 0.6754(6) 0.042(4) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F12T F -0.1797(17) 0.3202(6) 0.6322(5) 0.032(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F13T F -0.161(2) 0.2977(8) 0.6363(5) 0.037(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F14T F -0.0965(19) 0.2735(6) 0.6411(5) 0.041(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 F15T F 0.0874(10) 0.2567(3) 0.6587(3) 0.0337(15) Uiso 0.50 1 d P . .  
 F16T F -0.0963(12) 0.3837(4) 0.6284(3) 0.057(2) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O1T O -0.153(2) 0.5345(7) 0.2208(6) 0.033(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 O2T O -0.094(3) 0.5479(8) 0.2121(6) 0.031(4) Uiso 0.33 1 d P . .  
 O3T O -0.046(3) 0.5314(8) 0.2215(7) 0.043(4) Uiso 0.33 1 d P . .  
 O4T O -0.2779(15) 0.4282(5) 0.1988(4) 0.035(3) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O5T O -0.2709(15) 0.4434(5) 0.2124(4) 0.035(3) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O6T O -0.1551(6) 0.49521(19) 0.12234(16) 0.0340(9) Uiso 1 1 d . . .  
 O7T O 0.3623(11) 0.3388(4) 0.5831(3) 0.0297(16) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O10T O -0.0812(12) 0.3152(4) 0.5175(3) 0.0377(18) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O8T O 0.2300(13) 0.3717(4) 0.5424(3) 0.0399(19) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O9T O 0.0478(12) 0.3892(4) 0.5492(3) 0.0359(18) Uiso 0.50 1 d P . .  
 O11T O 0.090(2) 0.2729(7) 0.5338(6) 0.021(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 O12T O 0.145(4) 0.2637(12) 0.5420(11) 0.064(8) Uiso 0.33 1 d P . .  
 O13T O 0.207(2) 0.2517(6) 0.5550(5) 0.021(3) Uiso 0.33 1 d P . .  
 C1T C 0.1072(9) 0.4383(4) 0.1867(2) 0.0440(16) Uani 1 1 d . . .  
 C2T C 0.0221(10) 0.3200(3) 0.6320(3) 0.0482(17) Uani 1 1 d . . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_11  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_22  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_33  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_23  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_13  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_12  
 Ru1 0.0188(2) 0.0128(2) 0.0123(2) -0.00029(12) 0.00072(15) -0.00106(13)  
 Cl1 0.0204(6) 0.0287(7) 0.0605(9) 0.0165(6) 0.0126(6) 0.0022(5)  
 P1 0.0228(6) 0.0133(6) 0.0130(5) 0.0001(4) 0.0001(4) -0.0003(4)  
 P2 0.0199(6) 0.0134(6) 0.0155(6) 0.0018(4) 0.0011(4) -0.0018(4)  
 N1 0.024(2) 0.035(3) 0.036(3) 0.020(2) -0.0069(18) -0.0095(19)  
 N2 0.023(2) 0.0139(19) 0.0192(19) 0.0018(15) -0.0005(15) -0.0037(15)  
 N3 0.061(3) 0.018(2) 0.014(2) 0.0021(16) 0.0016(19) -0.007(2)  
 N4 0.149(7) 0.014(2) 0.015(2) -0.0045(19) 0.007(3) -0.004(3)  
 N5 0.027(2) 0.015(2) 0.026(2) -0.0021(16) -0.0065(17) 0.0010(17)  
 N6 0.020(2) 0.022(3) 0.120(6) -0.023(3) -0.026(3) 0.0024(19)  
 C1 0.020(3) 0.036(3) 0.035(3) 0.020(2) -0.003(2) -0.006(2)

C2 0.021(2) 0.017(2) 0.022(2) 0.0020(18) -0.0030(18) -0.0034(18)  
C3 0.071(4) 0.012(2) 0.016(2) 0.0037(19) 0.007(2) -0.004(2)  
C4 0.026(3) 0.021(2) 0.027(3) 0.008(2) 0.002(2) 0.003(2)  
C5 0.027(3) 0.017(2) 0.023(2) 0.0032(19) 0.0051(19) -0.0027(19)  
C6 0.052(4) 0.037(3) 0.030(3) 0.016(2) -0.023(3) -0.028(3)  
C7 0.162(8) 0.023(3) 0.016(3) -0.002(2) 0.017(4) -0.009(4)  
C8 0.183(9) 0.014(3) 0.019(3) -0.001(2) 0.029(4) -0.002(4)  
C9 0.029(3) 0.017(2) 0.032(3) -0.004(2) -0.010(2) 0.000(2)  
C10 0.018(3) 0.023(3) 0.126(7) -0.025(4) -0.018(3) 0.001(2)  
C11 0.055(4) 0.020(3) 0.047(4) -0.009(2) 0.034(3) -0.005(3)  
C12 0.035(3) 0.019(3) 0.041(3) -0.005(2) 0.017(2) -0.011(2)  
C13 0.161(9) 0.019(3) 0.064(5) -0.023(3) -0.085(6) 0.028(4)  
C14 0.099(6) 0.019(3) 0.083(5) -0.011(3) -0.060(5) 0.017(3)  
C21 0.090(7) 0.108(8) 0.020(3) -0.016(4) -0.014(4) 0.033(6)  
C22 0.176(10) 0.019(3) 0.032(4) 0.001(3) 0.062(5) 0.006(4)  
C23 0.027(4) 0.198(11) 0.035(4) -0.066(6) 0.024(3) -0.032(5)  
C24 0.112(7) 0.047(4) 0.021(3) 0.012(3) 0.034(4) 0.050(4)  
C25 0.065(5) 0.096(7) 0.060(5) -0.060(5) 0.013(4) -0.018(5)  
S1T 0.0439(8) 0.0297(7) 0.0186(6) -0.0020(5) 0.0071(5) -0.0045(6)  
S2T 0.0613(11) 0.0494(11) 0.0738(12) 0.0439(10) 0.0472(10) 0.0297(9)  
C1T 0.033(3) 0.079(5) 0.021(3) 0.017(3) -0.007(2) -0.012(3)  
C2T 0.039(4) 0.044(4) 0.062(4) -0.028(3) 0.022(3) -0.017(3)

\_geom\_special\_details::

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_bond\_distance  
\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_bond\_publ\_flag

Ru1 C23 2.161(4) . ?	S2T O8T 1.264(8) . ?
Ru1 C22 2.187(4) . ?	S2T O12T 1.29(2) . ?
Ru1 C24 2.192(4) . ?	S2T O9T 1.456(8) . ?
Ru1 C21 2.233(5) . ?	S2T O13T 1.549(12) . ?
Ru1 C25 2.237(4) . ?	S2T O7T 1.647(8) . ?
Ru1 P1 2.2509(12) . ?	S2T O10T 1.682(8) . ?
Ru1 P2 2.2599(12) . ?	S2T C2T 1.802(7) . ?
Ru1 Cl1 2.4213(13) . ?	F1T F3T 0.577(17) . ?
P1 C10 1.822(6) . ?	F1T C1T 1.437(15) . ?
P1 C8 1.840(6) . ?	F2T F3T 0.563(14) . ?
P1 C9 1.848(5) . ?	F2T C1T 1.286(13) . ?
P2 C1 1.842(5) . ?	F3T C1T 1.377(11) . ?
P2 C2 1.844(5) . ?	F4T F5T 0.561(10) . ?
P2 C3 1.849(5) . ?	F4T C1T 1.460(11) . ?
N1 C6 1.423(8) . ?	F5T C1T 1.218(10) . ?
N1 C4 1.463(7) . ?	F5T F6T 1.50(2) . ?
N1 C1 1.479(6) . ?	F6T F8T 1.00(2) . ?
N2 C5 1.428(6) . ?	F6T C1T 1.291(18) . ?
N2 C4 1.464(6) . ?	F7T F8T 0.529(18) . ?
N2 C2 1.473(6) . ?	F7T C1T 1.356(14) . ?
N3 C7 1.501(7) . ?	F8T C1T 1.473(15) . ?
N3 C3 1.515(6) . ?	F9T F10T 0.729(14) . ?
N3 C5 1.528(6) . ?	F9T F11T 1.090(18) . ?
N3 C6 1.530(8) . ?	F9T C2T 1.192(11) . ?
N4 C11 1.405(9) . ?	F9T F15T 1.561(11) . ?
N4 C13 1.438(12) . ?	F10T C2T 1.321(15) . ?
N4 C8 1.475(7) . ?	F11T C2T 1.373(15) . ?
N5 C14 1.492(7) . ?	F11T F16T 1.525(16) . ?
N5 C9 1.509(6) . ?	F12T F14T 1.111(18) . ?
N5 C11 1.512(7) . ?	F12T C2T 1.314(13) . ?
N5 C12 1.520(7) . ?	F12T F16T 1.402(14) . ?
N6 C12 1.423(8) . ?	F13T F14T 0.654(16) . ?
N6 C10 1.480(7) . ?	F13T C2T 1.278(14) . ?
N6 C13 1.481(11) . ?	F14T C2T 1.238(13) . ?
C21 C22 1.4200 . ?	F14T F15T 1.307(14) . ?
C21 C25 1.4200 . ?	F15T C2T 1.487(10) . ?
C22 C23 1.4200 . ?	F16T C2T 1.508(11) . ?
C23 C24 1.4200 . ?	O1T O2T 0.518(18) . ?
C24 C25 1.4200 . ?	O1T O3T 0.700(19) . ?
S1T O5T 1.386(10) . ?	O2T O3T 0.50(2) . ?
S1T O1T 1.392(13) . ?	O7T O8T 1.437(11) . ?
S1T O6T 1.427(4) . ?	O10T O11T 1.455(17) . ?
S1T O3T 1.458(15) . ?	O8T O9T 1.249(11) . ?
S1T O4T 1.497(10) . ?	O11T O13T 1.00(2) . ?
S1T O2T 1.522(15) . ?	O12T O13T 0.56(3) . ?
S1T C1T 1.801(7) . ?	
S2T O11T 1.218(13) . ?	

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
 \_geom\_angle  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
 \_geom\_angle\_publ\_flag

C23 Ru1 C22 38.12(6) . . ?	C7 N3 C3 110.0(4) . . ?	O5T S1T O6T 122.3(5) . . ?
C23 Ru1 C24 38.07(6) . . ?	C7 N3 C5 108.9(4) . . ?	O1T S1T O6T 118.3(7) . . ?
C22 Ru1 C24 63.29(7) . . ?	C3 N3 C5 110.9(4) . . ?	O5T S1T O3T 109.1(8) . . ?
C23 Ru1 C21 63.02(8) . . ?	C7 N3 C6 109.2(5) . . ?	O1T S1T O3T 28.3(8) . . ?
C22 Ru1 C21 37.46(7) . . ?	C3 N3 C6 110.2(4) . . ?	O6T S1T O3T 121.1(7) . . ?
C24 Ru1 C21 62.54(8) . . ?	C5 N3 C6 107.4(4) . . ?	O5T S1T O4T 17.1(5) . . ?
C23 Ru1 C25 62.96(8) . . ?	C11 N4 C13 109.9(5) . . ?	O1T S1T O4T 109.4(8) . . ?
C22 Ru1 C25 62.57(8) . . ?	C11 N4 C8 115.0(6) . . ?	O6T S1T O4T 108.9(4) . . ?
C24 Ru1 C25 37.38(6) . . ?	C13 N4 C8 111.7(7) . . ?	O3T S1T O4T 125.8(8) . . ?
C21 Ru1 C25 37.04(7) . . ?	C14 N5 C9 110.5(4) . . ?	O5T S1T O2T 112.3(8) . . ?
C23 Ru1 P1 106.20(16) . . ?	C14 N5 C11 110.3(5) . . ?	O1T S1T O2T 19.9(7) . . ?
C22 Ru1 P1 93.46(12) . . ?	C9 N5 C11 110.3(4) . . ?	O6T S1T O2T 107.1(6) . . ?
C24 Ru1 P1 143.22(18) . . ?	C14 N5 C12 107.9(5) . . ?	O3T S1T O2T 19.3(8) . . ?
C21 Ru1 P1 116.43(19) . . ?	C9 N5 C12 110.1(4) . . ?	O4T S1T O2T 129.2(8) . . ?
C25 Ru1 P1 153.27(17) . . ?	C11 N5 C12 107.7(4) . . ?	O5T S1T C1T 104.9(5) . . ?
C23 Ru1 P2 111.18(19) . . ?	C12 N6 C10 113.0(5) . . ?	O1T S1T C1T 115.5(6) . . ?
C22 Ru1 P2 149.28(18) . . ?	C12 N6 C13 109.1(5) . . ?	O6T S1T C1T 103.0(2) . . ?
C24 Ru1 P2 90.76(11) . . ?	C10 N6 C13 111.7(6) . . ?	O3T S1T C1T 88.5(7) . . ?
C21 Ru1 P2 144.03(19) . . ?	N1 C1 P2 112.2(3) . . ?	O4T S1T C1T 99.9(4) . . ?
C25 Ru1 P2 107.26(18) . . ?	N2 C2 P2 112.4(3) . . ?	O2T S1T C1T 105.5(7) . . ?
P1 Ru1 P2 99.44(4) . . ?	N3 C3 P2 112.6(3) . . ?	O11T S2T O8T 126.2(7) . . ?
C23 Ru1 Cl1 156.31(14) . . ?	N1 C4 N2 112.7(4) . . ?	O11T S2T O12T 20.2(14) . . ?
C22 Ru1 Cl1 122.1(2) . . ?	N2 C5 N3 111.9(4) . . ?	O8T S2T O12T 124.8(11) . . ?
C24 Ru1 Cl1 131.49(18) . . ?	N1 C6 N3 112.6(4) . . ?	O11T S2T O9T 127.9(8) . . ?
C21 Ru1 Cl1 93.31(15) . . ?	N4 C8 P1 111.7(4) . . ?	O8T S2T O9T 54.1(5) . . ?
C25 Ru1 Cl1 97.94(14) . . ?	N5 C9 P1 113.8(3) . . ?	O12T S2T O9T 146.8(13) . . ?
P1 Ru1 Cl1 84.55(5) . . ?	N6 C10 P1 112.6(4) . . ?	O11T S2T O13T 40.1(10) . . ?
P2 Ru1 Cl1 87.04(5) . . ?	N4 C11 N5 111.9(5) . . ?	O8T S2T O13T 121.6(6) . . ?
C10 P1 C8 98.4(4) . . ?	N6 C12 N5 112.1(4) . . ?	O12T S2T O13T 20.1(12) . . ?
C10 P1 C9 96.9(3) . . ?	N4 C13 N6 112.5(5) . . ?	O9T S2T O13T 165.1(6) . . ?
C8 P1 C9 96.2(3) . . ?	C22 C21 C25 108.0 . . ?	O11T S2T O7T 120.1(7) . . ?
C10 P1 Ru1 123.3(2) . . ?	C22 C21 Ru1 69.49(17) . . ?	O8T S2T O7T 57.4(5) . . ?
C8 P1 Ru1 125.0(2) . . ?	C25 C21 Ru1 71.61(16) . . ?	O12T S2T O7T 101.4(12) . . ?
C9 P1 Ru1 110.68(16) . . ?	C23 C22 C21 108.0 . . ?	O9T S2T O7T 102.0(4) . . ?
C1 P2 C2 98.0(2) . . ?	C23 C22 Ru1 69.96(17) . . ?	O13T S2T O7T 83.8(5) . . ?
C1 P2 C3 97.6(3) . . ?	C21 C22 Ru1 73.05(17) . . ?	O11T S2T O10T 57.6(8) . . ?
C2 P2 C3 97.2(2) . . ?	C22 C23 C24 108.0 . . ?	O8T S2T O10T 108.0(5) . . ?
C1 P2 Ru1 123.31(16) . . ?	C22 C23 Ru1 71.92(17) . . ?	O12T S2T O10T 77.7(13) . . ?
C2 P2 Ru1 113.10(15) . . ?	C24 C23 Ru1 72.17(17) . . ?	O9T S2T O10T 72.7(4) . . ?
C3 P2 Ru1 122.31(17) . . ?	C25 C24 C23 108.0 . . ?	O13T S2T O10T 97.5(6) . . ?
C6 N1 C4 109.4(4) . . ?	C25 C24 Ru1 73.01(18) . . ?	O7T S2T O10T 161.9(4) . . ?
C6 N1 C1 112.9(5) . . ?	C23 C24 Ru1 69.77(17) . . ?	O11T S2T C2T 111.2(6) . . ?
C4 N1 C1 112.2(4) . . ?	C24 C25 C21 108.0 . . ?	O8T S2T C2T 122.6(4) . . ?
C5 N2 C4 109.6(4) . . ?	C24 C25 Ru1 69.61(17) . . ?	O12T S2T C2T 107.9(11) . . ?
C5 N2 C2 113.0(4) . . ?	C21 C25 Ru1 71.35(16) . . ?	O9T S2T C2T 93.6(4) . . ?
C4 N2 C2 112.3(4) . . ?	O5T S1T O1T 92.7(8) . . ?	O13T S2T C2T 99.8(5) . . ?

O7T S2T C2T 94.1(3) . . ?  
 O10T S2T C2T 103.4(4) . . ?  
 F3T F1T C1T 72.4(18) . . ?  
 F3T F2T C1T 87.1(18) . . ?  
 F2T F3T F1T 41.4(19) . . ?  
 F2T F3T C1T 68.8(17) . . ?  
 F1T F3T C1T 84(2) . . ?  
 F5T F4T C1T 54.0(13) . . ?  
 F4T F5T C1T 104.1(16) . . ?  
 F4T F5T F6T 159.4(18) . . ?  
 C1T F5T F6T 55.7(8) . . ?  
 F8T F6T C1T 78.8(13) . . ?  
 F8T F6T F5T 129.9(16) . . ?  
 C1T F6T F5T 51.1(8) . . ?  
 F8T F7T C1T 92(3) . . ?  
 F7T F8T F6T 8(2) . . ?  
 F7T F8T C1T 67(2) . . ?  
 F6T F8T C1T 59.3(12) . . ?  
 F10T F9T F11T 9.9(16) . . ?  
 F10T F9T C2T 83.2(15) . . ?  
 F11T F9T C2T 73.8(9) . . ?  
 F10T F9T F15T 116.5(16) . . ?  
 F11T F9T F15T 113.6(10) . . ?  
 C2T F9T F15T 63.8(6) . . ?  
 F9T F10T C2T 63.6(14) . . ?  
 F9T F11T C2T 56.5(8) . . ?  
 F9T F11T F16T 113.4(12) . . ?  
 C2T F11T F16T 62.5(7) . . ?  
 F14T F12T C2T 60.8(8) . . ?  
 F14T F12T F16T 127.5(11) . . ?  
 C2T F12T F16T 67.4(7) . . ?  
 F14T F13T C2T 71.6(17) . . ?  
 F13T F14T F12T 10.6(17) . . ?  
 F13T F14T C2T 78.3(18) . . ?  
 F12T F14T C2T 67.8(9) . . ?  
 F13T F14T F15T 146(2) . . ?  
 F12T F14T F15T 136.5(11) . . ?  
 C2T F14T F15T 71.4(8) . . ?  
 F14T F15T C2T 52.1(6) . . ?  
 F14T F15T F9T 94.9(7) . . ?  
 C2T F15T F9T 46.0(5) . . ?  
 F12T F16T C2T 53.5(6) . . ?  
 F12T F16T F11T 88.5(8) . . ?  
 C2T F16T F11T 53.8(7) . . ?  
 O2T O1T O3T 46(2) . . ?  
 O2T O1T S1T 94(3) . . ?  
 O3T O1T S1T 81.1(18) . . ?  
 O3T O2T O1T 86(4) . . ?  
 O3T O2T S1T 73(3) . . ?  
 O2T O3T O1T 48(2) . . ?  
 O2T O3T S1T 88(3) . . ?  
 O1T O3T S1T 70.6(17) . . ?  
 O8T O7T S2T 47.8(4) . . ?  
 O11T O10T S2T 45.0(6) . . ?  
 O9T O8T S2T 70.8(6) . . ?  
 O1T O2T S1T 66(2) . . ?  
 O9T O8T O7T 127.9(8) . . ?  
 S2T O8T O7T 74.9(5) . . ?  
 O8T O9T S2T 55.0(5) . . ?  
 O13T O11T S2T 88.0(11) . . ?  
 O13T O11T O10T 163.8(13) . . ?  
 S2T O11T O10T 77.4(8) . . ?  
 O13T O12T S2T 107(4) . . ?  
 O12T O13T O11T 4(3) . . ?  
 O12T O13T S2T 53(3) . . ?  
 O11T O13T S2T 51.8(8) . . ?  
 F5T C1T F2T 119.5(10) . . ?  
 F5T C1T F6T 73.2(10) . . ?  
 F2T C1T F6T 108.8(11) . . ?  
 F5T C1T F7T 94.1(10) . . ?  
 F2T C1T F7T 98.2(9) . . ?  
 F6T C1T F7T 20.9(9) . . ?  
 F5T C1T F3T 96.3(8) . . ?  
 F2T C1T F3T 24.1(6) . . ?  
 F6T C1T F3T 110.1(10) . . ?  
 F7T C1T F3T 107.9(8) . . ?  
 F5T C1T F1T 117.3(10) . . ?  
 F2T C1T F1T 15.8(8) . . ?  
 F6T C1T F1T 124.2(11) . . ?  
 F7T C1T F1T 114.0(9) . . ?  
 F3T C1T F1T 23.6(7) . . ?  
 F5T C1T F4T 21.9(5) . . ?  
 F2T C1T F4T 111.4(8) . . ?  
 F6T C1T F4T 95.0(10) . . ?  
 F7T C1T F4T 115.9(10) . . ?  
 F3T C1T F4T 87.4(7) . . ?  
 F1T C1T F4T 103.8(9) . . ?  
 F5T C1T F8T 115.0(9) . . ?  
 F2T C1T F8T 89.3(9) . . ?  
 F6T C1T F8T 41.9(9) . . ?  
 F7T C1T F8T 21.0(8) . . ?  
 F3T C1T F8T 106.1(8) . . ?  
 F1T C1T F8T 103.6(9) . . ?  
 F4T C1T F8T 136.9(9) . . ?  
 F5T C1T S1T 117.5(6) . . ?  
 F2T C1T S1T 111.1(8) . . ?  
 F6T C1T S1T 122.1(9) . . ?  
 F7T C1T S1T 112.9(8) . . ?  
 F3T C1T S1T 123.4(6) . . ?  
 F1T C1T S1T 101.7(7) . . ?  
 F4T C1T S1T 107.2(5) . . ?  
 F8T C1T S1T 99.0(7) . . ?  
 F9T C2T F14T 121.4(10) . . ?  
 F9T C2T F13T 139.6(10) . . ?  
 F14T C2T F13T 30.1(7) . . ?  
 F9T C2T F12T 143.7(9) . . ?  
 F14T C2T F12T 51.5(8) . . ?  
 F13T C2T F12T 21.4(8) . . ?  
 F9T C2T F10T 33.2(7) . . ?  
 F14T C2T F10T 120.7(9) . . ?  
 F13T C2T F10T 119.9(10) . . ?  
 F12T C2T F10T 113.7(10) . . ?  
 F9T C2T F11T 49.7(8) . . ?  
 F14T C2T F11T 118.7(9) . . ?  
 F13T C2T F11T 109.1(10) . . ?  
 F12T C2T F11T 99.1(9) . . ?  
 F10T C2T F11T 16.6(9) . . ?  
 F9T C2T F15T 70.3(7) . . ?  
 F14T C2T F15T 56.4(7) . . ?  
 F13T C2T F15T 85.7(9) . . ?  
 F12T C2T F15T 106.5(7) . . ?  
 F10T C2T F15T 90.3(9) . . ?  
 F11T C2T F15T 102.6(8) . . ?  
 F9T C2T F16T 108.5(7) . . ?  
 F14T C2T F16T 110.1(8) . . ?  
 F13T C2T F16T 80.4(9) . . ?  
 F12T C2T F16T 59.1(7) . . ?  
 F10T C2T F16T 79.3(8) . . ?  
 F11T C2T F16T 63.7(7) . . ?  
 F15T C2T F16T 155.2(6) . . ?  
 F9T C2T S2T 101.9(6) . . ?  
 F14T C2T S2T 115.3(7) . . ?  
 F13T C2T S2T 116.5(7) . . ?  
 F12T C2T S2T 112.9(7) . . ?  
 F10T C2T S2T 121.6(7) . . ?  
 F11T C2T S2T 126.1(7) . . ?  
 F15T C2T S2T 107.9(4) . . ?  
 F16T C2T S2T 96.6(5) . . ?

_diffn_measured_fraction_theta_max	0.995
_diffn_reflns_theta_full	25.04
_diffn_measured_fraction_theta_full	0.995
_refine_diff_density_max	1.134
_refine_diff_density_min	-1.088
_refine_diff_density_rms	0.167

**A.V.II. DATOS CRISTALOGRÁFICOS DEL COMPLEJO [RuCp(DMSO-  
 $\kappa$ S)(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (9)**

data\_ms519h2o

\_audit\_creation\_method SHELXL-97  
\_chemical\_name\_systematic:

\_chemical\_name\_common ?  
\_chemical\_melting\_point ?  
\_chemical\_formula\_moiety ?  
\_chemical\_formula\_sum  
'C23.75 H36 F8.75 N6 O11 P2 Ru S4'  
\_chemical\_formula\_weight 1039.09

loop\_

\_atom\_type\_symbol  
\_atom\_type\_description  
\_atom\_type\_scatter\_dispersion\_real  
\_atom\_type\_scatter\_dispersion\_imag  
\_atom\_type\_scatter\_source  
'C' 'C' 0.0033 0.0016  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'H' 'H' 0.0000 0.0000  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'F' 'F' 0.0171 0.0103  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'N' 'N' 0.0061 0.0033  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'O' 'O' 0.0106 0.0060  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'P' 'P' 0.1023 0.0942  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'S' 'S' 0.1246 0.1234  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'Ru' 'Ru' -1.2594 0.8363  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

\_symmetry\_cell\_setting Monoclinic  
\_symmetry\_space\_group\_name\_H-M P21/n

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
'-x, -y, -z'
'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'

_cell_length_a          15.225(2)
_cell_length_b          11.407(5)
_cell_length_c          23.551(3)
_cell_angle_alpha      90.00
_cell_angle_beta       90.01(3)
_cell_angle_gamma      90.00
_cell_volume            4090.1(19)
_cell_formula_units_Z   4
_cell_measurement_temperature 293(2)
_cell_measurement_reflns_used 7122
_cell_measurement_theta_min 1.59
_cell_measurement_theta_max 28.65

_exptl_crystal_description    prismatic
_exptl_crystal_colour         yellow
_exptl_crystal_size_max      0.07
_exptl_crystal_size_mid      0.045
_exptl_crystal_size_min      0.045
_exptl_crystal_density_meas  ?
_exptl_crystal_density_diffn 1.687
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000         2101
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.764
_exptl_absorpt_correction_type none
_exptl_absorpt_correction_T_min ?
_exptl_absorpt_correction_T_max ?
_exptl_absorpt_process_details ?
_exptl_special_details:

_diffrn_ambient_temperature 293(2)
_diffrn_radiation_wavelength 0.71070
_diffrn_radiation_type       MoK\alpha
_diffrn_radiation_source     'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator graphite
_diffrn_measurement_device_type 'CCD area detector'
_diffrn_measurement_method   'phi and omega scans'
_diffrn_detector_area_resol_mean ?
_diffrn_standards_number     ?
_diffrn_standards_interval_count ?
_diffrn_standards_interval_time ?
_diffrn_standards_decay_%    ?
_diffrn_reflns_number        24620
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0500
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0665
_diffrn_reflns_limit_h_min   -19
_diffrn_reflns_limit_h_max   15
_diffrn_reflns_limit_k_min   -14
_diffrn_reflns_limit_k_max   15
_diffrn_reflns_limit_l_min   -31
_diffrn_reflns_limit_l_max   22
_diffrn_reflns_theta_min     1.59

```



_diffn_reflns_theta_max	28.65
_reflns_number_total	9734
_reflns_number_gt	7122
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)
_computing_data_collection	'KappaCCD'
_computing_cell_refinement	'KappaCCD'
_computing_data_reduction	'Bruker SHELXTL'
_computing_structure_solution	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics	'Bruker SHELXTL'
_computing_publication_material	'Bruker SHELXTL'
_refine_special_details;	

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger:

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\s^2(Fo^2)+(0.1186P)^2+10.5715P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_extinction_coef	?
_refine_ls_number_reflns	9734
_refine_ls_number_parameters	502
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.1060
_refine_ls_R_factor_gt	0.0763
_refine_ls_wR_factor_ref	0.2337
_refine_ls_wR_factor_gt	0.2061
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.061
_refine_ls_restrained_S_all	1.061
_refine_ls_shift/su_max	1.270
_refine_ls_shift/su_mean	0.090

loop\_  
\_atom\_site\_label  
\_atom\_site\_type\_symbol  
\_atom\_site\_fract\_x  
\_atom\_site\_fract\_y  
\_atom\_site\_fract\_z  
\_atom\_site\_U\_iso\_or\_equiv  
\_atom\_site\_adp\_type  
\_atom\_site\_occupancy  
\_atom\_site\_symmetry\_multiplicity  
\_atom\_site\_calc\_flag

\_atom\_site\_refinement\_flags  
 \_atom\_site\_disorder\_assembly  
 \_atom\_site\_disorder\_group

Ru1 Ru 0.43631(3) -0.09238(4) 0.249991(19) 0.03401(16) Uani 1 1 d ...  
 P1 P 0.47465(9) 0.02995(13) 0.32315(6) 0.0357(3) Uani 1 1 d ...  
 P2 P 0.47455(9) 0.03012(13) 0.17686(6) 0.0358(3) Uani 1 1 d ...  
 S1 S 0.29794(9) -0.01986(13) 0.24998(7) 0.0415(3) Uani 1 1 d ...  
 S2 S 0.31651(13) 0.66587(16) 0.04573(8) 0.0596(5) Uani 1 1 d ...  
 S3 S 0.18320(13) 0.16578(16) 0.04573(8) 0.0592(5) Uani 1 1 d ...  
 S4 S 0.79661(10) 0.84953(14) 0.25001(7) 0.0481(4) Uani 1 1 d ...  
 C1 C 0.4569(9) -0.2544(11) 0.3027(5) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C2 C 0.4083(8) -0.2750(11) 0.2807(6) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C3 C 0.4108(8) -0.2724(11) 0.2167(6) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C4 C 0.4632(9) -0.2518(11) 0.1979(5) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C5 C 0.5153(9) -0.2381(11) 0.2097(6) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C6 C 0.5420(8) -0.2240(11) 0.2343(7) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C7 C 0.5408(8) -0.2254(11) 0.2697(7) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C8 C 0.5068(10) -0.2384(11) 0.2923(6) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C9 C 0.3953(8) -0.2784(11) 0.2466(6) 0.0523(12) Uiso 0.590(5) 1 d P ...  
 C15 C 0.5931(4) 0.0363(6) 0.3382(2) 0.0430(13) Uani 1 1 d ...  
 H15A H 0.6151 -0.0430 0.3426 0.052 Uiso 1 1 calc R ...  
 H15B H 0.6228 0.0712 0.3059 0.052 Uiso 1 1 calc R ...  
 C16 C 0.4373(5) -0.0115(7) 0.3955(3) 0.0583(18) Uani 1 1 d ...  
 H16A H 0.3737 -0.0064 0.3973 0.070 Uiso 1 1 calc R ...  
 H16B H 0.4539 -0.0920 0.4032 0.070 Uiso 1 1 calc R ...  
 C17 C 0.4521(5) 0.1877(6) 0.3294(3) 0.0529(16) Uani 1 1 d ...  
 H17A H 0.4765 0.2280 0.2967 0.063 Uiso 1 1 calc R ...  
 H17B H 0.3890 0.2002 0.3292 0.063 Uiso 1 1 calc R ...  
 C18 C 0.5687(5) 0.0532(7) 0.4426(3) 0.0576(17) Uani 1 1 d ...  
 H18A H 0.5832 -0.0294 0.4455 0.069 Uiso 1 1 calc R ...  
 H18B H 0.5897 0.0919 0.4766 0.069 Uiso 1 1 calc R ...  
 C19 C 0.4518(5) 0.1853(8) 0.4328(3) 0.069(2) Uani 1 1 d ...  
 H19A H 0.4714 0.2290 0.4658 0.083 Uiso 1 1 calc R ...  
 H19B H 0.3882 0.1910 0.4310 0.083 Uiso 1 1 calc R ...  
 C20 C 0.5821(5) 0.2304(6) 0.3852(3) 0.0573(17) Uani 1 1 d ...  
 H20A H 0.6019 0.2752 0.4178 0.069 Uiso 1 1 calc R ...  
 H20B H 0.6077 0.2655 0.3516 0.069 Uiso 1 1 calc R ...  
 C21 C 0.7118(5) 0.1043(8) 0.3987(4) 0.074(2) Uani 1 1 d ...  
 H21A H 0.7315 0.0250 0.4035 0.111 Uiso 1 1 calc R ...  
 H21B H 0.7268 0.1494 0.4317 0.111 Uiso 1 1 calc R ...  
 H21C H 0.7397 0.1378 0.3659 0.111 Uiso 1 1 calc R ...  
 C22 C 0.4516(5) 0.1882(6) 0.1707(3) 0.0533(16) Uani 1 1 d ...  
 H22A H 0.3886 0.2006 0.1708 0.064 Uiso 1 1 calc R ...  
 H22B H 0.4761 0.2286 0.2032 0.064 Uiso 1 1 calc R ...  
 C23 C 0.4373(5) -0.0111(7) 0.1043(3) 0.0600(18) Uani 1 1 d ...  
 H23A H 0.4542 -0.0915 0.0967 0.072 Uiso 1 1 calc R ...  
 H23B H 0.3738 -0.0065 0.1026 0.072 Uiso 1 1 calc R ...  
 C24 C 0.5928(4) 0.0354(6) 0.1618(3) 0.0440(13) Uani 1 1 d ...  
 H24A H 0.6228 0.0690 0.1943 0.053 Uiso 1 1 calc R ...  
 H24B H 0.6143 -0.0441 0.1570 0.053 Uiso 1 1 calc R ...  
 C25 C 0.4509(5) 0.1866(8) 0.0677(3) 0.067(2) Uani 1 1 d ...  
 H25A H 0.3875 0.1925 0.0699 0.080 Uiso 1 1 calc R ...  
 H25B H 0.4700 0.2305 0.0347 0.080 Uiso 1 1 calc R ...  
 C26 C 0.5687(5) 0.0535(7) 0.0576(3) 0.0584(17) Uani 1 1 d ...  
 H26A H 0.5898 0.0927 0.0237 0.070 Uiso 1 1 calc R ...  
 H26B H 0.5836 -0.0290 0.0544 0.070 Uiso 1 1 calc R ...  
 C27 C 0.5827(5) 0.2306(6) 0.1152(3) 0.0557(17) Uani 1 1 d ...  
 H27A H 0.6077 0.2656 0.1490 0.067 Uiso 1 1 calc R ...

H27B H 0.6031 0.2754 0.0827 0.067 Uiso 1 1 calc R . .  
C28 C 0.7121(5) 0.1041(9) 0.1013(4) 0.080(3) Uani 1 1 d . . .  
H28A H 0.7409 0.1295 0.1354 0.120 Uiso 1 1 calc R . .  
H28B H 0.7272 0.1559 0.0707 0.120 Uiso 1 1 calc R . .  
H28C H 0.7308 0.0259 0.0921 0.120 Uiso 1 1 calc R . .  
C1D C 0.2321(5) -0.0733(8) 0.3064(4) 0.074(2) Uani 1 1 d . . .  
H1D1 H 0.2613 -0.0593 0.3419 0.110 Uiso 1 1 calc R . .  
H1D2 H 0.2228 -0.1559 0.3016 0.110 Uiso 1 1 calc R . .  
H1D3 H 0.1765 -0.0335 0.3062 0.110 Uiso 1 1 calc R . .  
C2D C 0.2327(5) -0.0742(8) 0.1928(4) 0.075(2) Uani 1 1 d . . .  
H2D1 H 0.1734 -0.0470 0.1969 0.112 Uiso 1 1 calc R . .  
H2D2 H 0.2334 -0.1584 0.1932 0.112 Uiso 1 1 calc R . .  
H2D3 H 0.2563 -0.0466 0.1574 0.112 Uiso 1 1 calc R . .  
C1T C 0.3615(9) 0.5165(10) 0.0431(5) 0.114(5) Uani 1 1 d . . .  
C2T C 0.1439(7) 0.0220(10) 0.0396(4) 0.088(3) Uani 1 1 d . . .  
C3T C 0.8571(6) 0.9842(9) 0.2512(5) 0.086(3) Uani 1 1 d . . .  
F1T F 0.4054(19) 0.526(2) -0.0155(12) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F2T F 0.382(2) 0.477(2) -0.0052(12) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F3T F 0.3717(15) 0.508(3) -0.0222(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F4T F 0.4177(15) 0.491(2) 0.0060(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F5T F 0.4062(14) 0.485(2) 0.0833(11) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F6T F 0.3301(15) 0.4369(18) 0.0599(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F7T F 0.2856(18) 0.444(2) 0.0548(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F8T F 0.3055(18) 0.439(2) 0.0344(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F9T F 0.2610(14) 0.4629(18) 0.0348(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F10T F 0.4265(14) 0.512(2) 0.0807(10) 0.071(2) Uiso 0.261(3) 1 d P . .  
F11T F 0.1884(9) -0.0635(13) 0.0528(6) 0.098(2) Uiso 0.474(6) 1 d P . .  
F12T F 0.1005(9) -0.0233(13) 0.0766(7) 0.098(2) Uiso 0.474(6) 1 d P . .  
F13T F 0.0934(9) -0.0024(14) -0.0020(6) 0.098(2) Uiso 0.474(6) 1 d P . .  
F14T F 0.1205(9) 0.0032(14) -0.0172(6) 0.098(2) Uiso 0.474(6) 1 d P . .  
F15T F 0.2251(9) -0.0472(13) 0.0376(6) 0.098(2) Uiso 0.474(6) 1 d P . .  
F16T F 0.0734(9) 0.0143(13) 0.0826(6) 0.098(2) Uiso 0.474(6) 1 d P . .  
F19T F 0.8871(9) 1.0107(12) 0.1978(6) 0.073(2) Uiso 0.400(6) 1 d P . .  
F20T F 0.8976(8) 0.9943(12) 0.3037(6) 0.073(2) Uiso 0.400(6) 1 d P . .  
F21T F 0.8070(8) 1.0750(10) 0.2502(5) 0.073(2) Uiso 0.400(6) 1 d P . .  
F22T F 0.9216(9) 0.9951(12) 0.2231(6) 0.073(2) Uiso 0.400(6) 1 d P . .  
F23T F 0.9233(8) 0.9859(12) 0.2869(6) 0.073(2) Uiso 0.400(6) 1 d P . .  
F24T F 0.9182(9) 0.9711(12) 0.1956(6) 0.073(2) Uiso 0.400(6) 1 d P . .  
N1 N 0.4894(4) 0.2381(5) 0.3816(2) 0.0576(15) Uani 1 1 d . . .  
N2 N 0.6154(3) 0.1054(5) 0.3907(2) 0.0459(12) Uani 1 1 d . . .  
N3 N 0.4760(4) 0.0657(6) 0.4391(2) 0.0601(16) Uani 1 1 d . . .  
N4 N 0.4750(4) 0.0653(6) 0.0606(2) 0.0602(16) Uani 1 1 d . . .  
N5 N 0.6157(4) 0.1055(5) 0.1099(2) 0.0479(12) Uani 1 1 d . . .  
N6 N 0.4891(4) 0.2384(5) 0.1181(2) 0.0591(15) Uani 1 1 d . . .  
O1 O 0.2868(3) 0.1083(4) 0.2500(3) 0.0638(13) Uani 1 1 d . . .  
O1T O 0.2565(5) 0.6740(8) -0.0013(3) 0.113(3) Uani 1 1 d . . .  
O2T O 0.2757(4) 0.6684(6) 0.1004(2) 0.0791(17) Uani 1 1 d . . .  
O3T O 0.3921(6) 0.7359(6) 0.0394(3) 0.120(3) Uani 1 1 d . . .  
O4T O 0.1074(6) 0.2352(7) 0.0401(3) 0.118(3) Uani 1 1 d . . .  
O5T O 0.2424(5) 0.1734(8) -0.0014(3) 0.112(3) Uani 1 1 d . . .  
O6T O 0.2235(4) 0.1692(6) 0.1002(2) 0.0776(16) Uani 1 1 d . . .  
O7T O 0.7471(4) 0.8559(5) 0.1984(3) 0.0775(16) Uani 1 1 d . . .  
O8T O 0.8631(3) 0.7600(4) 0.24971(19) 0.0524(11) Uani 1 1 d . . .  
O9T O 0.7467(4) 0.8562(5) 0.3017(2) 0.0773(16) Uani 1 1 d . . .  
O2W O 0.1034(8) 0.7408(10) 0.9229(4) 0.074(3) Uani 0.50 1 d P . .  
O1W O 0.3968(8) 0.2402(10) 0.9230(5) 0.079(3) Uani 0.50 1 d P . .

```

loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_23
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_12
Ru1 0.0328(3) 0.0266(2) 0.0427(3) 0.00032(17) -0.00051(18) -0.00133(15)
P1 0.0384(7) 0.0337(7) 0.0349(7) 0.0016(6) 0.0008(6) 0.0000(5)
P2 0.0383(8) 0.0336(7) 0.0355(7) -0.0021(6) -0.0018(6) -0.0001(5)
S1 0.0339(7) 0.0388(8) 0.0516(8) -0.0002(6) 0.0003(6) -0.0003(5)
S2 0.0786(12) 0.0502(10) 0.0498(9) 0.0021(8) 0.0127(8) -0.0036(8)
S3 0.0796(12) 0.0491(10) 0.0490(9) 0.0026(8) -0.0129(8) 0.0045(8)
S4 0.0441(8) 0.0399(8) 0.0603(10) 0.0003(7) -0.0005(7) 0.0080(6)
C15 0.043(3) 0.045(3) 0.041(3) -0.008(3) -0.001(2) -0.001(2)
C16 0.057(4) 0.074(5) 0.044(4) 0.008(3) 0.007(3) -0.014(3)
C17 0.067(4) 0.045(4) 0.046(3) -0.007(3) -0.011(3) 0.013(3)
C18 0.068(5) 0.068(5) 0.037(3) 0.010(3) -0.007(3) -0.010(4)
C19 0.063(5) 0.092(6) 0.053(4) -0.020(4) 0.007(3) 0.010(4)
C20 0.078(5) 0.051(4) 0.043(4) -0.011(3) -0.004(3) -0.013(3)
C21 0.048(4) 0.109(7) 0.065(5) -0.029(5) -0.012(3) -0.003(4)
C22 0.069(4) 0.043(4) 0.048(4) 0.008(3) 0.009(3) 0.015(3)
C23 0.063(4) 0.073(5) 0.044(4) -0.009(3) -0.008(3) -0.015(4)
C24 0.040(3) 0.049(4) 0.043(3) 0.009(3) -0.004(2) -0.003(3)
C25 0.062(4) 0.083(6) 0.055(4) 0.022(4) -0.007(3) 0.010(4)
C26 0.072(5) 0.067(5) 0.037(3) -0.009(3) 0.002(3) -0.005(4)
C27 0.076(5) 0.051(4) 0.041(3) 0.009(3) -0.004(3) -0.012(3)
C28 0.048(4) 0.121(8) 0.070(5) 0.032(5) 0.008(4) -0.004(4)
C1D 0.048(4) 0.098(6) 0.075(5) 0.017(5) 0.014(4) -0.010(4)
C2D 0.046(4) 0.095(6) 0.082(6) -0.022(5) -0.020(4) -0.006(4)
C1T 0.140(10) 0.086(7) 0.115(9) -0.035(7) 0.080(8) -0.047(7)
C2T 0.092(7) 0.095(7) 0.077(6) 0.006(5) -0.028(5) 0.004(6)
C3T 0.069(6) 0.082(6) 0.107(8) 0.006(6) 0.013(5) 0.001(5)
N1 0.075(4) 0.051(3) 0.046(3) -0.018(3) -0.005(3) 0.010(3)
N2 0.046(3) 0.055(3) 0.036(3) -0.003(2) -0.001(2) -0.003(2)
N3 0.066(4) 0.083(5) 0.032(3) 0.005(3) 0.003(2) -0.006(3)
N4 0.060(4) 0.089(5) 0.032(3) -0.004(3) -0.006(2) -0.013(3)
N5 0.051(3) 0.053(3) 0.040(3) 0.003(2) -0.003(2) -0.004(2)
N6 0.081(4) 0.052(3) 0.045(3) 0.015(3) 0.004(3) 0.010(3)
O1 0.047(3) 0.045(3) 0.100(4) -0.001(3) -0.001(3) 0.010(2)
O1T 0.126(6) 0.157(7) 0.056(4) 0.016(4) -0.007(4) 0.046(5)
O2T 0.097(4) 0.091(4) 0.049(3) 0.000(3) 0.018(3) 0.013(3)
O3T 0.156(7) 0.089(5) 0.113(6) -0.009(4) 0.045(5) -0.068(5)
O4T 0.151(7) 0.093(5) 0.112(6) -0.011(4) -0.044(5) 0.067(5)
O5T 0.126(6) 0.157(7) 0.054(3) 0.016(4) 0.011(3) -0.047(5)
O6T 0.091(4) 0.090(4) 0.052(3) 0.007(3) -0.021(3) -0.009(3)
O7T 0.070(3) 0.077(4) 0.085(4) 0.007(3) -0.026(3) 0.017(3)
O8T 0.053(3) 0.052(3) 0.052(3) -0.003(2) -0.003(2) 0.013(2)
O9T 0.074(3) 0.078(4) 0.081(4) -0.008(3) 0.026(3) 0.017(3)
O2W 0.088(8) 0.081(8) 0.054(6) 0.005(5) -0.008(5) -0.028(6)
O1W 0.105(9) 0.076(8) 0.058(6) -0.005(6) 0.012(6) 0.030(7)

```

\_geom\_special\_details:

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles

and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_bond\_distance  
\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_bond\_publ\_flag

Ru1 C9 2.214(12) . ?	C4 C6 1.508(17) . ?	C3T F22T 1.189(15) . ?
Ru1 C8 2.218(12) . ?	C4 C9 1.574(17) . ?	C3T F21T 1.286(14) . ?
Ru1 C4 2.231(12) . ?	C5 C6 0.726(14) . ?	C3T F23T 1.312(17) . ?
Ru1 C3 2.233(12) . ?	C5 C7 1.473(17) . ?	C3T F20T 1.386(17) . ?
Ru1 C6 2.232(12) . ?	C5 C8 1.949(18) . ?	C3T F19T 1.370(17) . ?
Ru1 C2 2.246(12) . ?	C6 C7 0.834(14) . ?	C3T F24T 1.613(16) . ?
Ru1 C7 2.247(12) . ?	C6 C8 1.476(18) . ?	F1T F3T 0.57(3) . ?
Ru1 C1 2.248(12) . ?	C7 C8 0.756(14) . ?	F1T F4T 0.67(3) . ?
Ru1 C5 2.260(12) . ?	C15 N2 1.505(7) . ?	F1T F2T 0.71(2) . ?
Ru1 S1 2.2632(15) . ?	C16 N3 1.476(9) . ?	F2T F3T 0.56(3) . ?
Ru1 P1 2.2927(16) . ?	C17 N1 1.472(8) . ?	F2T F4T 0.63(3) . ?
Ru1 P2 2.2930(16) . ?	C18 N3 1.420(9) . ?	F2T F8T 1.55(3) . ?
P1 C15 1.839(6) . ?	C18 N2 1.534(8) . ?	F2T F6T 1.78(3) . ?
P1 C17 1.838(7) . ?	C19 N3 1.421(11) . ?	F3T F4T 0.99(3) . ?
P1 C16 1.858(6) . ?	C19 N1 1.464(10) . ?	F3T F8T 1.85(4) . ?
P2 C24 1.836(6) . ?	C20 N1 1.417(9) . ?	F5T F6T 1.40(3) . ?
P2 C22 1.843(6) . ?	C20 N2 1.518(9) . ?	F6T F7T 0.69(3) . ?
P2 C23 1.860(7) . ?	C21 N2 1.480(9) . ?	F6T F8T 0.71(3) . ?
S1 O1 1.472(5) . ?	C22 N6 1.478(8) . ?	F6T F9T 1.24(3) . ?
S1 C1D 1.773(7) . ?	C23 N4 1.466(9) . ?	F6T F10T 1.77(3) . ?
S1 C2D 1.785(7) . ?	C24 N5 1.503(8) . ?	F7T F8T 0.57(3) . ?
S2 O3T 1.408(7) . ?	C25 N4 1.440(10) . ?	F7T F9T 0.64(3) . ?
S2 O2T 1.430(5) . ?	C25 N6 1.448(10) . ?	F8T F9T 0.73(3) . ?
S2 O1T 1.438(7) . ?	C26 N4 1.436(10) . ?	F11T F15T 0.689(16) . ?
S2 C1T 1.837(13) . ?	C26 N5 1.543(8) . ?	F11T F12T 1.52(2) . ?
S3 O4T 1.405(7) . ?	C27 N6 1.430(9) . ?	F12T F16T 0.612(18) . ?
S3 O6T 1.423(5) . ?	C27 N5 1.518(9) . ?	F13T F14T 0.551(18) . ?
S3 O5T 1.433(7) . ?	C28 N5 1.483(9) . ?	F19T F24T 0.657(16) . ?
S3 C2T 1.752(11) . ?	C1T F6T 1.10(2) . ?	F19T F22T 0.814(16) . ?
S4 O7T 1.431(6) . ?	C1T F2T 1.26(3) . ?	F20T F23T 0.565(16) . ?
S4 O9T 1.437(6) . ?	C1T F5T 1.22(3) . ?	F22T F24T 0.706(16) . ?
S4 O8T 1.438(4) . ?	C1T F8T 1.25(3) . ?	F22T F23T 1.505(19) . ?
S4 C3T 1.792(10) . ?	C1T F4T 1.26(2) . ?	
C1 C8 0.818(14) . ?	C1T F10T 1.33(3) . ?	
C1 C2 0.934(15) . ?	C1T F7T 1.45(3) . ?	
C1 C7 1.530(17) . ?	C1T F3T 1.55(3) . ?	
C1 C9 1.643(17) . ?	C1T F1T 1.54(3) . ?	
C2 C9 0.826(14) . ?	C1T F9T 1.66(2) . ?	
C2 C3 1.507(17) . ?	C2T F12T 1.211(17) . ?	
C2 C8 1.580(17) . ?	C2T F11T 1.227(16) . ?	
C3 C9 0.747(14) . ?	C2T F13T 1.276(17) . ?	
C3 C4 0.942(15) . ?	C2T F14T 1.401(17) . ?	
C3 C5 1.647(17) . ?	C2T F15T 1.467(17) . ?	
C4 C5 0.855(14) . ?	C2T F16T 1.479(18) . ?	

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
 \_geom\_angle  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
 \_geom\_angle\_publ\_flag

C9 Ru1 C8 55.4(5) . . ?	C1 Ru1 S1 115.5(4) . . ?	O3T S2 O1T 113.6(5) . . ?
C9 Ru1 C4 41.5(4) . . ?	C5 Ru1 S1 139.8(4) . . ?	O2T S2 O1T 114.6(4) . . ?
C8 Ru1 C4 63.0(4) . . ?	C9 Ru1 P1 133.0(4) . . ?	O3T S2 C1T 102.6(5) . . ?
C9 Ru1 C3 19.3(4) . . ?	C8 Ru1 P1 89.8(3) . . ?	O2T S2 C1T 102.2(4) . . ?
C8 Ru1 C3 63.3(4) . . ?	C4 Ru1 P1 149.6(3) . . ?	O1T S2 C1T 105.7(6) . . ?
C4 Ru1 C3 24.4(4) . . ?	C3 Ru1 P1 150.2(3) . . ?	O4T S3 O6T 115.0(4) . . ?
C9 Ru1 C6 63.4(4) . . ?	C6 Ru1 P1 110.5(4) . . ?	O4T S3 O5T 114.2(5) . . ?
C8 Ru1 C6 38.7(5) . . ?	C2 Ru1 P1 111.8(4) . . ?	O6T S3 O5T 115.2(4) . . ?
C4 Ru1 C6 39.5(4) . . ?	C7 Ru1 P1 94.3(3) . . ?	O4T S3 C2T 103.9(5) . . ?
C3 Ru1 C6 56.5(5) . . ?	C1 Ru1 P1 92.9(3) . . ?	O6T S3 C2T 104.3(4) . . ?
C9 Ru1 C2 21.3(4) . . ?	C5 Ru1 P1 128.9(4) . . ?	O5T S3 C2T 102.0(5) . . ?
C8 Ru1 C2 41.5(5) . . ?	S1 Ru1 P1 90.83(6) . . ?	O7T S4 O9T 116.0(4) . . ?
C4 Ru1 C2 57.0(4) . . ?	C9 Ru1 P2 129.0(4) . . ?	O7T S4 O8T 113.7(3) . . ?
C3 Ru1 C2 39.3(4) . . ?	C8 Ru1 P2 132.2(4) . . ?	O9T S4 O8T 114.4(3) . . ?
C6 Ru1 C2 64.3(4) . . ?	C4 Ru1 P2 92.2(3) . . ?	O7T S4 C3T 103.9(4) . . ?
C9 Ru1 C7 63.9(4) . . ?	C3 Ru1 P2 110.0(4) . . ?	O9T S4 C3T 102.3(4) . . ?
C8 Ru1 C7 19.5(4) . . ?	C6 Ru1 P2 95.9(3) . . ?	O8T S4 C3T 104.3(4) . . ?
C4 Ru1 C7 55.5(5) . . ?	C2 Ru1 P2 148.8(3) . . ?	C8 C1 C2 128.7(19) . . ?
C3 Ru1 C7 64.8(4) . . ?	C7 Ru1 P2 112.8(4) . . ?	C8 C1 C7 13.1(11) . . ?
C6 Ru1 C7 21.5(4) . . ?	C1 Ru1 P2 151.6(3) . . ?	C2 C1 C7 115.7(14) . . ?
C2 Ru1 C7 56.0(4) . . ?	C5 Ru1 P2 89.9(3) . . ?	C8 C1 C9 109.1(15) . . ?
C9 Ru1 C1 43.2(5) . . ?	S1 Ru1 P2 90.78(6) . . ?	C2 C1 C9 19.8(10) . . ?
C8 Ru1 C1 21.1(4) . . ?	P1 Ru1 P2 97.41(6) . . ?	C7 C1 C9 96.0(9) . . ?
C4 Ru1 C1 66.9(4) . . ?	C15 P1 C17 97.5(3) . . ?	C8 C1 Ru1 77.3(13) . . ?
C3 Ru1 C1 57.4(4) . . ?	C15 P1 C16 97.7(3) . . ?	C2 C1 Ru1 77.8(11) . . ?
C6 Ru1 C1 55.8(5) . . ?	C17 P1 C16 96.8(3) . . ?	C7 C1 Ru1 70.0(6) . . ?
C2 Ru1 C1 24.0(4) . . ?	C15 P1 Ru1 114.72(19) . . ?	C9 C1 Ru1 67.3(6) . . ?
C7 Ru1 C1 39.8(4) . . ?	C17 P1 Ru1 127.4(2) . . ?	C9 C2 C1 138(2) . . ?
C9 Ru1 C5 55.3(5) . . ?	C16 P1 Ru1 117.2(2) . . ?	C9 C2 C3 15.8(11) . . ?
C8 Ru1 C5 51.6(5) . . ?	C24 P2 C22 98.0(3) . . ?	C1 C2 C3 122.0(14) . . ?
C4 Ru1 C5 21.9(4) . . ?	C24 P2 C23 97.5(3) . . ?	C9 C2 C8 114.1(15) . . ?
C3 Ru1 C5 43.0(4) . . ?	C22 P2 C23 96.7(4) . . ?	C1 C2 C8 23.8(10) . . ?
C6 Ru1 C5 18.6(4) . . ?	C24 P2 Ru1 114.4(2) . . ?	C3 C2 C8 98.3(9) . . ?
C2 Ru1 C5 63.5(4) . . ?	C22 P2 Ru1 127.4(2) . . ?	C9 C2 Ru1 77.2(13) . . ?
C7 Ru1 C5 38.1(4) . . ?	C23 P2 Ru1 117.3(2) . . ?	C1 C2 Ru1 78.2(11) . . ?
C1 Ru1 C5 63.4(4) . . ?	O1 S1 C1D 106.0(4) . . ?	C3 C2 Ru1 69.9(7) . . ?
C9 Ru1 S1 95.0(3) . . ?	O1 S1 C2D 106.4(4) . . ?	C8 C2 Ru1 68.3(6) . . ?
C8 Ru1 S1 136.5(4) . . ?	C1D S1 C2D 97.6(4) . . ?	C9 C3 C4 137(2) . . ?
C4 Ru1 S1 117.9(4) . . ?	O1 S1 Ru1 118.1(2) . . ?	C9 C3 C2 17.5(13) . . ?
C3 Ru1 S1 100.0(3) . . ?	C1D S1 Ru1 113.6(3) . . ?	C4 C3 C2 119.7(13) . . ?
C6 Ru1 S1 156.5(4) . . ?	C2D S1 Ru1 113.0(3) . . ?	C9 C3 C5 115.0(17) . . ?
C2 Ru1 S1 99.3(3) . . ?	O3T S2 O2T 116.0(4) . . ?	C4 C3 C5 22.4(9) . . ?
C7 Ru1 S1 154.9(4) . . ?	C1 C8 C2 27.4(11) . . ?	F6T C1T F3T 110.6(19) . . ?
C2 C3 C5 97.4(9) . . ?		

C9 C3 Ru1 78.9(14) . . ?	C6 C8 C2 102.3(10) . . ?	F2T C1T F3T 19.9(13) . . ?
C4 C3 Ru1 77.7(11) . . ?	C7 C8 C5 41.7(13) . . ?	F5T C1T F3T 134.2(17) . . ?
C2 C3 Ru1 70.8(7) . . ?	C1 C8 C5 111.1(14) . . ?	F8T C1T F3T 82.1(17) . . ?
C5 C3 Ru1 69.4(6) . . ?	C6 C8 C5 18.7(6) . . ?	F4T C1T F3T 39.5(11) . . ?
C5 C4 C3 132.8(19) . . ?	C2 C8 C5 83.7(8) . . ?	F10T C1T F3T 125.8(15) . . ?
C5 C4 C6 16.0(11) . . ?	C7 C8 Ru1 82.4(14) . . ?	F7T C1T F3T 103.6(17) . . ?
C3 C4 C6 117.4(14) . . ?	C1 C8 Ru1 81.6(13) . . ?	F6T C1T F1T 124.8(17) . . ?
C5 C4 C9 114.1(15) . . ?	C6 C8 Ru1 71.2(7) . . ?	F2T C1T F1T 27.4(12) . . ?
C3 C4 C9 18.8(10) . . ?	C2 C8 Ru1 70.2(6) . . ?	F5T C1T F1T 118.4(19) . . ?
C6 C4 C9 98.6(9) . . ?	C5 C8 Ru1 65.3(5) . . ?	F8T C1T F1T 101.5(16) . . ?
C5 C4 Ru1 81.0(12) . . ?	C3 C9 C2 147(2) . . ?	F4T C1T F1T 25.4(12) . . ?
C3 C4 Ru1 77.9(11) . . ?	C3 C9 C4 24.0(12) . . ?	F10T C1T F1T 106.2(17) . . ?
C6 C4 Ru1 70.3(6) . . ?	C2 C9 C4 122.7(15) . . ?	F7T C1T F1T 123.9(16) . . ?
C9 C4 Ru1 68.7(6) . . ?	C3 C9 C1 124.2(17) . . ?	F3T C1T F1T 21.4(10) . . ?
C6 C5 C4 145(2) . . ?	C2 C9 C1 22.5(11) . . ?	F6T C1T F9T 48.5(13) . . ?
C6 C5 C7 20.7(13) . . ?	C4 C9 C1 100.3(9) . . ?	F2T C1T F9T 89.1(18) . . ?
C4 C5 C7 125.0(15) . . ?	C3 C9 Ru1 81.8(15) . . ?	F5T C1T F9T 119.8(14) . . ?
C6 C5 C3 120.9(18) . . ?	C2 C9 Ru1 81.5(13) . . ?	F8T C1T F9T 24.3(13) . . ?
C4 C5 C3 24.8(11) . . ?	C4 C9 Ru1 69.9(6) . . ?	F4T C1T F9T 117.5(16) . . ?
C7 C5 C3 100.5(9) . . ?	C1 C9 Ru1 69.5(6) . . ?	F10T C1T F9T 138.6(16) . . ?
C6 C5 C8 40.6(14) . . ?	N2 C15 P1 113.6(4) . . ?	F7T C1T F9T 22.4(11) . . ?
C4 C5 C8 105.1(14) . . ?	N3 C16 P1 111.4(5) . . ?	F3T C1T F9T 87.3(15) . . ?
C7 C5 C8 20.0(6) . . ?	N1 C17 P1 112.1(4) . . ?	F1T C1T F9T 108.7(16) . . ?
C3 C5 C8 80.5(8) . . ?	N3 C18 N2 112.2(5) . . ?	F6T C1T S2 126.2(15) . . ?
C6 C5 Ru1 78.5(15) . . ?	N3 C19 N1 112.3(6) . . ?	F2T C1T S2 117.1(16) . . ?
C4 C5 Ru1 77.1(12) . . ?	N1 C20 N2 113.3(5) . . ?	F5T C1T S2 117.0(14) . . ?
C7 C5 Ru1 70.4(7) . . ?	N6 C22 P2 111.9(4) . . ?	F8T C1T S2 114.2(16) . . ?
C3 C5 Ru1 67.6(6) . . ?	N4 C23 P2 112.1(5) . . ?	F4T C1T S2 119.5(16) . . ?
C8 C5 Ru1 63.1(5) . . ?	N5 C24 P2 113.7(4) . . ?	F10T C1T S2 107.0(12) . . ?
C5 C6 C7 141(2) . . ?	N4 C25 N6 112.7(6) . . ?	F7T C1T S2 103.0(12) . . ?
C5 C6 C8 120.7(18) . . ?	N4 C26 N5 112.6(5) . . ?	F3T C1T S2 97.3(13) . . ?
C7 C6 C8 20.8(11) . . ?	N6 C27 N5 113.1(5) . . ?	F1T C1T S2 97.3(12) . . ?
C5 C6 C4 19.0(13) . . ?	F6T C1T F2T 97.6(18) . . ?	F9T C1T S2 90.1(10) . . ?
C7 C6 C4 123.1(15) . . ?	F6T C1T F5T 73.8(17) . . ?	F12T C2T F11T 77.3(11) . . ?
C8 C6 C4 102.3(10) . . ?	F2T C1T F5T 117(2) . . ?	F12T C2T F13T 97.5(12) . . ?
C5 C6 Ru1 82.9(15) . . ?	F6T C1T F8T 34.4(14) . . ?	F11T C2T F13T 110.7(13) . . ?
C7 C6 Ru1 80.3(12) . . ?	F2T C1T F8T 76.1(17) . . ?	F12T C2T F14T 119.0(12) . . ?
C8 C6 Ru1 70.1(7) . . ?	F5T C1T F8T 107.4(18) . . ?	F11T C2T F14T 105.1(12) . . ?
C4 C6 Ru1 70.2(6) . . ?	F6T C1T F4T 111(2) . . ?	F13T C2T F14T 23.2(8) . . ?
C8 C7 C6 136(2) . . ?	F2T C1T F4T 29.1(13) . . ?	F12T C2T F15T 104.7(11) . . ?
C8 C7 C5 118.4(17) . . ?	F5T C1T F4T 95.3(19) . . ?	F11T C2T F15T 27.9(8) . . ?
C6 C7 C5 17.9(11) . . ?	F8T C1T F4T 100.8(17) . . ?	F13T C2T F15T 111.5(12) . . ?
C8 C7 C1 14.2(12) . . ?	F6T C1T F10T 92.9(19) . . ?	F14T C2T F15T 95.8(10) . . ?
C6 C7 C1 122.0(15) . . ?	F2T C1T F10T 114(2) . . ?	F12T C2T F16T 23.7(9) . . ?
C5 C7 C1 104.2(9) . . ?	F5T C1T F10T 19.2(14) . . ?	F11T C2T F16T 100.4(12) . . ?
C8 C7 Ru1 78.1(14) . . ?	F8T C1T F10T 126(2) . . ?	F13T C2T F16T 94.2(10) . . ?
C6 C7 Ru1 78.3(12) . . ?	F4T C1T F10T 86.9(16) . . ?	F14T C2T F16T 117.4(10) . . ?
C5 C7 Ru1 71.4(6) . . ?	F6T C1T F7T 27.5(13) . . ?	F15T C2T F16T 127.0(11) . . ?
C1 C7 Ru1 70.1(6) . . ?	F2T C1T F7T 99.1(17) . . ?	F12T C2T S3 121.8(11) . . ?
C7 C8 C1 153(2) . . ?	F5T C1T F7T 97.4(17) . . ?	F11T C2T S3 122.4(10) . . ?
C7 C8 C6 23.0(12) . . ?	F8T C1T F7T 23.0(12) . . ?	F13T C2T S3 118.3(10) . . ?
C1 C8 C6 129.7(16) . . ?	F4T C1T F7T 123.0(18) . . ?	F14T C2T S3 108.0(9) . . ?
C7 C8 C2 125.4(17) . . ?	F10T C1T F7T 116.3(18) ?	F15T C2T S3 102.6(8) . . ?

F16T C2T S3 104.3(8) ..?	F1T F4T F3T 34(2) ..?	F15T F11T F12T 145(3) ..?
F22T C3T F21T 113.3(12) ..?	F2T F4T C1T 76(4) ..?	C2T F11T F12T 50.9(9) ..?
F22T C3T F23T 73.8(10) ..?	F1T F4T C1T 101(3) ..?	F16T F12T C2T 104(3) ..?
F21T C3T F23T 117.0(12) ..?	F3T F4T C1T 86(2) ..?	F16T F12T F11T 153(3) ..?
F22T C3T F20T 96.9(11) ..?	C1T F5T F6T 49.1(13) ..?	C2T F12T F11T 51.8(9) ..?
F21T C3T F20T 102.3(11) ..?	F7T F6T F8T 48(3) ..?	F14T F13T C2T 91(3) ..?
F23T C3T F20T 24.0(7) ..?	F7T F6T C1T 105(3) ..?	F13T F14T C2T 66(3) ..?
F22T C3T F19T 36.2(8) ..?	F8T F6T C1T 84(3) ..?	F11T F15T C2T 56.3(19) ..?
F21T C3T F19T 90.2(10) ..?	F7T F6T F9T 20(3) ..?	F12T F16T C2T 53(2) ..?
F23T C3T F19T 109.2(10) ..?	F8T F6T F9T 31(2) ..?	F24T F19T F22T 56.2(17) ..?
F20T C3T F19T 130.7(11) ..?	C1T F6T F9T 90.0(19) ..?	F24T F19T C3T 99(2) ..?
F22T C3T F24T 23.5(8) ..?	F7T F6T F5T 147(4) ..?	F22T F19T C3T 59.7(15) ..?
F21T C3T F24T 113.7(10) ..?	F8T F6T F5T 140(4) ..?	F23T F20T C3T 71(2) ..?
F23T C3T F24T 94.5(10) ..?	C1T F6T F5T 57.1(15) ..?	F24T F22T F19T 50.6(16) ..?
F20T C3T F24T 118.4(10) ..?	F9T F6T F5T 143(2) ..?	F24T F22T C3T 114(2) ..?
F19T C3T F24T 23.7(7) ..?	F7T F6T F2T 105(4) ..?	F19T F22T C3T 84.1(17) ..?
F22T C3T S4 120.4(10) ..?	F8T F6T F2T 60(3) ..?	F24T F22T F23T 153(2) ..?
F21T C3T S4 112.6(8) ..?	C1T F6T F2T 44.7(13) ..?	F19T F22T F23T 139(2) ..?
F23T C3T S4 114.7(9) ..?	F9T F6T F2T 84(2) ..?	C3T F22T F23T 56.8(9) ..?
F20T C3T S4 108.2(8) ..?	F5T F6T F2T 82.8(19) ..?	F20T F23T C3T 85(2) ..?
F19T C3T S4 110.3(9) ..?	F7T F6T F10T 144(3) ..?	F20T F23T F22T 132(3) ..?
F24T C3T S4 101.8(7) ..?	F8T F6T F10T 131(4) ..?	C3T F23T F22T 49.4(8) ..?
F3T F1T F4T 104(5) ..?	C1T F6T F10T 48.7(15) ..?	F19T F24T F22T 73(2) ..?
F3T F1T F2T 50(3) ..?	F9T F6T F10T 136.1(19) ..?	F19T F24T C3T 57.0(18) ..?
F4T F1T F2T 54(3) ..?	F5T F6T F10T 8.5(16) ..?	F22T F24T C3T 42.3(15) ..?
F3T F1T C1T 80(4) ..?	F2T F6T F10T 75.6(16) ..?	C20 N1 C19 108.4(6) ..?
F4T F1T C1T 53(3) ..?	F8T F7T F9T 74(5) ..?	C20 N1 C17 114.3(5) ..?
F2T F1T C1T 54(3) ..?	F8T F7T F6T 67(4) ..?	C19 N1 C17 112.1(6) ..?
F3T F2T F4T 111(5) ..?	F9T F7T F6T 138(5) ..?	C21 N2 C15 108.9(5) ..?
F3T F2T F1T 52(3) ..?	F8T F7T C1T 58(4) ..?	C21 N2 C20 110.5(6) ..?
F4T F2T F1T 60(3) ..?	F9T F7T C1T 98(3) ..?	C15 N2 C20 110.3(5) ..?
F3T F2T C1T 110(4) ..?	F6T F7T C1T 47(3) ..?	C21 N2 C18 110.9(6) ..?
F4T F2T C1T 75(4) ..?	F7T F8T F6T 64(4) ..?	C15 N2 C18 110.2(5) ..?
F1T F2T C1T 98(3) ..?	F7T F8T F9T 57(4) ..?	C20 N2 C18 106.1(5) ..?
F3T F2T F8T 114(6) ..?	F6T F8T F9T 119(4) ..?	C19 N3 C18 111.1(6) ..?
F4T F2T F8T 118(5) ..?	F7T F8T C1T 99(4) ..?	C19 N3 C16 113.3(6) ..?
F1T F2T F8T 144(3) ..?	F6T F8T C1T 61(3) ..?	C18 N3 C16 112.1(6) ..?
C1T F2T F8T 51.5(13) ..?	F9T F8T C1T 111(3) ..?	C26 N4 C25 110.4(6) ..?
F3T F2T F6T 131(5) ..?	F7T F8T F2T 151(5) ..?	C26 N4 C23 111.6(6) ..?
F4T F2T F6T 95(5) ..?	F6T F8T F2T 97(4) ..?	C25 N4 C23 112.9(6) ..?
F1T F2T F6T 136(4) ..?	F9T F8T F2T 127(4) ..?	C28 N5 C24 109.6(5) ..?
C1T F2T F6T 37.8(10) ..?	C1T F8T F2T 52.4(14) ..?	C28 N5 C27 110.4(6) ..?
F8T F2T F6T 23.3(12) ..?	F7T F8T F3T 148(4) ..?	C24 N5 C27 110.9(5) ..?
F1T F3T F2T 78(4) ..?	F6T F8T F3T 110(4) ..?	C28 N5 C26 110.2(6) ..?
F1T F3T F4T 41(3) ..?	F9T F8T F3T 111(3) ..?	C24 N5 C26 109.8(5) ..?
F2T F3T F4T 37(3) ..?	C1T F8T F3T 56.0(12) ..?	C27 N5 C26 105.9(5) ..?
F1T F3T C1T 78(4) ..?	F2T F8T F3T 16.0(13) ..?	C27 N6 C25 109.6(6) ..?
F2T F3T C1T 50(4) ..?	F7T F9T F8T 49(3) ..?	C27 N6 C22 113.7(5) ..?
F4T F3T C1T 54.1(18) ..?	F7T F9T F6T 22(3) ..?	C25 N6 C22 111.9(6) ..?
F1T F3T F8T 116(5) ..?	F8T F9T F6T 30(2) ..?	
F2T F3T F8T 50(5) ..?	F7T F9T C1T 60(3) ..?	
F4T F3T F8T 79(3) ..?	F8T F9T C1T 45(2) ..?	
C1T F3T F8T 41.9(11) ..?	F6T F9T C1T 41.5(12) ..?	
F2T F4T F1T 66(3) ..?	C1T F10T F6T 38.4(9) ..?	
F2T F4T F3T 32(3) ..?	F15T F11T C2T 96(2) ..?	



_diffn_measured_fraction_theta_max	0.924
_diffn_reflns_theta_full	28.65
_diffn_measured_fraction_theta_full	0.924
_refine_diff_density_max	2.567
_refine_diff_density_min	-0.975
_refine_diff_density_rms	0.221

## RESULTADOS TEÓRICOS.

### Compuesto [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4)

#### Optimized Parameters

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	44	0	0.033602	-1.125962	-0.992893
2	6	0	-1.102284	-3.095196	-0.897022
3	1	0	-2.147276	-3.164558	-0.618207
4	6	0	-0.618248	-2.925454	-2.222335
5	1	0	-1.220758	-2.817328	-3.116415
6	6	0	0.822901	-2.892036	-2.167951
7	1	0	1.487366	-2.793910	-3.018372
8	6	0	1.207633	-3.046494	-0.802824
9	1	0	2.224932	-3.070185	-0.429418
10	6	0	0.021976	-3.149719	0.002647
11	1	0	-0.015029	-3.321653	1.071754
12	15	0	-1.819105	-0.003264	0.057999
13	15	0	1.857724	0.099392	-0.066027
14	6	0	1.653098	1.748490	0.777666
15	6	0	1.153573	2.809026	-0.002662
16	1	0	0.883960	2.631888	-1.042347
17	6	0	1.009985	4.088262	0.546176
18	1	0	0.615797	4.894576	-0.070454
19	6	0	1.355859	4.327898	1.884317
20	1	0	1.241440	5.324134	2.310338
21	6	0	1.849409	3.276773	2.668719
22	1	0	2.128339	3.452301	3.707470
23	6	0	1.999243	1.994298	2.118644
24	1	0	2.401851	1.196425	2.737964
25	6	0	3.233931	0.528320	-1.252074
26	6	0	4.263595	1.418512	-0.883950
27	1	0	4.247574	1.900325	0.092116
28	6	0	5.311355	1.702925	-1.767975
29	1	0	6.098147	2.394198	-1.467649
30	6	0	5.344716	1.103483	-3.036827
31	1	0	6.156746	1.328808	-3.727666
32	6	0	4.318445	0.228460	-3.414537
33	1	0	4.321382	-0.222799	-4.406081
34	6	0	3.267908	-0.054607	-2.529004
35	1	0	2.448164	-0.691810	-2.844081
36	6	0	2.749634	-0.908000	1.234017
37	6	0	4.118355	-1.224147	1.162711
38	1	0	4.722495	-0.859148	0.336294
39	6	0	4.723355	-2.019241	2.149265
40	1	0	5.783449	-2.257752	2.069153
41	6	0	3.973447	-2.501985	3.229011
42	1	0	4.444659	-3.116727	3.995205
43	6	0	2.606973	-2.191909	3.309521
44	1	0	2.007497	-2.563071	4.140127
45	6	0	2.001510	-1.412089	2.316977
46	1	0	0.937064	-1.200325	2.384349
47	17	0	-0.073612	0.405729	-2.970653

48	6	0	-3.451025	-0.521749	-0.699376
49	6	0	-3.485007	-0.809049	-2.075667
50	6	0	-4.659843	-0.508405	0.022968
51	6	0	-4.700426	-1.103616	-2.710435
52	1	0	-2.563356	-0.770781	-2.653215
53	6	0	-5.871151	-0.815586	-0.609206
54	1	0	-4.665871	-0.250945	1.080449
55	6	0	-5.895794	-1.118088	-1.979115
56	1	0	-4.710127	-1.315634	-3.779117
57	1	0	-6.796402	-0.808820	-0.033773
58	1	0	-6.839058	-1.351917	-2.471811
59	6	0	-1.959082	-0.533271	1.839144
60	6	0	-2.604357	-1.732293	2.199792
61	6	0	-1.279131	0.184487	2.843828
62	6	0	-2.587671	-2.190780	3.523914
63	1	0	-3.136396	-2.314467	1.450634
64	6	0	-1.267915	-0.269218	4.169416
65	1	0	-0.749138	1.102536	2.598682
66	6	0	-1.922843	-1.459206	4.518132
67	1	0	-3.099848	-3.118548	3.776820
68	1	0	-0.742598	0.309947	4.928068
69	1	0	-1.916112	-1.810667	5.549244
70	6	0	-2.197847	1.831238	0.109195
71	6	0	-2.828819	2.456749	1.200979
72	6	0	-1.993398	2.573056	-1.070226
73	6	0	-3.226849	3.798296	1.123837
74	1	0	-3.028620	1.905758	2.116291
75	6	0	-2.403813	3.910135	-1.148184
76	1	0	-1.517520	2.103715	-1.929322
77	6	0	-3.017659	4.531671	-0.051878
78	1	0	-3.710853	4.264396	1.981719
79	1	0	-2.243752	4.463658	-2.073067
80	1	0	-3.336942	5.571728	-0.114592

### Thermochemistry

Zero-point correction= 0.635275(Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.675750  
Thermal correction to Enthalpy= 0.676694  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.561028  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1704.861701  
Sum of electronic and thermal Energies= -1704.821227  
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1704.820283  
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1704.935948

### Polarizable Continuum Model (PCM)

Model : PCM.  
Atomic radii : UAO (Simple United Atom Topological Model).  
Polarization charges : Total charges.  
Charge compensation : None.  
Solution method : Matrix inversion.  
Cavity : GePol (RMin=0.200 OFac=0.890).  
Default sphere list used, NSphG= 45.  
Tesserae with average area of 0.200 Ang\*\*2.  
Solvent : Acetone, Eps= 20.700000.

**Variational PCM results**

```

<psi(f)| H |psi(f)> (a.u.) = -1705.491714
<psi(f)|H+V(f)/2|psi(f)> (a.u.) = -1705.527722
Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1705.500464
-----
(Polarized solute)-Solvent (kcal/mol) = -22.60
-----
Cavitation energy (kcal/mol) = 50.12
Dispersion energy (kcal/mol) = -35.62
Repulsion energy (kcal/mol) = 2.61
Total non electrostatic (kcal/mol) = 17.10
-----

```

**Compuesto [RuClCp(PTA)(PPh<sub>3</sub>)] (12)****Optimized Parameters**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	2.058517	-0.416108	0.064993
2	6	0	3.587285	-1.531667	0.108778
3	1	0	3.563152	-2.139693	1.023003
4	6	0	2.642232	0.770646	1.419122
5	6	0	2.616139	0.631154	-1.406782
6	7	0	4.855162	-0.785059	0.060406
7	7	0	4.022893	1.243937	1.213172
8	6	0	4.959729	0.012795	-1.175722
9	6	0	4.154431	1.966368	-0.066878
10	7	0	3.997938	1.121274	-1.259812
11	1	0	4.868701	-0.447905	2.138551
12	6	0	4.982480	0.125888	1.209643
13	1	0	5.994460	0.551540	1.193324
14	1	0	1.965603	1.634289	1.457229
15	1	0	2.572123	0.266529	2.393177
16	1	0	3.529872	-2.219875	-0.744490
17	1	0	1.934483	1.479490	-1.525147
18	1	0	2.522345	0.017915	-2.308964
19	1	0	3.413781	2.774836	-0.099965
20	1	0	5.155886	2.415997	-0.096138
21	1	0	5.972825	0.434406	-1.218975
22	1	0	4.824243	-0.647381	-2.040849
23	44	0	0.015632	-1.538254	0.116964
24	1	0	0.825412	-2.334902	2.906047
25	6	0	0.267503	-2.676615	2.040170
26	6	0	0.769884	-3.521254	0.978259
27	6	0	-1.132115	-2.475318	1.807217
28	6	0	-0.316316	-3.803706	0.102496
29	1	0	1.784436	-3.886566	0.869085
30	6	0	-1.499536	-3.173398	0.604335
31	1	0	-1.809682	-1.923762	2.450263
32	1	0	-0.242397	-4.347514	-0.832871
33	1	0	-2.488064	-3.218436	0.164155
34	17	0	0.166911	-1.595984	-2.372491
35	15	0	-1.343977	0.378887	0.019614
36	1	0	-2.842409	2.893405	0.732196

37	6	0	-2.352171	2.533438	1.634977
38	6	0	-2.498219	3.254940	2.825128
39	6	0	-1.563820	1.363711	1.591032
40	6	0	-1.855215	2.823162	3.996440
41	1		-3.110632	4.155840	2.837709
42	6	0	-0.916974	0.949841	2.766708
43	6	0	-1.061171	1.670288	3.962365
44	1	0	-1.967998	3.386141	4.922297
45	1	0	-0.284693	0.065345	2.735650
46	1	0	-0.548103	1.332251	4.861978
47	1	0	-2.405347	-1.281056	-2.125255
48	6	0	-3.273040	-0.940452	-1.561359
49	6	0	-3.095385	-0.114053	-0.430847
50	6	0	-4.551850	-1.365172	-1.940870
51	6	0	-4.227635	0.236934	0.327267
52	6	0	-5.676978	-0.996688	-1.187740
53	1	0	-4.664779	-1.997164	-2.821202
54	6	0	-5.506856	-0.203487	-0.046734
55	1	0	-4.127820	0.841020	1.224314
56	1	0	-6.670609	-1.335306	-1.479476
57	1	0	-6.367942	0.075359	0.559970
58	6	0	-0.949883	1.748109	-1.192402
59	6	0	-0.265386	2.905431	-0.769199
60	6	0	-1.231833	1.603016	-2.563743
61	6	0	0.106634	3.898674	-1.685448
62	1	0	-0.028000	3.050350	0.282454
63	6	0	-0.861242	2.596822	-3.479097
64	1	0	-1.729873	0.712837	-2.931942
65	6	0	-0.191779	3.749582	-3.046665
66	1	0	0.626691	4.788632	-1.332236
67	1	0	-1.090912	2.461616	-4.535215
68	1	0	0.096398	4.519975	-3.760933

---

### Thermochemistry

Zero-point correction= 0.556579(Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.589677  
Thermal correction to Enthalpy= 0.590621  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.490048  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1409.685587  
Sum of electronic and thermal Energies= -1409.652490  
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1409.651546  
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1409.752119

---

Complejo [RuClCp(PTA)<sub>2</sub>] (5)Optimized Parameters

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-1.725257	-0.114775	-0.027593
2	6	0	-1.959502	-1.317032	-1.470491
3	1	0	-1.985032	-0.745246	-2.408748
4	6	0	-3.478912	0.596877	-0.081787
5	6	0	-2.058897	-1.359879	1.357156
6	7	0	-3.184433	-2.127436	-1.356607
7	7	0	-4.525236	-0.437533	-0.138383
8	6	0	-3.177846	-2.939444	-0.125274
9	6	0	-4.473408	-1.313260	1.046381
10	7	0	-3.272086	-2.159372	1.117946
11	1	0	-4.385741	-0.634959	-2.230276
12	6	0	-4.387958	-1.277215	-1.340349
13	1	0	-5.265667	-1.934169	-1.395453
14	1	0	-3.624390	1.217642	0.811873
15	1	0	-3.571720	1.256562	-0.955023
16	1	0	-1.086357	-1.981960	-1.527291
17	1	0	-2.146244	-0.804938	2.297377
18	1	0	-1.195401	-2.026258	1.466724
19	1	0	-4.534024	-0.697362	1.951773
20	1	0	-5.352252	-1.970722	1.018178
21	1	0	-4.038951	-3.619348	-0.166571
22	1	0	-2.264668	-3.547595	-0.100663
23	44	0	-0.006908	1.432612	0.045836
24	1	0	-1.531254	2.435991	-2.324983
25	6	0	-0.832957	2.764266	-1.562020
26	6	0	0.592571	2.743017	-1.678571
27	6	0	-1.173145	3.371030	-0.295999
28	6	0	1.146258	3.339835	-0.483935
29	1	0	1.149577	2.400051	-2.544275
30	6	0	0.052885	3.705480	0.356529
31	1	0	-2.170156	3.563897	0.083154
32	1	0	2.196102	3.506787	-0.271152
33	1	0	0.139956	4.113386	1.357833
34	17	0	0.170154	1.011686	2.496374
35	15	0	1.714076	-0.113253	-0.093927
36	6	0	2.494980	-0.620137	-1.741049
37	6	0	1.627769	-1.853763	0.641426
38	6	0	3.325412	0.387301	0.758116
39	1	0	1.739472	-1.122706	-2.360981
40	7	0	3.659690	-1.508108	-1.572814

41	1	0	2.805210	0.283599	-2.282564
42	7	0	2.896563	-2.589398	0.519287
43	1	0	1.347755	-1.758330	1.697257
44	1	0	0.835702	-2.424554	0.136292
45	7	0	4.389976	-0.620840	0.622651
46	1	0	3.099509	0.566362	1.815706
47	1	0	3.667130	1.339748	0.331444
48	6	0	4.727414	-0.858182	-0.789712
49	6	0	3.287784	-2.758766	-0.889484
50	6	0	3.991165	-1.902332	1.228270
51	1	0	5.611330	-1.508412	-0.824635
52	1	0	4.987628	0.097113	-1.262893
53	1	0	2.465728	-3.237144	-1.437328
54	1	0	4.155239	-3.430886	-0.921450
55	1	0	3.692669	-1.730502	2.269189
56	1	0	4.864886	-2.567171	1.225352

### Thermochemistry

Zero-point correction= 0.472162 (Hartree/Particle)  
 Thermal correction to Energy= 0.496697  
 Thermal correction to Enthalpy= 0.497641  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.417179  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1115.323839  
 Sum of electronic and thermal Energies= -1115.299303  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1115.298359  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1115.378822

### **Compuesto [RuClCp(mPTA)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (6)**

#### Optimized Parameters

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	1.909820	-0.128908	0.312962
2	6	0	3.374339	-1.136106	-0.346226
3	1	0	3.516912	-2.025033	0.278088
4	6	0	2.802808	0.491654	1.860102
5	6	0	2.233634	1.392396	-0.756294
6	7	0	4.696601	-0.392698	-0.387435
7	7	0	4.137960	1.051810	1.553498
8	6	0	4.552072	0.890627	-1.268747
9	6	0	4.066462	2.210734	0.647173
10	7	0	3.644029	1.829789	-0.706480
11	1	0	5.103828	-0.802738	1.676108

---

12	6	0	5.062874	0.092916	1.046841
13	1	0	6.064382	0.530485	0.963847
14	1	0	2.197845	1.266932	2.344902
15	1	0	2.910995	-0.329245	2.580390
16	1	0	3.112561	-1.459433	-1.359974
17	1	0	1.595039	2.217281	-0.429249
18	1	0	1.942884	1.150685	-1.783852
19	1	0	3.362313	2.942482	1.052879
20	1	0	5.058348	2.676412	0.594572
21	1	0	5.561773	1.312267	-1.334381
22	1	0	4.221967	0.550502	-2.255328
23	44	0	0.012069	-1.420506	0.248495
24	1	0	0.361772	-2.086549	3.174160
25	6	0	0.024314	-2.494396	2.227053
26	6	0	0.811916	-3.287770	1.307653
27	6	0	-1.316968	-2.461766	1.729264
28	6	0	-0.042589	-3.703553	0.250133
29	1	0	1.855106	-3.560834	1.426726
30	6	0	-1.362178	-3.196497	0.495098
31	1	0	-2.161343	-1.982928	2.212646
32	1	0	0.260689	-4.262360	-0.628756
33	1	0	-2.237845	-3.366115	-0.118735
34	17	0	0.543566	-1.404080	-2.201505
35	15	0	-1.592833	0.325966	-0.032945
36	1	0	-3.573954	2.499656	0.568064
37	6	0	-3.084124	2.228190	1.501373
38	6	0	-3.439650	2.899213	2.676624
39	6	0	-2.091183	1.224691	1.517177
40	6	0	-2.805622	2.586028	3.889603
41	1	0	-4.210153	3.668043	2.645333
42	6	0	-1.456356	0.928580	2.735191
43	6	0	-1.809522	1.601945	3.914722
44	1	0	-3.085021	3.108058	4.803580
45	1	0	-0.676370	0.170681	2.753879
46	1	0	-1.309259	1.355215	4.850318
47	1	0	-2.139983	-1.407061	-2.322809
48	6	0	-3.099740	-1.224648	-1.842528
49	6	0	-3.172950	-0.429494	-0.678309
50	6	0	-4.249056	-1.827332	-2.366569
51	6	0	-4.415763	-0.293296	-0.032673
52	6	0	-5.488124	-1.669993	-1.727448
53	1	0	-4.171940	-2.430123	-3.270451
54	6	0	-5.563038	-0.911302	-0.553437
55	1	0	-4.506072	0.278543	0.886060
56	1	0	-6.380556	-2.144201	-2.133121
57	1	0	-6.514264	-0.796249	-0.035718
58	6	0	-1.254778	1.751159	-1.193889
59	6	0	-0.882894	3.016157	-0.693423



60	6	0	-1.295942	1.569228	-2.589730
61	6	0	-0.578307	4.072817	-1.562929
62	1	0	-0.849254	3.197457	0.378323
63	6	0	-0.991242	2.626411	-3.457419
64	1	0	-1.563899	0.608007	-3.014464
65	6	0	-0.631923	3.882879	-2.950518
66	1	0	-0.312689	5.046694	-1.153342
67	1	0	-1.039954	2.464464	-4.533174
68	1	0	-0.404900	4.705175	-3.627527
69	6	0	5.774772	-1.269798	-0.931307
70	1	0	5.503816	-1.588117	-1.942560
71	1	0	6.721733	-0.721017	-0.959487
72	1	0	5.881469	-2.151648	-0.291832

### Thermochemistry

Zero-point correction= 0.595489(Hartree/Particle)  
 Thermal correction to Energy= 0.630046  
 Thermal correction to Enthalpy= 0.630991  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.528449  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1449.761332  
 Sum of electronic and thermal Energies= -1449.726775  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1449.725830  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1449.828372

### Polarizable Continuum Model (PCM)

Model : PCM.  
 Atomic radii : UA0 (Simple United Atom Topological Model).  
 Polarization charges : Total charges.  
 Charge compensation : None.  
 Solution method : Matrix inversion.  
 Cavity : GePol (Rmin=0.200 OFac=0.890).  
           Default sphere list used, NSphG= 37.  
           Tesseræ with average area of 0.200 Ang\*\*2.  
 Solvent : Acetone, Eps= 20.700000.

### Variational PCM results

$\langle \psi(f) | H | \psi(f) \rangle$  (a.u.) = -1450.350160  
 $\langle \psi(f) | H+V(f)/2 | \psi(f) \rangle$  (a.u.) = -1450.438409  
 Total free energy in solution:  
 with all non electrostatic terms (a.u.) = -1450.417160  
 -----  
 (Polarized solute)-Solvent (kcal/mol) = -55.38  
 -----  
 Cavitation energy (kcal/mol) = 42.92

Dispersion energy (kcal/mol) = -31.59  
 Repulsion energy (kcal/mol) = 2.00  
 Total non electrostatic (kcal/mol) = 13.33

-----

**Compuesto [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (7)**

**Optimized Parameters**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-1.807929	-0.124186	-0.339025
2	6	0	-1.792181	-1.983821	-0.000481
3	1	0	-1.182806	-2.489530	-0.758210
4	6	0	-2.946513	-0.174723	-1.847367
5	6	0	-3.164714	0.278235	0.921889
6	7	0	-3.142211	-2.569822	-0.020466
7	7	0	-4.138202	-1.007842	-1.605098
8	6	0	-3.986722	-2.099010	1.028278
9	6	0	-5.011341	-0.496651	-0.600070
10	7	0	-4.393779	-0.605018	0.829180
11	1	0	-3.150388	-2.795547	-2.114631
12	6	0	-3.804285	-2.413194	-1.325812
13	1	0	-4.727179	-3.004184	-1.329112
14	1	0	-3.259649	0.843280	-2.110030
15	1	0	-2.401140	-0.574553	-2.710068
16	1	0	-1.324633	-2.150690	0.976400
17	1	0	-3.491215	1.315023	0.786943
18	1	0	-2.732831	0.183937	1.924046
19	1	0	-5.243638	0.561289	-0.760816
20	1	0	-5.940938	-1.075124	-0.566516
21	1	0	-4.926626	-2.660857	1.049264
22	1	0	-3.495927	-2.160320	2.004847
23	44	0	0.000223	1.323917	-0.080714
24	1	0	-1.313023	2.717026	-2.388771
25	6	0	-0.700643	2.900028	-1.512634
26	6	0	0.724244	2.908782	-1.490823
27	6	0	-1.169645	3.261067	-0.191651
28	6	0	1.150326	3.272543	-0.156466
29	1	0	1.364784	2.731949	-2.347923
30	6	0	-0.023435	3.492446	0.626035
31	1	0	-2.199486	3.424512	0.105505
32	1	0	2.168701	3.447808	0.171814
33	1	0	-0.040745	3.743019	1.681616
34	17	0	-0.000501	0.383371	2.241696

35	15	0	1.810377	-0.119899	-0.339779
36	6	0	2.954305	-0.160375	-1.844477
37	6	0	1.793365	-1.981774	-0.014392
38	6	0	3.162571	0.274216	0.928555
39	1	0	2.411904	-0.554554	-2.711641
40	7	0	4.145102	-0.995081	-1.603436
41	1	0	3.268417	0.859291	-2.099522
42	7	0	3.143437	-2.567706	-0.033112
43	1	0	1.187001	-2.482137	-0.778109
44	7	0	4.391881	-0.608604	0.834414
45	1	0	2.727064	0.173775	1.928530
46	1	0	3.489447	1.311915	0.801383
47	6	0	5.014616	-0.490662	-0.591803
48	6	0	3.810338	-2.402293	-1.334897
49	1	0	5.944045	-1.069432	-0.558789
50	1	0	5.247511	0.568318	-0.744584
51	1	0	3.159392	-2.779368	-2.128683
52	1	0	4.733293	-2.993180	-1.338732
53	6	0	-5.402014	-0.205763	1.862111
54	1	0	-5.701609	0.833260	1.694009
55	1	0	-6.279857	-0.855233	1.789828
56	1	0	-4.956475	-0.299226	2.857045
57	1	0	5.696717	0.823535	1.713822
58	6	0	5.396374	-0.216551	1.873745
59	1	0	6.274368	-0.865686	1.800274
60	1	0	4.947129	-0.316727	2.866360
61	1	0	1.322051	-2.155704	0.959450
62	6	0	3.983954	-2.103867	1.021963
63	1	0	4.923714	-2.665960	1.042848
64	1	0	3.489403	-2.171618	1.996213

### Thermochemistry

Zero-point correction= 0.555179 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.583103  
Thermal correction to Enthalpy= 0.584047  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.497334  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1194.569973  
Sum of electronic and thermal Energies= -1194.542049  
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1194.541105  
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1194.627818

### Polarizable Continuum Model (PCM)

Model : PCM.  
Atomic radii : UAO (Simple United Atom Topological Model).  
Polarization charges : Total charges.

Charge compensation : None.  
 Solution method : Matrix inversion.  
 Cavity : GePol (RMin=0.200 OFac=0.890).  
           Default sphere list used, NSphG= 29.  
           Tesseræ with average area of 0.200 Ang\*\*2.  
 Solvent : Acetone, Eps= 20.700000.

### Variational PCM results

<psi(f)| H |psi(f)> (a.u.) = -1195.121075  
 <psi(f)|H+V(f)/2|psi(f)> (a.u.) = -1195.340208  
 Total free energy in solution:  
 with all non electrostatic terms (a.u.) = -1195.325114  
 -----  
 (Polarized solute)-Solvent (kcal/mol) = -137.51  
 -----  
 Cavitation energy (kcal/mol) = 35.29  
 Dispersion energy (kcal/mol) = -27.11  
 Repulsion energy (kcal/mol) = 1.29  
 Total non electrostatic (kcal/mol) = 9.47  
 -----

### Ligando PPh<sub>3</sub>

#### Optimized Parameters

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.034707	0.025136	0.013661
2	6	0	-0.020166	0.009263	1.877147
3	6	0	1.243951	0.026135	2.501421
4	6	0	-1.168611	-0.063613	2.687984
5	6	0	1.357752	-0.001708	3.897553
6	1	0	2.147216	0.058551	1.891239
7	6	0	-1.056028	-0.104891	4.085911
8	1	0	-2.156044	-0.095651	2.231365
9	6	0	0.205750	-0.068591	4.695691
10	1	0	2.343723	0.017401	4.360929
11	1	0	-1.955955	-0.164184	4.697516
12	1	0	0.292024	-0.100977	5.781376
13	6	0	-1.808639	-0.397117	-0.368850
14	6	0	-2.822298	0.547154	-0.616685
15	6	0	-2.132139	-1.767364	-0.442358
16	6	0	-4.127018	0.132028	-0.922965

17	1	0	-2.594283	1.610512	-0.577970
18	6	0	-3.437583	-2.184011	-0.734760
19	1	0	-1.356834	-2.514757	-0.270781
20	6	0	-4.440380	-1.233501	-0.978694
21	1	0	-4.898371	0.877071	-1.116244
22	1	0	-3.668834	-3.247687	-0.782245
23	1	0	-5.454010	-1.554722	-1.216499
24	6	0	0.025358	1.849178	-0.362430
25	6	0	0.394039	2.213654	-1.673185
26	6	0	-0.248614	2.869678	0.567111
27	6	0	0.466553	3.560657	-2.052484
28	1	0	0.626625	1.437839	-2.403350
29	6	0	-0.162196	4.219123	0.193653
30	1	0	-0.524202	2.614409	1.588650
31	6	0	0.190880	4.569402	-1.117306
32	1	0	0.747840	3.821862	-3.072214
33	1	0	-0.373245	4.996199	0.927900
34	1	0	0.256853	5.617876	-1.406391

### Thermochemistry

Zero-point correction= 0.272641 (Hartree/Particle)  
 Thermal correction to Energy= 0.288676  
 Thermal correction to Enthalpy= 0.289620  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.226309  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -701.230535  
 Sum of electronic and thermal Energies= -701.214501  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -701.213557  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -701.276868

### Polarizable Continuum Model (PCM)

Model : PCM.  
 Atomic radii : UA0 (Simple United Atom Topological Model).  
 Polarization charges : Total charges.  
 Charge compensation : None.  
 Solution method : Matrix inversion.  
 Cavity : GePol (Rmin=0.200 OFac=0.890).  
           Default sphere list used, NSphG= 19.  
           Tesseræ with average area of 0.200 Ang\*\*2.  
 Solvent : Acetone, Eps= 20.700000.

### Variational PCM results

$\langle \psi(f) | H | \psi(f) \rangle$  (a.u.) = -701.501390  
 $\langle \psi(f) | H+V(f)/2 | \psi(f) \rangle$  (a.u.) = -701.518355  
 Total free energy in solution:

with all non electrostatic terms	(a.u.) = -701.509448
-----	
(Polarized solute)-Solvent	(kcal/mol) = -10.65
-----	
Cavitation energy	(kcal/mol) = 24.97
Dispersion energy	(kcal/mol) = -21.01
Repulsion energy	(kcal/mol) = 1.63
Total non electrostatic	(kcal/mol) = 5.59
-----	

**Ligando PTA (2)****Optimized Parameters**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.133887	0.235281	-0.110259
2	6	0	-0.014815	-0.026035	1.774853
3	1	0	0.995277	-0.032897	2.207310
4	6	0	0.731539	-1.543242	-0.457194
5	6	0	-1.700398	-0.159346	-0.457194
6	7	0	-0.715665	-1.257648	2.175072
7	7	0	-0.054358	-2.599964	0.201222
8	6	0	-2.097778	-1.274186	1.666536
9	6	0	-1.461575	-2.568444	-0.232728
10	7	0	-2.207453	-1.374743	0.201222
11	1	0	1.020353	-2.435054	2.003631
12	6	0	-0.023927	-2.454312	1.666536
13	1	0	-0.508877	-3.337187	2.104331
14	1	0	0.716784	-1.711624	-1.542964
15	1	0	1.780125	-1.628424	-0.140049
16	1	0	-0.536650	0.838847	2.207310
17	1	0	-1.837622	-0.258038	-1.542964
18	1	0	-2.309227	0.698625	-0.140049
19	1	0	-1.501204	-2.638084	-1.327316
20	1	0	-1.964049	-3.451448	0.184718
21	1	0	-2.609092	-2.142059	2.104332
22	1	0	-2.614620	-0.366570	2.003631

**Ligando (mPTA) (3)****Optimized Parameters**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.017833	-0.029435	0.024447
2	6	0	-0.011697	-0.019306	1.923068
3	1	0	1.023564	-0.017538	2.285093
4	6	0	0.523264	-1.844204	-0.129689
5	6	0	-1.876901	-0.390049	-0.129689
6	7	0	-0.722109	-1.191882	2.579017
7	7	0	-0.251404	-2.769137	0.718618
8	6	0	-2.214320	-1.239375	2.111026
9	6	0	-1.682837	-2.777617	0.378374
10	7	0	-2.338062	-1.504922	0.718618
11	1	0	0.986112	-2.479239	2.382549
12	6	0	-0.073324	-2.536511	2.111026
13	1	0	-0.565478	-3.316452	2.702841
14	1	0	0.421800	-2.153631	-1.176473
15	1	0	1.588414	-1.927295	0.119622
16	1	0	-0.489447	0.899129	2.285093
17	1	0	-2.104188	-0.623245	-1.176473
18	1	0	-2.443705	0.515590	0.119622
19	1	0	-1.799038	-2.969413	-0.691888
20	1	0	-2.174355	-3.588896	0.928793
21	1	0	-2.677768	-2.036708	2.702841
22	1	0	-2.654066	-0.273814	2.382549
23	6	0	-0.654093	-1.079617	4.066075
24	1	0	-1.133878	-0.148558	4.383783
25	1	0	-1.169412	-1.930180	4.523882
26	1	0	0.393300	-1.073808	4.383783

**Thermochemistry**

Zero-point correction= 0.233259(Hartree/Particle)  
 Thermal correction to Energy= 0.242291  
 Thermal correction to Enthalpy= 0.243235  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.200212  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -446.105042  
 Sum of electronic and thermal Energies= -446.096010  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -446.095066  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -446.138089

**Polarizable Continuum Model (PCM)**

Model : PCM.  
Atomic radii : UA0 (Simple United Atom Topological Model).  
Polarization charges : Total charges.  
Charge compensation : None.  
Solution method : Matrix inversion.  
Cavity : GePol (RMin=0.200 OFac=0.890).  
          Default sphere list used, NSphG= 11.  
          Tesseræ with average area of 0.200 Ang\*\*2.  
Solvent : Acetone, Eps= 20.700000.

-----

**Variational PCM results**

$\langle \psi(f) | H | \psi(f) \rangle$  (a.u.) = -446.336852  
 $\langle \psi(f) | H+V(f)/2 | \psi(f) \rangle$  (a.u.) = -446.416293  
Total free energy in solution:  
  with all non electrostatic terms (a.u.) = -446.412509

-----

(Polarized solute)-Solvent (kcal/mol) = -49.85

-----

Cavitation energy (kcal/mol) = 15.57  
Dispersion energy (kcal/mol) = -13.84  
Repulsion energy (kcal/mol) = 0.64  
Total non electrostatic (kcal/mol) = 2.37

-----