



# TRABAJO FIN DE MASTER

**Síntesis y Caracterización de Nuevos Complejos  
Heterometálicos (Ru-Co, Ru-Zn, Ru-Ni) con el ligando soluble  
en agua dmoPTA (dmoPTA=3,7-dimethyl 1,3,7-triaza-5-  
phosphabicyclo[3.3.1]nonane; M = Co, Zn, Ni): Estudio de sus  
propiedades catalíticas para la isomerización de 1-octen-3-ol**

**LUIS MANUEL AGUILERA SÁEZ**

Director del Trabajo:  
Prof. Dr. D. ANTONIO MANUEL ROMEROSA NIEVAS

Co-director del Trabajo:  
Dr. D. MANUEL SERRANO RUIZ

ALMERÍA – ESPAÑA

JUNIO 2012



## **Síntesis y Caracterización de Nuevos Complejos**

**Heterometálicos (Ru-Co, Ru-Zn, Ru-Ni) con el ligando soluble en agua**

**dmoPTA (dmoPTA=3,7-dimethyl 1,3,7-triaza-5-**

**phosphabicyclo[3.3.1]nonane; M = Co, Zn, Ni): Estudio de sus**

**propiedades catalíticas para la isomerización de 1-octen-3-ol**

Trabajo fin de master correspondiente al master Química Avanzada Aplicada especialidad en Química Inorgánica presentado por:

**Luis Manuel Aguilera Sáez**

Visado en Almería a Junio de 2012

Director del Trabajo

**Prof. Dr. D. Antonio Manuel Romerosa Nievas**

Co-director del Trabajo

**Dr. D. Manuel Serrano Ruiz**

# INDICE

## 1. Introducción

## 2. Objetivos

## 3. Materiales y métodos

### 3.1. Síntesis de $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-MCl}_2]$

(M= Co (1), Zn (2), Ni (3)).

-  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (1)

-  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

-  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (3)

### 3.2. Isomerización catalítica de 1-octen-3-ol a la correspondiente octanona.

## 4. Caracterización

4.1.  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (1)

4.2.  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

4.3.  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (3)

4.4. Determinación estructural mediante difracción de rayos X de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

4.5. Determinación estructural mediante difracción de rayos X de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (3)

## 5. Resultados y discusión

## 6. Conclusiones

## 7. Bibliografía

## 8. Apéndice



## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha visto incrementado exponencialmente el interés por la catálisis homogénea debido al gran número de ventajas que proporciona a la síntesis química, como por ejemplo la posibilidad de modelar a nivel molecular las propiedades de las especies catalíticas incidiendo particularmente en los ligandos que constituyen la esfera de coordinación del metal, lo que conduce a reacciones más selectivas en condiciones más suaves. De manera general, las reacciones mediadas catalíticamente en fase homogénea suelen ser selectivas, se llevan a cabo en un solo paso, poseen altos rendimientos y altos números de ciclos catalíticos. Además, es posible optimizar los procesos catalíticos a través de los mecanismos de reacción a escala molecular.

Su aplicación a escala industrial se encuentra limitada debido a que posee una serie de inconvenientes. El principal inconveniente es la separación de los productos de reacción del catalizador y la recuperación cuantitativa del mismo en su forma activa. Habitualmente la separación se realiza mediante destilación, este proceso puede provocar tanto la degradación de una fracción de productos mediante procesos de polimerización como la inhibición del catalizador. Para evitar los problemas derivados del uso de la destilación como método de separación se podría someter al catalizador a una secuencia de modificaciones químicas y de extracciones, sin embargo, mediante este método se observan pérdidas de metal. Debido a estos inconvenientes, es difícil la purificación de los productos, de manera que el proceso se vuelve poco adecuado tanto desde el punto de vista económico como ecológico.

Con el propósito de separar, recuperar y reciclar el catalizador metálico de los productos orgánicos así como de disminuir la contaminación producida por los derivados producidos al destruirse el catalizador, se han buscado diversas alternativas de entre las cuales destaca la catálisis bifásica. Esta se basa en el uso de dos disolventes no miscibles, de tal manera que el sistema catalítico quede atrapado en una de las fases (Orgánica polar, Fluorada, líquidos iónicos o acuosa) y los productos se encuentren en la otra fase (disolvente Orgánico).



Los sistemas bifásicos más utilizados en catálisis bifásica son:

- Sistema *Disolvente Apolar/Disolvente Orgánico polar*
- Sistema *Disolvente Orgánico/Líquidos iónicos*
- Sistema *Disolvente Orgánico/Disolvente Perfluorado*
- Sistema *Disolvente Orgánico/Agua*: Se trata del sistema más usado en catálisis bifásica a nivel académico y a escala industrial debido a las propiedades del agua como medio de reacción hace que disminuya la contaminación y los costes económicos de los procesos. No obstante, es indispensable disponer de catalizadores adecuados solubles en agua.

Para poder obtener complejos metálicos acuo-solubles, se debe tener, un metal activo en el proceso catalítico objetivo y ligandos adecuados que le proporcionen al complejo tanto solubilidad en agua como estabilidad frente a ella.

Los ligandos solubles en agua conocidos se pueden clasificar en:

1. Ligandos hidrosolubles: que a su vez se pueden dividir en 3 tipos:

1.1. *Ligandos aniónicos*:

- Ligandos con grupos sulfonato. Algunos ejemplos son el  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})$  (TPPMS) y el  $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$  (TPPTS)
- Ligandos con grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) como son los compuestos PCO o la fosfina quiral  $\text{P}_2\text{CO}$
- Ligandos con grupos fosfonato ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ) como el PFOS1

1.2. *Ligandos catiónicos*:

- Ligandos con grupos amonio cuaternario ( $\text{NR}_4^+$ ). Algunos ejemplos muy conocidos son el AMPHOS y el PTAH
- Ligandos con grupos guanidino, sintetizados recientemente, como el caso del ligando PGUA



1.3. *Ligandos Neutros:*

- Derivados de azúcares o de poliéteres, el PTA el cual esta siendo últimamente muy utilizado

2. *Ligandos anfifílicos:*

- Son ligandos que cambian su solubilidad en función del valor de pH del medio

Las fosfinas terciarias solubles en agua han sido la clase de ligandos más usados en catálisis en agua debido a que poseen átomos dadores que pueden estabilizar el centro metálico a lo largo de varios ciclos catalíticos.

La mayoría de complejos metálicos que catalizan procesos de isomerización de alcoholes alílicos han sido estudiados generalmente en disolventes orgánicos, sin embargo el agua como medio de reacción es cada vez más interesante tanto para la industria como desde un punto de vista académico. Las reacciones catalíticas en agua mediadas con compuestos de coordinación acuo-solubles son una alternativa a aquellas en disolventes orgánicos. Se ha demostrado que la presencia de agua proporciona mayores rendimientos, reactividad y permite que las condiciones de reacción sean más suaves que en disolventes orgánicos. El sistema bifásico *Disolvente Orgánico/Agua* permite separar adecuadamente los productos orgánicos solubles en la fase orgánica del catalizador el cual es soluble en la fase acuosa.

La isomerización de alcoholes alílicos en presencia de agua es un procedimiento sintético previsiblemente más económico, ecológico y por lo tanto más conveniente que en disolventes orgánicos. Aunque, hay que tener en cuenta, que los resultados con respecto a aplicaciones prácticas de la isomerización de alcoholes alílicos en agua están aún en sus estadios iniciales. A pesar del interés económico y del aspecto ecológico de la isomerización catalizada en agua de alcoholes alílicos y de que ha sido estudiada durante más de 60 años, solo recientemente se han realizado avances significativos en el uso del agua como medio de reacción. Por el momento, han mostrado ser catalíticamente activos en reacciones de isomerización de alcoholes alílicos en agua, complejos cuyo centro metálico es Rutenio, Rodio o Níquel<sup>23</sup>.

El proceso de isomerización de alcoholes alílicos en aldehídos requiere de dos etapas, una primera de oxidación (Reducción) seguida de otra de reducción (Oxidación), o bien, mediante un solo paso más eficiente que requiere que el proceso de isomerización este catalizado.

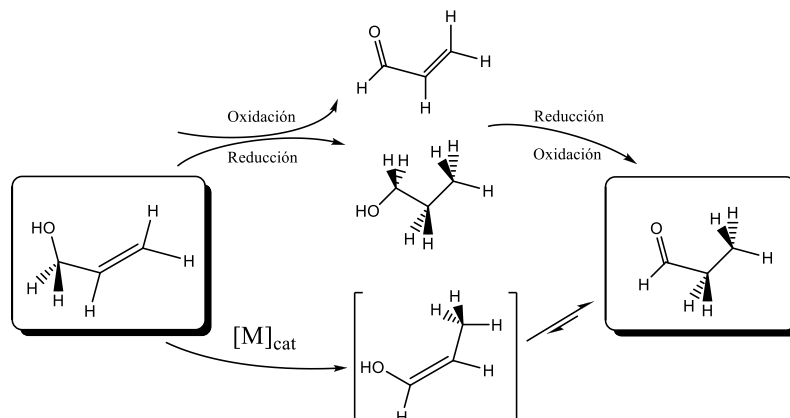


Figura 1.1. Isomerización de alcoholes alílicos

Ciertos sustratos sensibles, no podrían sobrevivir a las condiciones requeridas para el proceso de oxidación y/o reducción, por lo que las isomerizaciones redox catalíticas son muy útiles en este tipo de síntesis donde se requieren condiciones suaves de reacción. Existe una fuerte dependencia sobre el tipo de sustitución en el doble enlace C=C de los alcoholes alílicos, de manera que conforme aumenta el número de sustituyentes en el doble enlace la reacción se vuelve menos favorable.

Centrándonos en los catalizadores cuyo centro metálico esta formado por Ru(II), se ha observado mediante numerosos experimentos sobre las propiedades catalíticas del  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en reacciones de isomerización en agua que las especies de Ru(II) participan en el proceso catalítico.<sup>5,6,7</sup> Tras estos experimentos se pudo comprobar como el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3](\mathbf{1})$  se trataba de un catalizador activo para la isomerización redox de alcoholes alílicos y homoalílicos en agua. Con el fin de aumentar la solubilidad en agua de los complejos, se comenzaron a usar complejos metálicos de Ru(II) conteniendo como ligandos fosfinas solubles en agua tales como PTA y derivados (Ej: THPA).

Deberíamos mencionar los trabajos realizados por F. Joó y otros<sup>8,9</sup> a lo largo de los años 2004 y 2006, en los cuales se describe el nuevo complejo  $[\text{RuCl}(\text{X})(1\text{-butil-3-}$



metilimidazol-2-iliden)(p-isopropiltolueno)]<sup>n+</sup> (**2**:X=Cl<sup>-</sup>, n=0; **3**:X=PTA, n=1), el cual fue el primer catalizador efectivo para la isomerización de alcoholes alílicos en sistemas bifásicos Disolvente Orgánico/Agua. El complejo **2** es capaz de llevar a cabo la reacción de isomerización de octen-3-ol en 40 minutos a 80 °C y a 1 bar de presión (TON=251).

Nuestro grupo de investigación en colaboración con el grupo del profesor F. Joó<sup>10</sup> llevo a cabo el estudio de las propiedades catalíticas de los siguientes complejos Na<sub>4</sub>[{RuCl(μ-Cl)(mtppps)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>](**9**), Na<sub>4</sub>[{RuCl(μ-Cl)(C=C=CPh<sub>2</sub>)(mtppps)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>](**10**), Na<sub>2</sub>[RuClCp(mtppps)<sub>2</sub>](**11**), Na[Ru(CO)Cp(mtppps)<sub>2</sub>](**12**), en la isomerización de alcoholes alílicos en agua y sistemas bifásicos. Los complejos mostraron buenas propiedades catalíticas con valores de TOF superiores a 2226 h<sup>-1</sup> en el intervalo de temperatura de 50-80 °C y bajo aire. Sin embargo, fue necesario ajustar el pH de la fase acuosa (4-7) para obtener la óptima conversión.

En base a los interesantes resultados obtenidos, el equipo llevo a cabo una extensa búsqueda de complejos de Ru(II) más estables al aire y más económicos de sintetizar. Así, dos nuevos complejos acuo-solubles [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(**13**) y [RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>-KO)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(**14**), fueron obtenidos como catalizadores activos para la isomerización redox de alcoholes alílicos en agua y en el sistema bifásico Agua/Disolvente Orgánico a 80 °C. El complejo **14** fue el más activo para la isomerización de octen-1-en-3-ol (TOF = 162h<sup>-1</sup>) mostrando valores máximos de actividad para valores de pH= 4,75. A su vez, el complejo **13** mostró una actividad catalítica menor (TOF = 9,6 h<sup>-1</sup>) que disminuye conforme aumenta el pH.

Estudios de RMN de la reacción de isomerización catalizada por ambos complejos mostraron que los componentes del Tampón fosfato, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, interaccionaban fuertemente con las especies iónicas del complejo [RuClCp(mPTA)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> y [RuCp(mPTA)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>-KO)]<sup>3+</sup>, a partir de estos resultados se demostró que el tampón actúa interaccionando con el centro metálico activo y por lo tanto puede influir en gran parte en sus propiedades catalíticas. Es importante destacar que el complejo **14** permanece activo en presencia de aire, lo cual se trata de un aspecto práctico muy significativo.





Además de las reacciones de isomerización de alcoholes alílicos, los complejos de Ru(II) han sido utilizados también con buenos resultados en reacciones catalíticas en tándem. Este tipo de reacciones están comenzando a ser muy estudiadas en estos últimos años, debido a su gran versatilidad y a que pueden reducirse tanto los costes como los tiempos de reacción. Al considerar las reacciones secuenciales en tándem, hay que tener en cuenta la compatibilidad del catalizador con el material residual (disolvente, aditivos, otros catalizadores) de los pasos anteriores<sup>11,12,13</sup>

Cadierno, Gimeno y colaboradores<sup>14,15,16,17</sup> recientemente, presentaron un estudio sobre un método simple y altamente eficiente para la reducción selectiva del enlace insaturado de alcoholes alílicos, basado en un proceso en tándem de isomerización redox seguido de una transferencia de hidrógeno catalizada por un complejo de rutenio. El resultado neto, es un único método que puede ser utilizado como alternativa a la clásica hidrogenación del doble enlace C=C catalizada por metales de transición ya que se lleva a cabo bajo condiciones relativamente suaves. El estudio se llevó a cabo con dos complejos altamente estables,  $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^2:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})\text{Cl}_2]$ (**17**) y  $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2]$ (**29**)<sup>17</sup> en disolventes orgánicos y en agua. La fuente de hidrógeno usada fue formato sódico que reacciona con el centro metálico para dar lugar a la especie activa [M]-H.

Los resultados experimentales muestran que:

- El proceso de transferencia de hidrógeno (TH) es el paso determinante de reacción y que el complejo **29** es el mejor catalizador en reacciones de isomerización-reducción en tándem de alcoholes alílicos monosustituídos en el doble enlace C=C.
- La isomerización redox es el paso más lento en el caso de alcoholes alílicos di,tri-sustituídos, proporcionando en este caso el complejo **17** la mayor actividad.
- En agua el paso limitante es la transferencia de hidrógeno, lo que favorece la isomerización de alcoholes alílicos primarios.

Una reacción en tándem catalizada por un catalizador de rutenio muy interesante es la síntesis de metiletilacetona (MEK) a partir de butenos (Figura 1.2). Aunque el 1,3-butadieno es una alternativa como material de partida más atractiva.

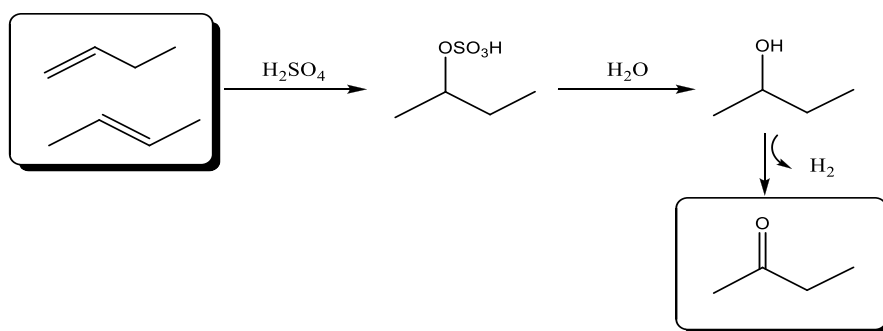


Figura 1.2. Síntesis de MEK mediante reacción en tándem

Drent y colaboradores<sup>18</sup> en el año 1994, publicaron que mezclando a la vez,  $\text{RuCl}_3$ ,  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  (Hacac=pentano-2,4-diona) y 2,2'-bipiridina (Bipy o phen) se obtiene un sistema que cataliza la directa conversión de 1,3-butadieno a metietilacetona (MEK) en agua o en sistema bifásico Agua/Diglima, en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y con una buena selectividad (95%,  $T^a=155\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TON}=1200$ ,  $t=32\text{ h}$ ). Con el fin de conocer la influencia del ácido en la reacción se realizó un estudio, el cual sugiere que las propiedades coordinativas del ácido-base conjugada juegan un papel decisivo en el proceso catalítico.

Bouwman y otros<sup>19</sup> en el año 2001, bajo condiciones optimizadas, publicaron que el sistema  $\text{RuCl}_3$ -phen ( $\text{TOF}=960\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{TON}=2750$ ,  $t=10\text{ h}$ ) catalizaba la reacción mejor que el sistema  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ -phen. Poco después, el mismo grupo describió que el complejo  $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dmsO})(\text{phen})]$ (**30**) y el  $\text{cis,cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{phen})]$ (**31**) eran activos precursores para la directa conversión del 1,3-butadieno en butanona, siendo el más activo de ellos el **30** ( $\text{TON}=2050, t=6\text{h}$ ), mientras que el **31** ( $\text{TON}=1300, t=7\text{ h}$ ).

Otro tipo de reacción en tándem de interés es la isomerización de alcoholes alílicos en tándem seguida por reacción aldólica. Las reacciones aldólicas son reacciones muy importantes para la formación de enlaces C-C en síntesis orgánica. Según la literatura<sup>20,21,22</sup> el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**) cataliza las reacciones de acoplamiento entre alcoholes alílicos, aldehídos y iminas en agua o en sistemas bifásicos Agua/Tolueno. Se han examinado una variedad de aldehídos aromáticos bajo condiciones similares (Agua o Agua/Tolueno (4:1);  $t=5\text{ h}$ ). Los productos aldólicos deseados se obtuvieron con rendimientos moderados (35-70%,  $\text{sin/anti}= 60/40\text{-}74/26$ ).



Sin embargo, los resultados exhiben una tendencia inversa en cuanto a la reactividad de los aldehídos en comparación con la condensación aldólica en líquidos iónicos y bifase acuosa. Para determinar el mejor catalizador para las reacciones en tándem se llevó a cabo el estudio de la reactividad entre iminas y 3-buten-2-ol. Como se esperaba, el sistema Disolvente/Catalizador determinó el producto resultante. Tanto en agua como en disolventes orgánicos se obtuvo el producto anti sin tener en cuenta el sustrato usado.

No obstante, la diastereoselectividad de la reacción no fue muy alta, y los aldehídos ricos en electrones dieron rendimientos más bajos que los sustratos deficientes en electrones. La reacción fue descrita por un mecanismo donde el complejo de Rutenio isomeriza el alcohol alílico a un enol, el cual se coordina al catalizador de Rutenio y mediante un acoplamiento entre el complejo enol-Rutenio con el aldehído (o imina) genera el aldol o producto tipo Mannich.

En definitiva, la elevada actividad catalítica mostrada por los complejos de Ru(II) con fosfinas solubles en agua en procesos de isomerización de alcoholes alílicos y la posible aplicación en reacciones en tándem justifica continuar con el estudio de esta familia de complejos. En este trabajo se presenta la síntesis de complejos heterometálicos de Ru(II)-M (M=metal) que contienen la fosfina soluble en agua dmoPTA. Este tipo de complejos heterodimetálicos disponen dos posibles centros catalíticos y por lo tanto podrían ser activos catalizadores en aquellas reacciones en tándem en donde se puedan compaginar la actividad de ambos centros catalíticos. Se han sintetizado y caracterizado completamente tres nuevos complejos heterometálicos de Ru(II) solubles en agua de fórmula general  $[RuClCp(PPh_3)-\mu-dmoPTA-1\kappa P:2\kappa^2 N,N'-MCl_2](dmoPTA=3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane; M = Co, Zn, Ni)$  y se han estudiado sus propiedades catalíticas en reacciones de isomerización de alcoholes alílicos, como primer paso para estudiar su posible actividad en reacciones tándem. Se ha puesto especial interés en la obtención de un complejo Ru-Zn con el objetivo de poder determinar el comportamiento en disolución de este tipo de complejos ya que debido al paramagnetismo de los átomos de Co y Ni, no es posible estudiar el comportamiento en disolución de los complejos Ru-Co y Ru-Ni mediante espectroscopia RMN.



## 2. OBJETIVOS

- Síntesis de nuevos complejos heterometálicos (Ru-Co, Ru-Zn, Ru-Ni) con el ligando soluble en agua dmoPTA (dmoPTA=3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo-[3.3.1]nonane).
- Caracterización de los tres complejos obtenidos mediante el uso de las siguientes técnicas espectroscópicas: RMN ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ), IR, Difracción de rayos X de monocristal, Voltametría cíclica, UV-vis.
- Estudio de las propiedades catalíticas en fase acuosa de los nuevos complejos sintetizados en la isomerización de 1-octen-3-ol en la correspondiente octanona.



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En la realización de la presente memoria se utilizaron reactivos de grado técnico (Panreac, SDS, Aldrich, Merck, Sigma) que se emplearon sin purificación previa. Los disolventes fueron desoxigenados antes de ser usados y todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte usando las técnicas Schlenk. El Argón fue de calidad AR ALPHA 1 (Air Liquide) y el Nitrógeno de calidad 40.

Los espectros de RMN ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) se realizaron en un espectrofotómetro BRUKER AVANCE DPX 300 ( $^1\text{H}$  300,130 MHz,  $^{31}\text{P}$  121,495 MHz,  $^{13}\text{C}$  75,47 MHz) perteneciente a los Servicios Técnicos de la Universidad de Almería. Las muestras para RMN se prepararon en tubos de 5 mm de diámetro, usándose disolventes deuterados y tomando como referencia (0 ppm) el TMS para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 M en  $\text{D}_2\text{O}$  para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Tomando como positivos los valores a campo bajo.

Los análisis elementales de C, H, N y S se realizaron mediante un equipo Elementar vario micro: Analizador elemental de CHNS, perteneciente a los Servicios Técnicos de la Universidad de Almería.

Los difractogramas de rayos X de monocristal han sido registrados mediante un difractómetro BRUKER APEX CCD con radiación  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) de Molibdeno a temperatura ambiente (293 K) y a baja temperatura (100 K) pertenecientes a los Servicios Técnicos de la Universidad de Almería (se expresa un especial agradecimiento a la Dr. Sonia Mañas Carpio responsable del instrumento).

Las estructuras cristalinas han sido resueltas mediante los programas SIR 97 y SHELXS-97 y afinadas mediante el programa SHELXTL. Salvo que se indique lo contrario, se han suprimido los átomos de hidrógeno con objeto de hacer más clara la representación.



Para medir los espectros de IR se utilizó un espectrofotómetro IR- BRUKER Vertex 70- RAM II y para los espectros de UV-vis (estado sólido) se usó un espectrofotómetro Jasco V-670 ambos pertenecientes al laboratorio LIDIR (UAL-CTAP).

Los espectros UV-vis (disolución) se realizaron mediante un espectrofotómetro Jasco V-650 y las medidas de electroquímica fueron realizadas mediante un equipo Versa STAT 3 de Princeton applied research (Model 616 RDE).

Además de los reactivos e instrumental mencionados, se utilizó el equipamiento del Grupo de Investigación de “Química de Coordinación, Organometálica y Fotoquímica” (FQM-317) del Área de Química Inorgánica del Departamento de Química Física, Bioquímica y Química Inorgánica (UAL) y del Centro de Investigaciones Solares (CIESOL).

### 3.1. SÍNTESIS DE $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-MCl}_2]$ (M= Co (1), Zn (2), Ni (3))

La síntesis de los tres complejos se llevo a cabo mediante un procedimiento similar:

A una disolución de  $[\text{RuClCp}(\text{HdmoPTA})(\text{PPh}_3)] (\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (0,350 g, 0,44 mmol: **1**, **2** ; 0,4 g, 0,51 mmol: **3**) en EtOH (140 mL: **1**, **2**; 160 mL: **3**) se añadió  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  (**1**, **2**: 0,0512 g, 0,45 mmol; **3**: 0,0585 g, 0,52 mmol) y se agitó a temperatura ambiente hasta completa disolución. Se adicionó  $\text{CoCl}_2$  (0,0577 g, 0,44 mmol) y  $\text{ZnCl}_2$  (0,060 g, 0,44 mmol) para dar lugar respectivamente después de refluir durante 3 h a **1** y **2**, y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,123 g, 0,51 mmol) para después de un reflujo de 6 h obtener **3**. Se redujo el volumen del disolvente a 5 mL bajo presión reducida y a temperatura ambiente. El polvo verde oscuro (**1**), amarillo (**2**) y marrón claro (**3**) obtenido se filtró y se lavó con EtO<sub>2</sub> (2 x 5 mL), secándose bajo vacío. El sólido cristalino se disolvió en  $\text{CHCl}_3$ , se filtró con celite y el filtrado se evaporó mediante vacío hasta un volumen de 2 mL aproximadamente. Por adición de EtO<sub>2</sub> (10 mL), se obtuvo un precipitado, que se filtró y se secó bajo vacío.



### 3.1.1. [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-CoCl<sub>2</sub>] (1)

**Rendimiento:** 75 % (0,255 g)

- Análisis elemental en % para C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>RuCo (766,3)

Calculado: C 46,98; H 4,70; N 5,48

Encontrado: C 46,72; H 4,71; N 5,39

- S<sub>25°C</sub> (Cloroformo) = 12.5 mg/mL; S<sub>25°C</sub> (DMSO) = 1.54 mg/mL; S<sub>25°C</sub> (H<sub>2</sub>O) < 0.1 mg/mL

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν (ArH) 3071, 3057 (de); ν (CH) 2961, 2915, 2861; δ<sub>as</sub> (CH<sub>3</sub>), δ (CH<sub>2</sub>) 1434 (me); ν (C-N) 1029, 1071 (me); δ<sub>fdp</sub> (C<sub>ar</sub>H) 757, 745 (me); δ<sub>fdp</sub> (C=C<sub>ar</sub>) 696 (i). <sup>1</sup>H-RMN (300.13 MHz, 22°C, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7, 7.6 (sa, PPh<sub>3</sub>, 15 H), 10 (sa, Cp, 5 H), 94-138 (m, dmoPTA, 16 H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (75.47 MHz, 22°C, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 92.8 (s, Cp), 128-139 (m, PPh<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (121.49 MHz, 22°C, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 277 (ma, dmoPTA), 50.28 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33.3 Hz, PPh<sub>3</sub>). UV-vis (Estado sólido, 22 °C, nm): 370(i), 553(me), 574(me), 627(me), 901(de), 1275(me). UV-vis (CHCl<sub>3</sub>, 22°C, nm): 241(ε = 16420), 329(ε = 2512), 358(ε = 2000), 418(ε = 864), 549(ε = 147), 568(ε = 229), 632(ε = 411) Voltametría cíclica: E<sub>Oxi</sub> = 0.92 mV; E<sub>red</sub> = 0.76 mV; E<sub>1/2</sub> = 0.84 mV.

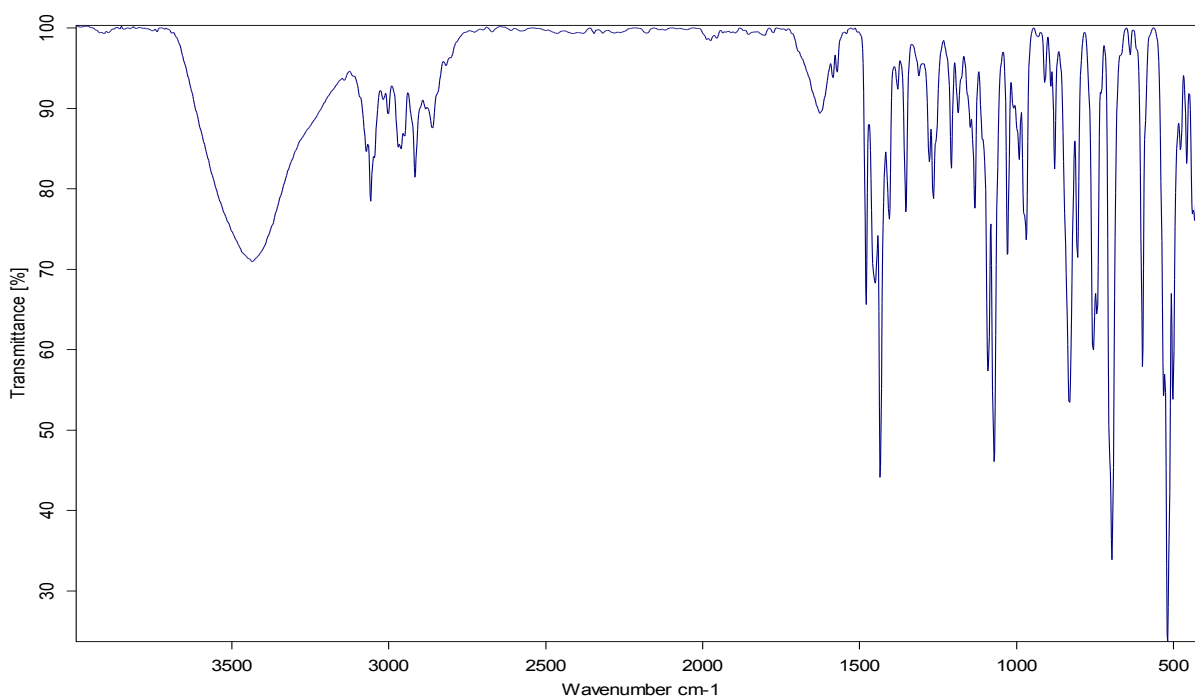


Figura 3.1. IR (KBr) de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-CoCl<sub>2</sub>] (1)

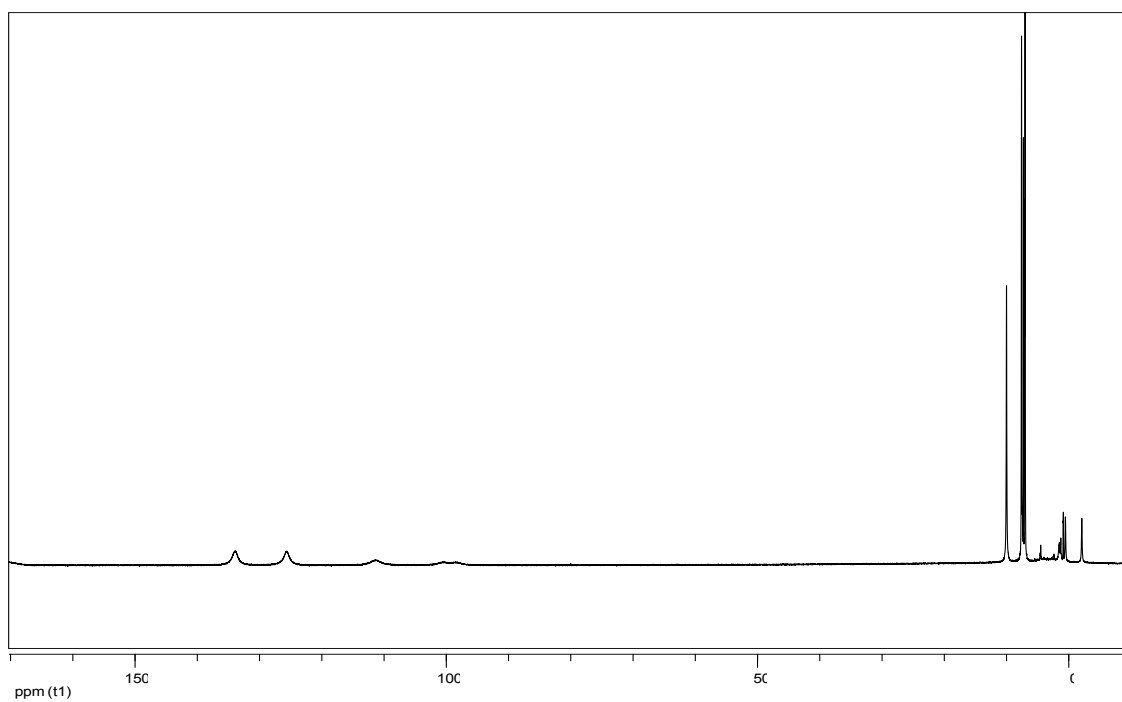


Figura 3. 2. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, T. amb.) de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-CoCl<sub>2</sub>] (1)

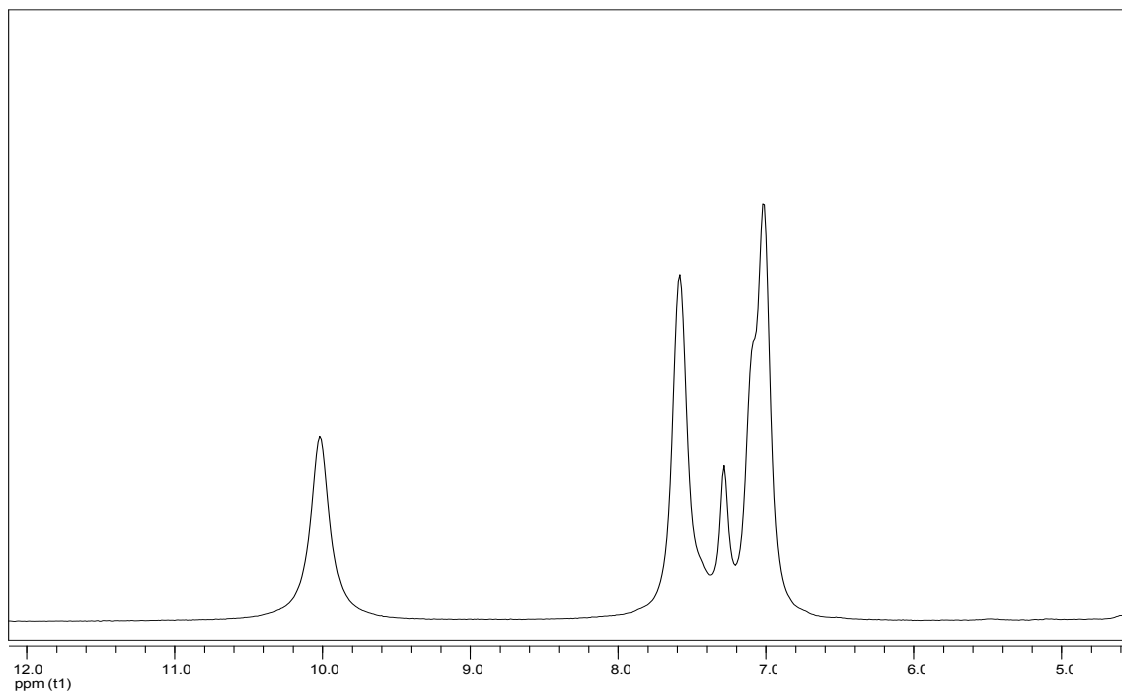


Figura 3. 3. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, T. amb.) de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-CoCl<sub>2</sub>] (1) (4,8-12 ppm)



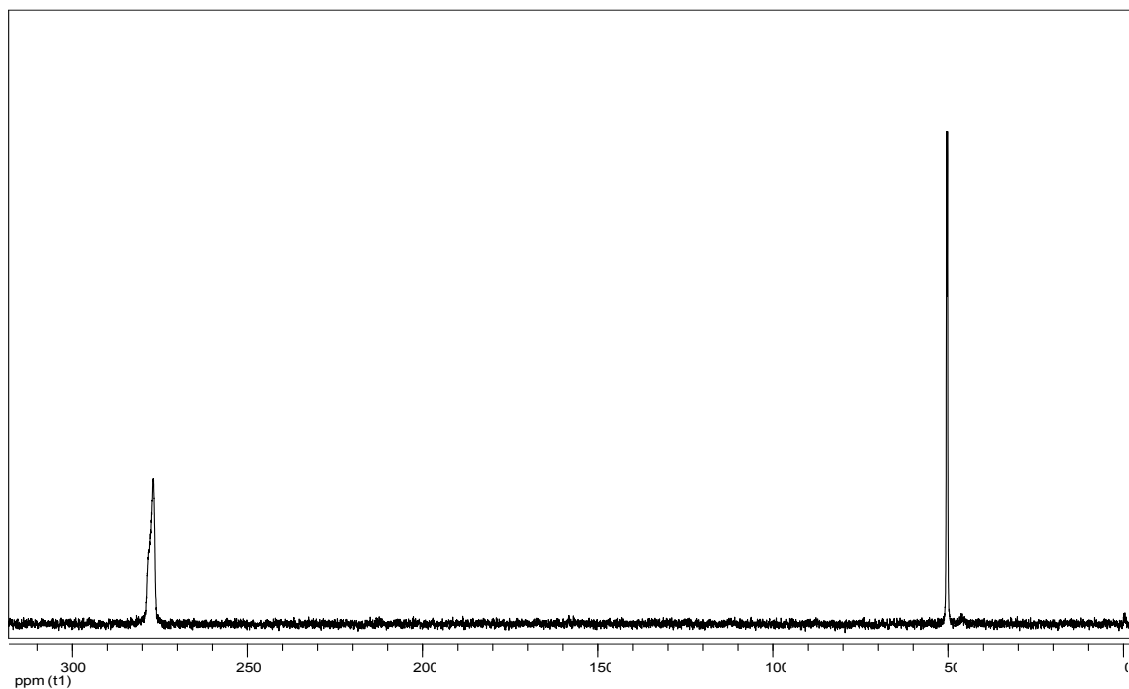


Figura 3.4.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T,amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (**1**)

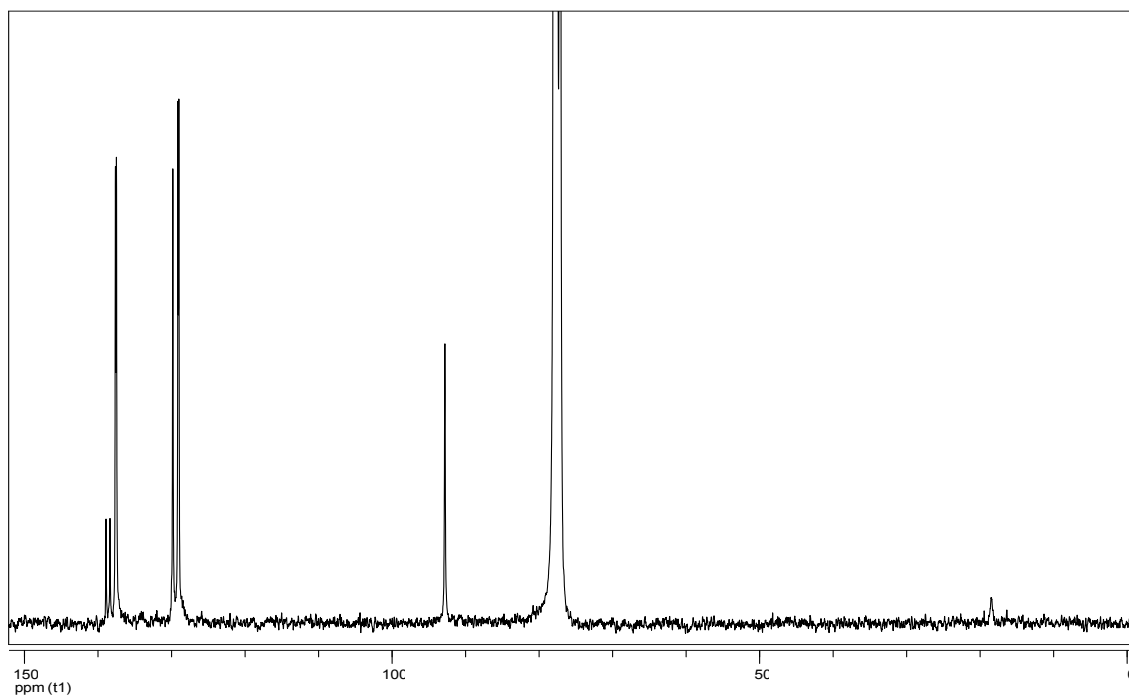


Figura 3.5.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T,amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (**1**)

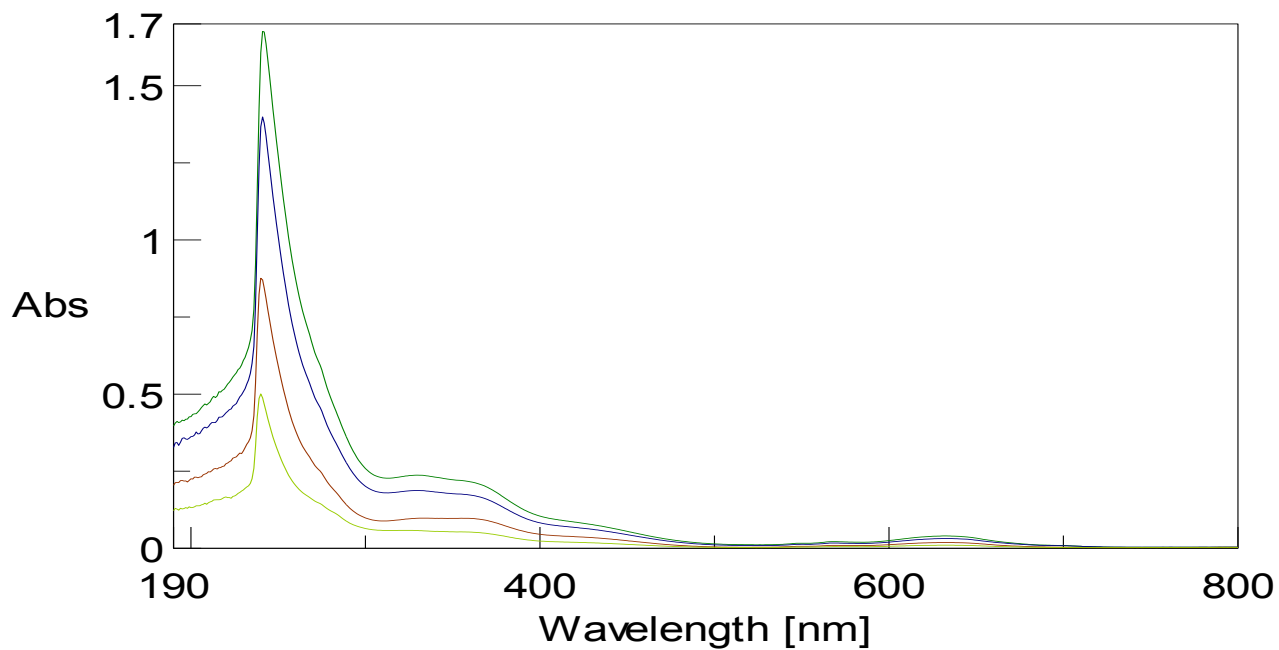


Figura 3.6. UV-vis (Disolución) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (1)

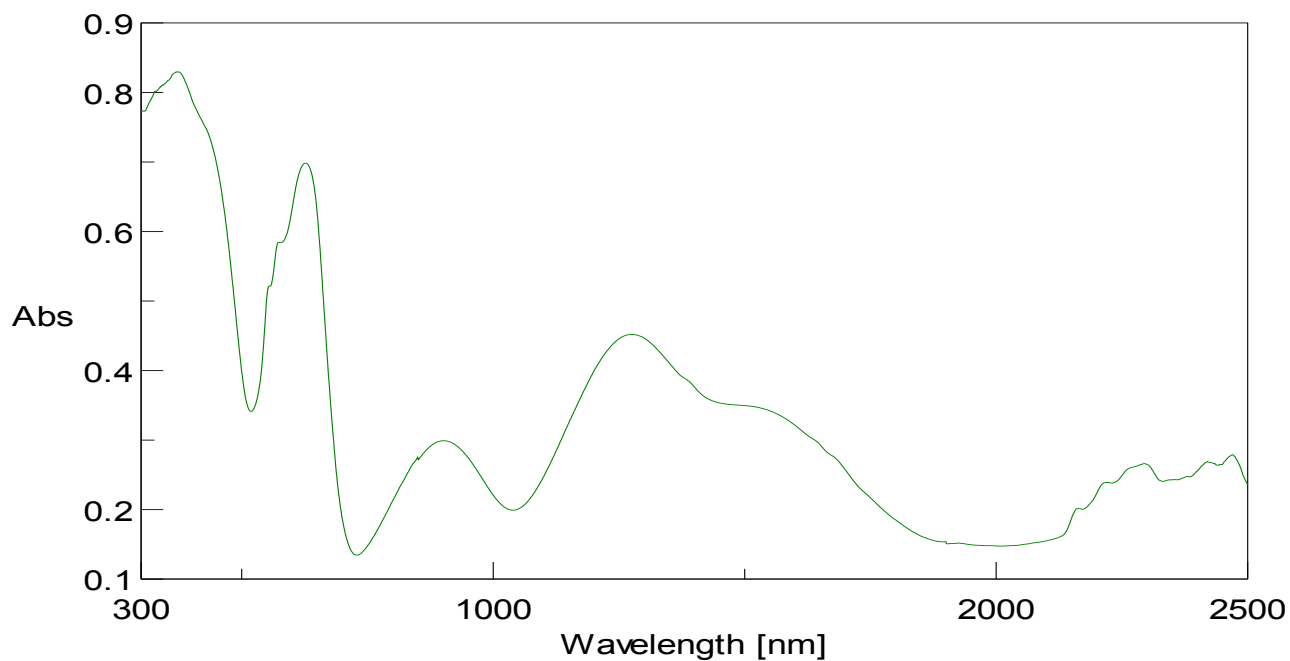


Figura 3.7. UV-vis (Estado sólido) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (1)

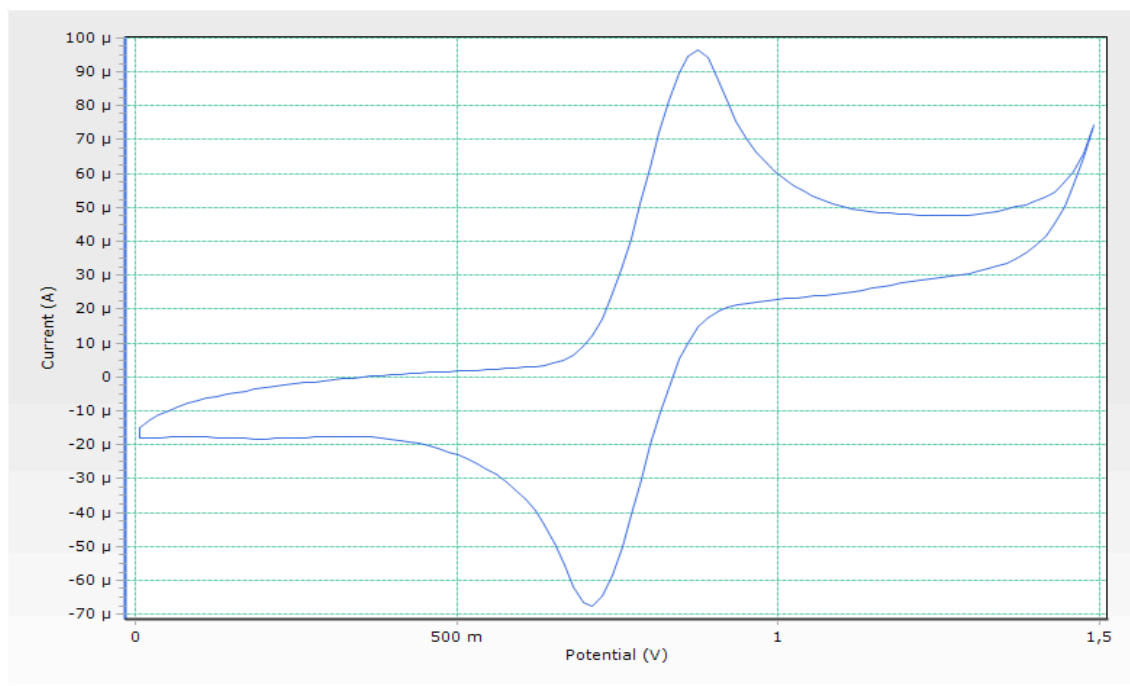


Figura 3.8. Voltamograma de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-CoCl}_2]$  (1)

### 3.1.2. $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$ (2)

**Rendimiento:** 69 % (0,235 g)

- Análisis elemental en % para  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_3\text{RuZn}$  (773,76)

Calculado: C 46,52; H 4,70; N 5,43

Encontrado: C 46,33; H 4,86; N 5,31

-  $S_{25^\circ\text{C}}$  (Cloroformo) = 16, 7 mg/mL;  $S_{25^\circ\text{C}}$  (DMSO) = 3, 30 mg/mL;  $S_{25^\circ\text{C}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) < 0, 1 mg/mL

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (ArH) 3071, 3057 (de);  $\nu$  (CH) 2961, 2915, 2861;  $\delta_{\text{as}}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) 1434 (me);  $\nu$  (C-N) 1029, 1071 (me);  $\delta_{\text{fdp}}$  ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ) 757, 745 (me);  $\delta_{\text{fdp}}$  ( $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ ) 696 (i).  $^1\text{H}$ - RMN (300.13 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 1.79 (dt,  $^1J_{\text{HH}}=15.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=3.8$ , 1H), 2.351, 2.461 (s + s,  $\text{CH}_3\text{N}$ , 6H), 2.74 (d,  $^1J_{\text{HH}}=13.7$  Hz, 1H), 3.08 (d,  $^1J_{\text{HH}}=12.2$  Hz, 1H), 3.33 (d,  $^1J_{\text{HH}}=15.5$  Hz, 1H), 3.55 (d,  $^1J_{\text{HH}}=14$  Hz, 1H) 3.58 (d,  $^1J_{\text{HH}}=12.3$  Hz, 1H), 4.1 (dt,  $^1J_{\text{HH}}=13.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=2.3$  Hz, 1H), 4.33 (d,  $^1J_{\text{HH}}=12.8$  Hz, 2H), 4.37 (d,  $^1J_{\text{HH}}=13.2$  Hz, 1H) 4.53 (s, Cp, 5H), 7.38-7.56 (m, protones aromáticos, 15 H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN (75.47 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 44.4-45.5 (m,  $\text{CH}_3\text{N}$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 58-58.7 (m,  $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ), 74.8, 75.2 (s + s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 79.8 (s, Cp), 128-138.1 (m,  $\text{PPh}_3$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN (121.49 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2.56 (d,  $^2J_{\text{PP}}=41.7$  Hz, dmoPTA), 46.4 (d,  $^2J_{\text{PP}}=41.7$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ). UV-vis (Estado sólido,  $22^\circ\text{C}$ , nm): 374(i). UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ , nm): 241( $\epsilon=15061$ ), 336( $\epsilon=1866$ ), 360( $\epsilon=1927$ ), 421( $\epsilon=741$ ). Voltametría cíclica:  $E_{\text{Oxi}}=0.899$  mV;  $E_{\text{red}}=0.65$  mV;  $E_{1/2}=0.77$  mV.

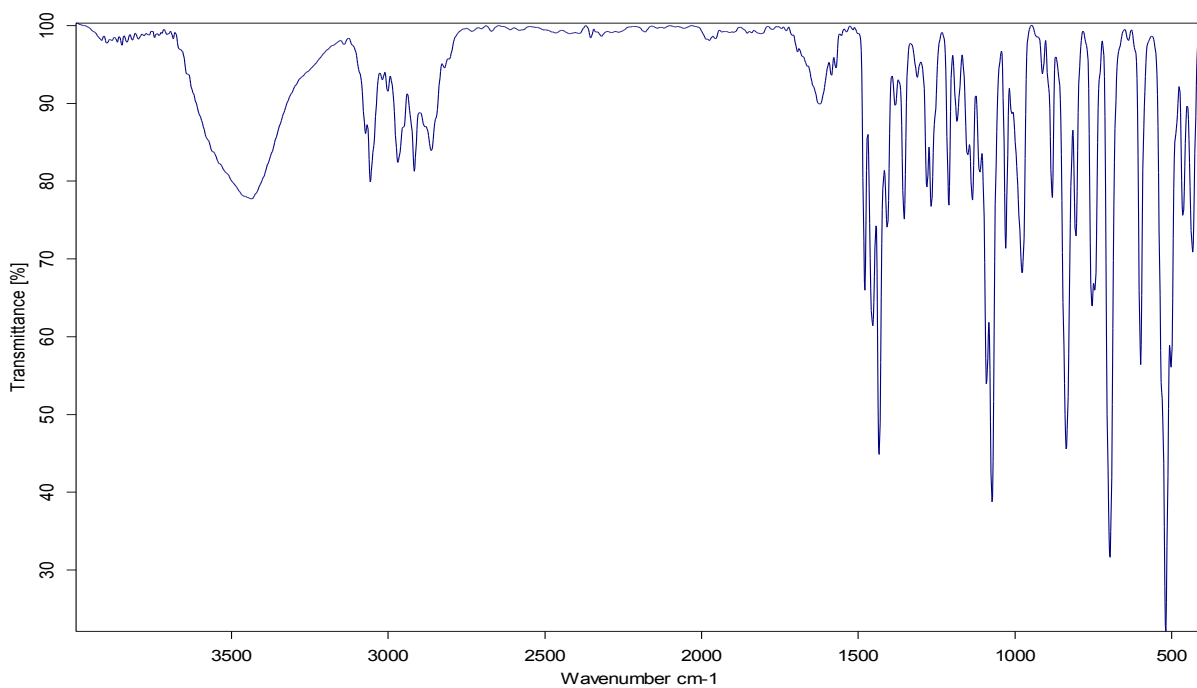


Figura 3.9. IR (KBr) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (**2**)

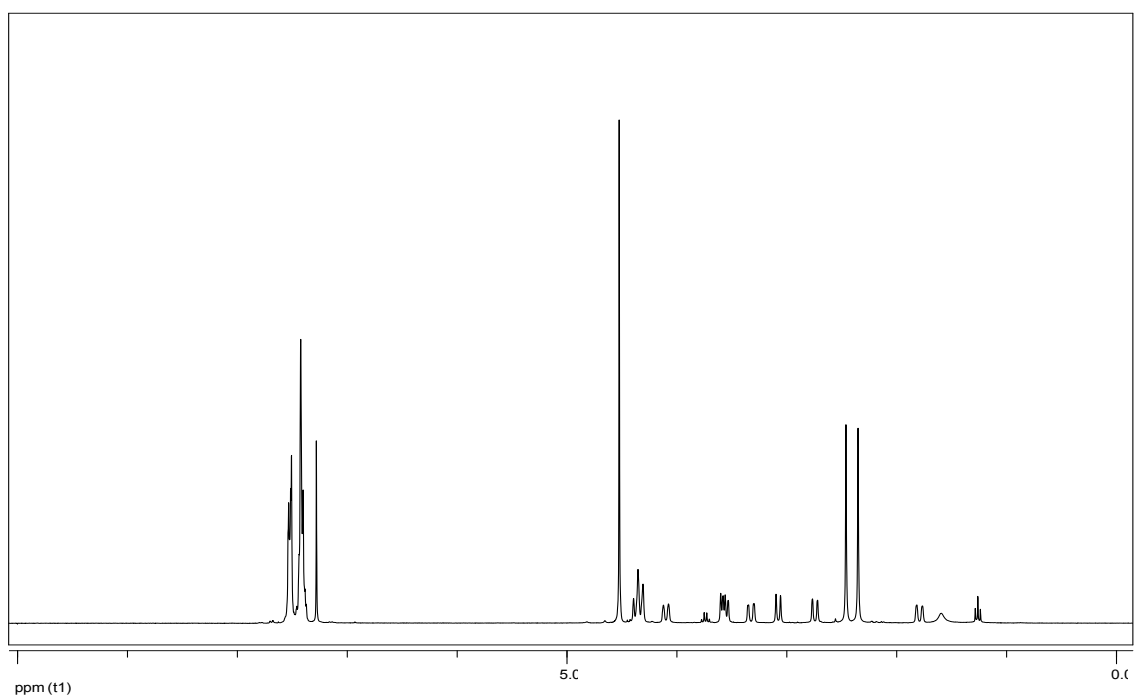


Figura 3.10.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T. amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (**2**)

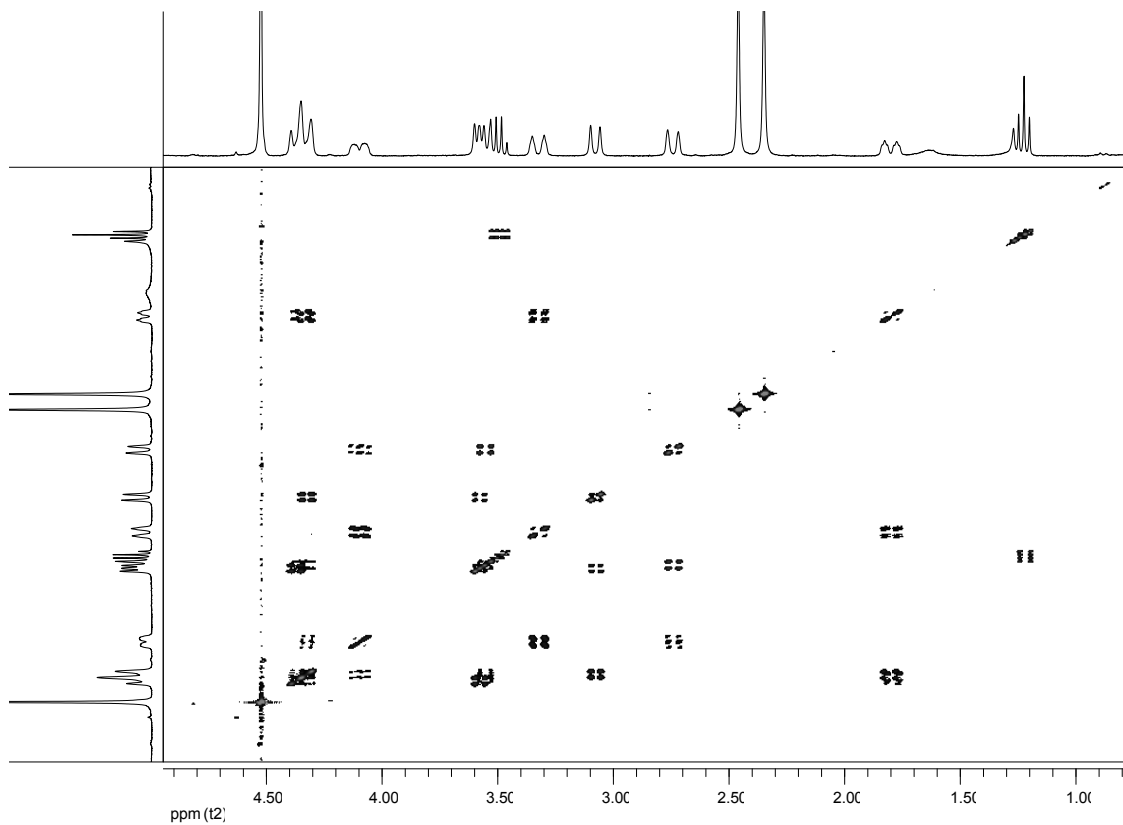


Figura 3. 11. Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY RMN de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-}1\kappa\text{P:}2\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

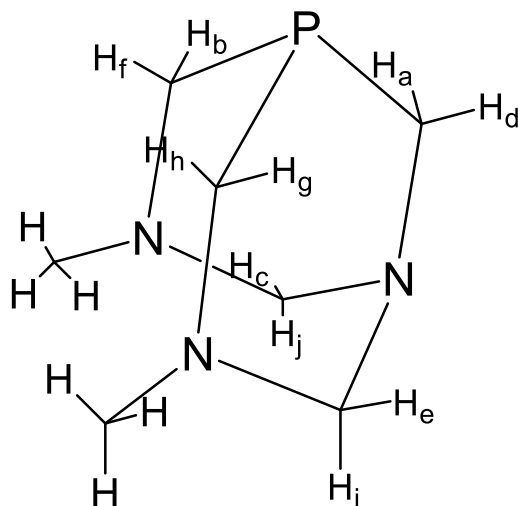


Figura 3. 12. Asignación protones dmoPTA de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-}1\kappa\text{P:}2\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

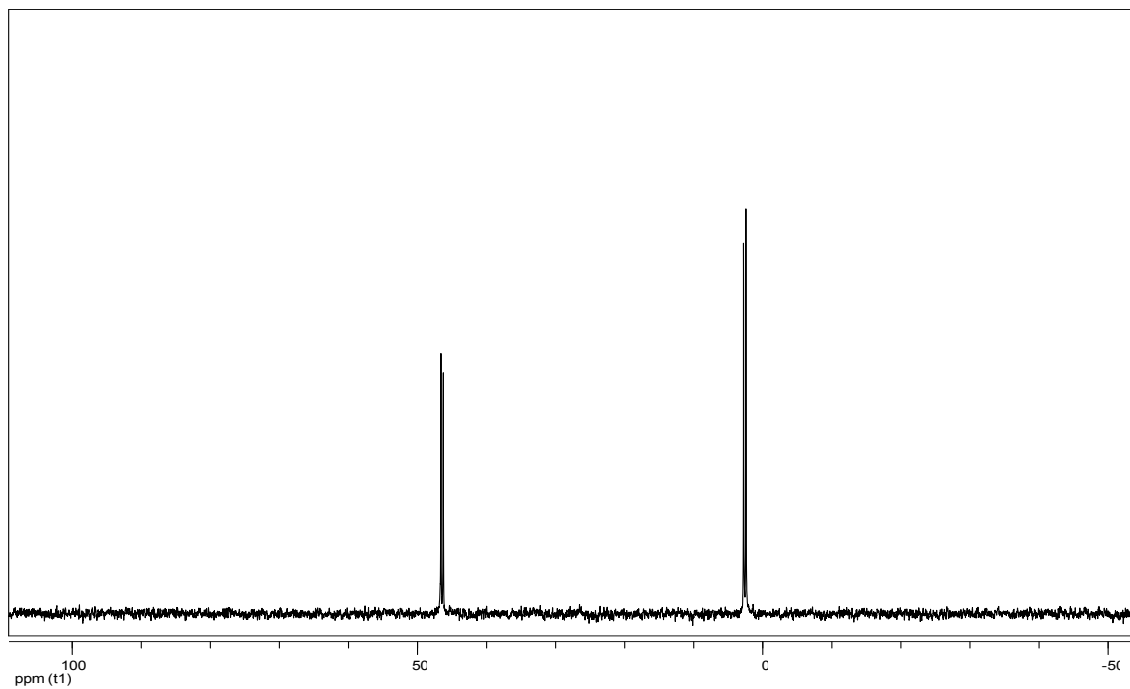


Figura 3.13.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T, amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (**2**)

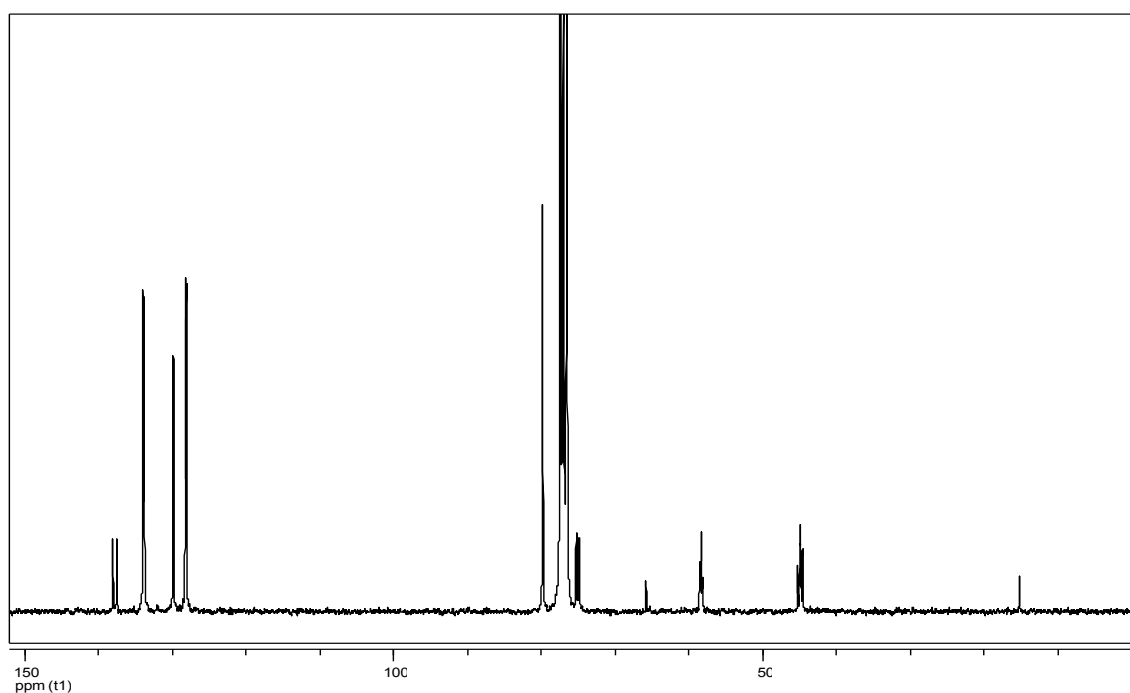


Figura 3.14.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T, amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (**2**)

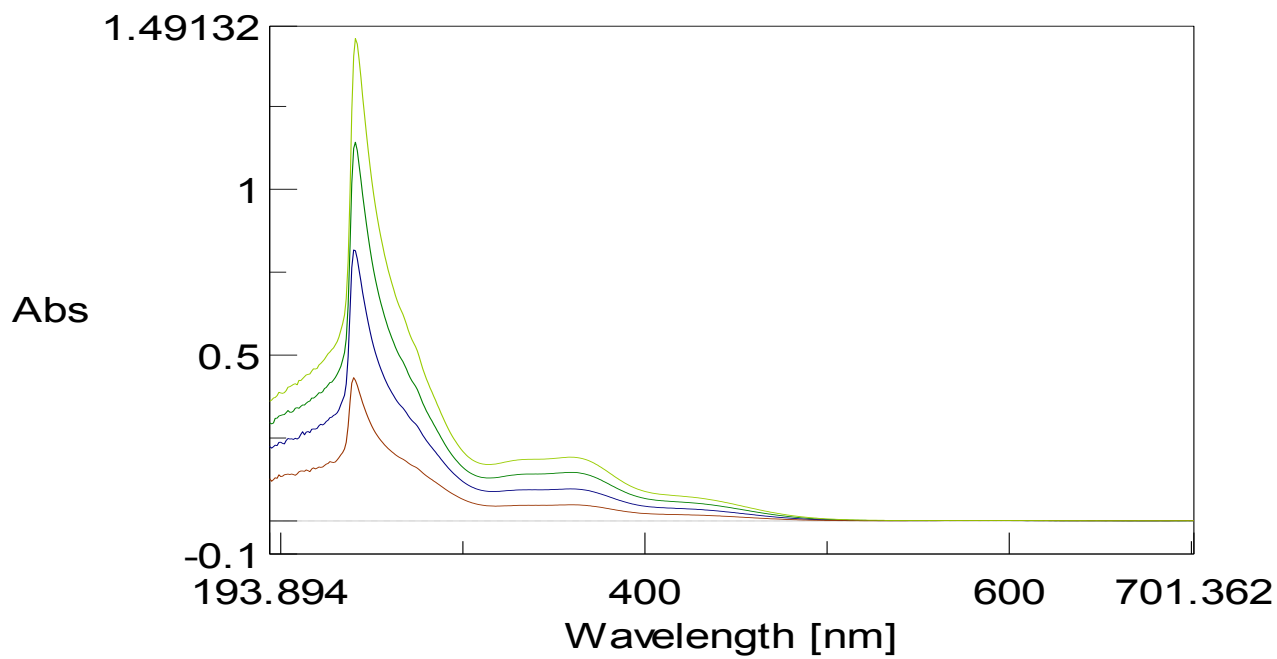


Figura 3.15. UV-vis (Disolución) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

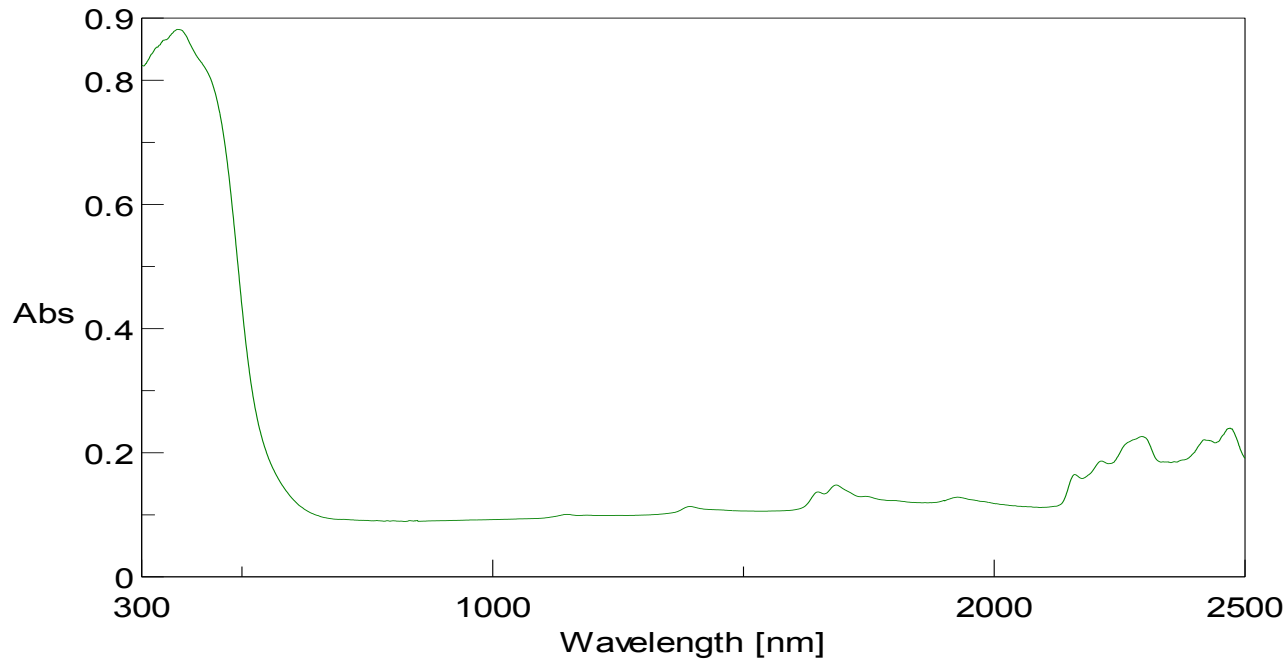


Figura 3.16. UV-vis (Estado sólido) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

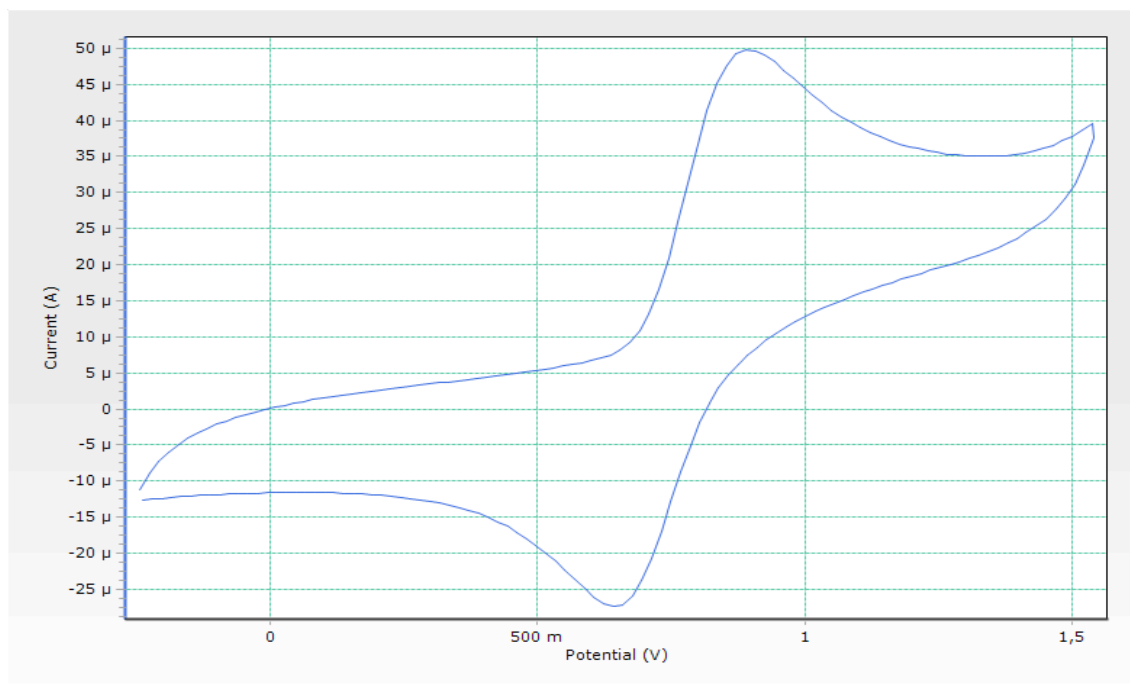


Figura 3.17. Voltamograma de RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-ZnCl<sub>2</sub>] (2)

### 3.1.3. [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (3)

**Rendimiento:** 64 % (0,250 g)

- Análisis elemental en % para C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>RuNi (767,1)

Calculado: C 46,93; H 4,69; N 5,48

Encontrado: C 46,98; H 4,70; N 5,62

- S<sub>25°C</sub> (Cloroformo) = 16, 7 mg/mL; S<sub>25°C</sub> (DMSO) = 3, 30 mg/mL; S<sub>25°C</sub> (H<sub>2</sub>O) < 0, 1 mg/mL

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν (ArH) 3071, 3057 (de); ν (CH) 2961, 2915, 2861; δ<sub>as</sub> (CH<sub>3</sub>), δ (CH<sub>2</sub>) 1434 (me); ν (C-N) 1029, 1071 (me); δ<sub>fdp</sub> (C<sub>ar</sub>H) 757, 745 (me); δ<sub>fdp</sub> (C=C<sub>ar</sub>) 696 (i). <sup>1</sup>H-RMN (300.13 MHz, 22°C, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 7.35, 7.47 (sa, PPh<sub>3</sub>, 15H), 7.57 (sa, Cp, 5H), 60-74 (m, dmoPTA, 16H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (75.47 MHz, 22°C, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 80.3 (s, Cp), 128-139 (m, PPh<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (121.49 MHz, 22°C, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 47.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>pp</sub> = 40.5 Hz, PPh<sub>3</sub>), 152 (ma, dmoPTA). UV-vis (Estado sólido, 22 °C, nm): 373(i), 840(me), 851(me), 882(me), 948(me). UV-vis (CHCl<sub>3</sub>, 22°C, nm): 242(ε = 21289), 336(ε = 2345), 359(ε = 2418), 417(987). Voltametría cíclica: E<sub>Oxi</sub>= 0.908 mV; E<sub>red</sub>= 0.688 mV; E<sub>1/2</sub>=0.798 mV.



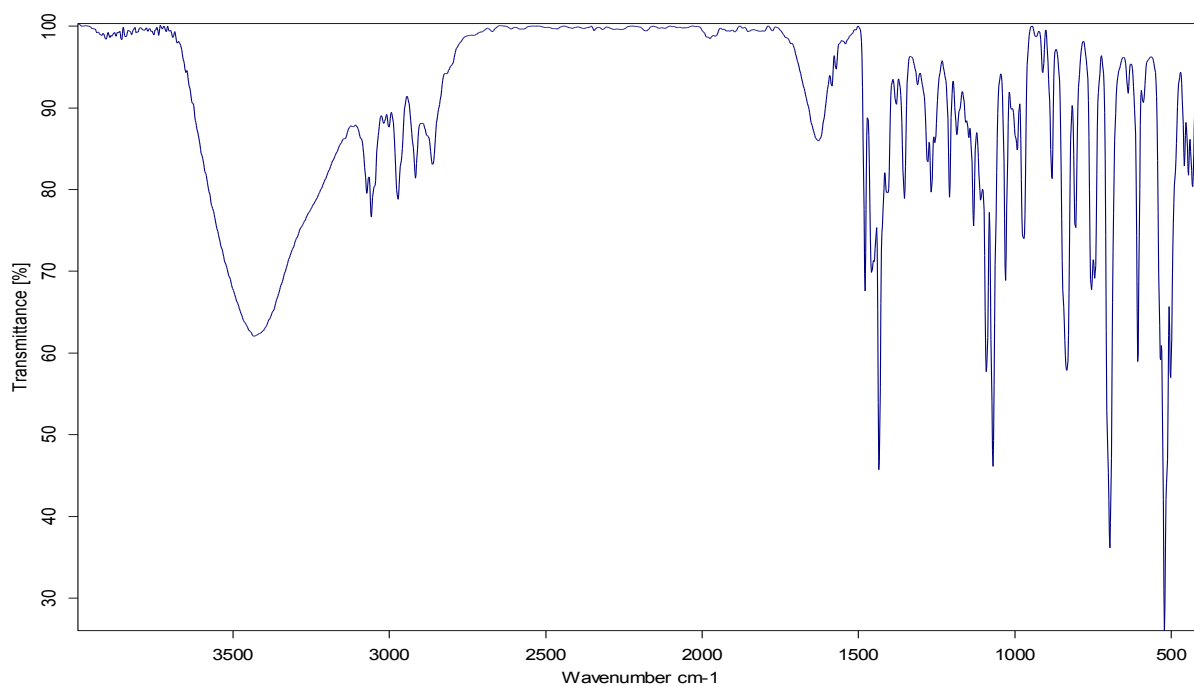


Figura 3.18. IR (KBr) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (**3**)

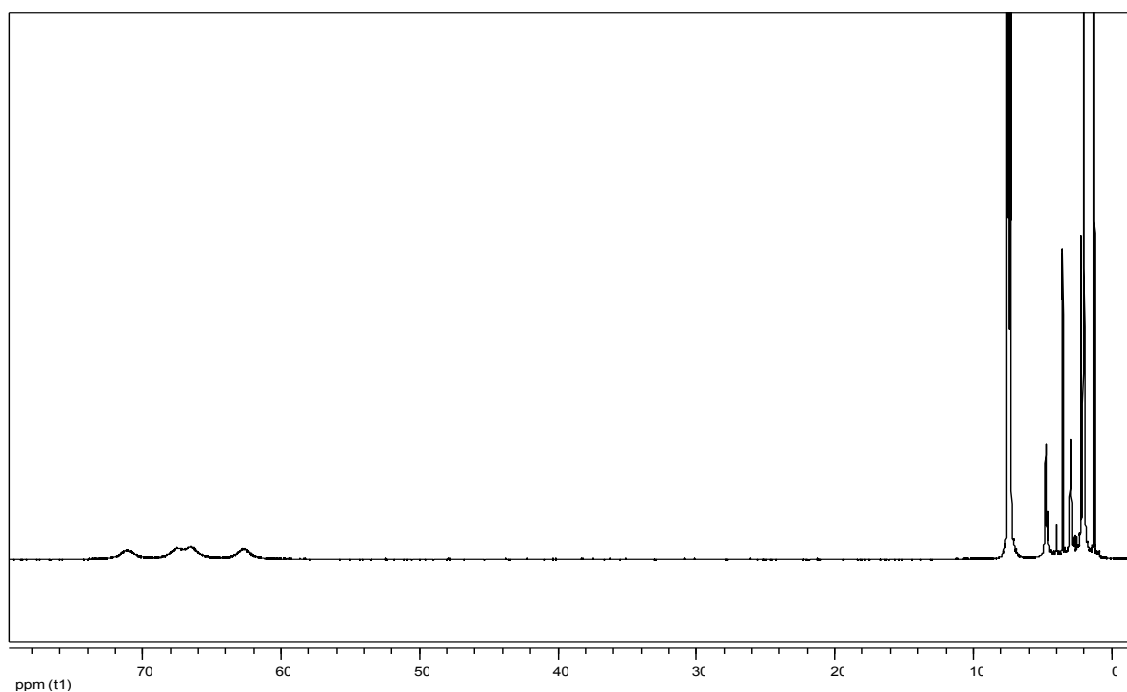


Figura 3.19.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T. amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (**3**)

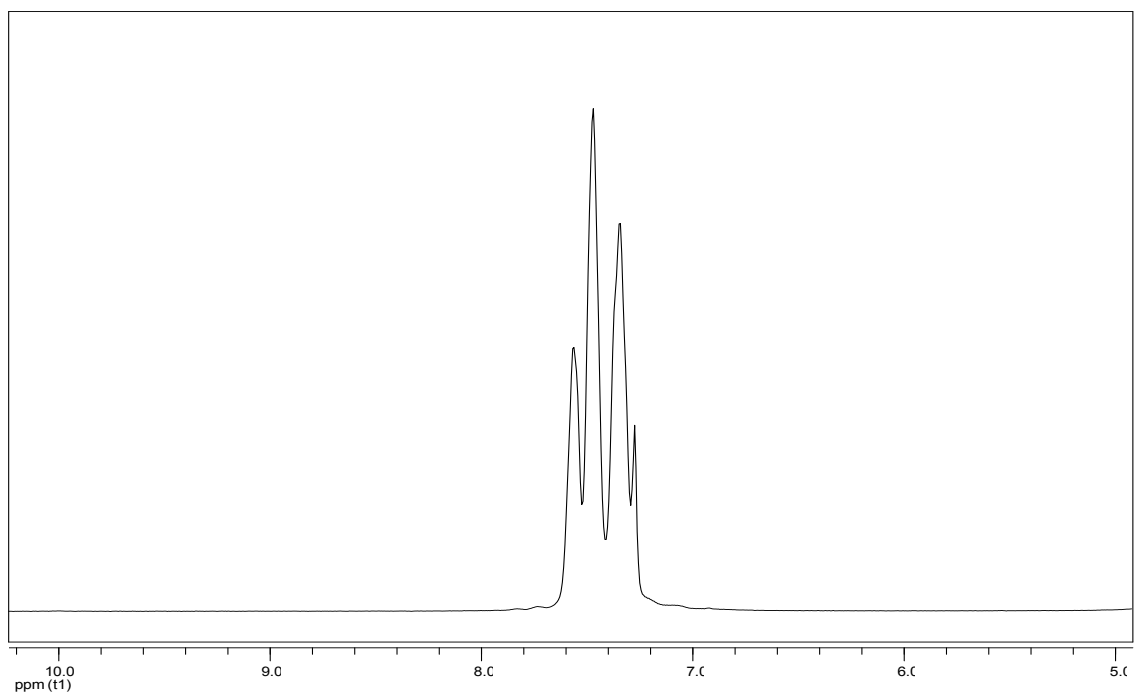


Figura 3.20. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, T.amb.) de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (**3**) (5-10 ppm)

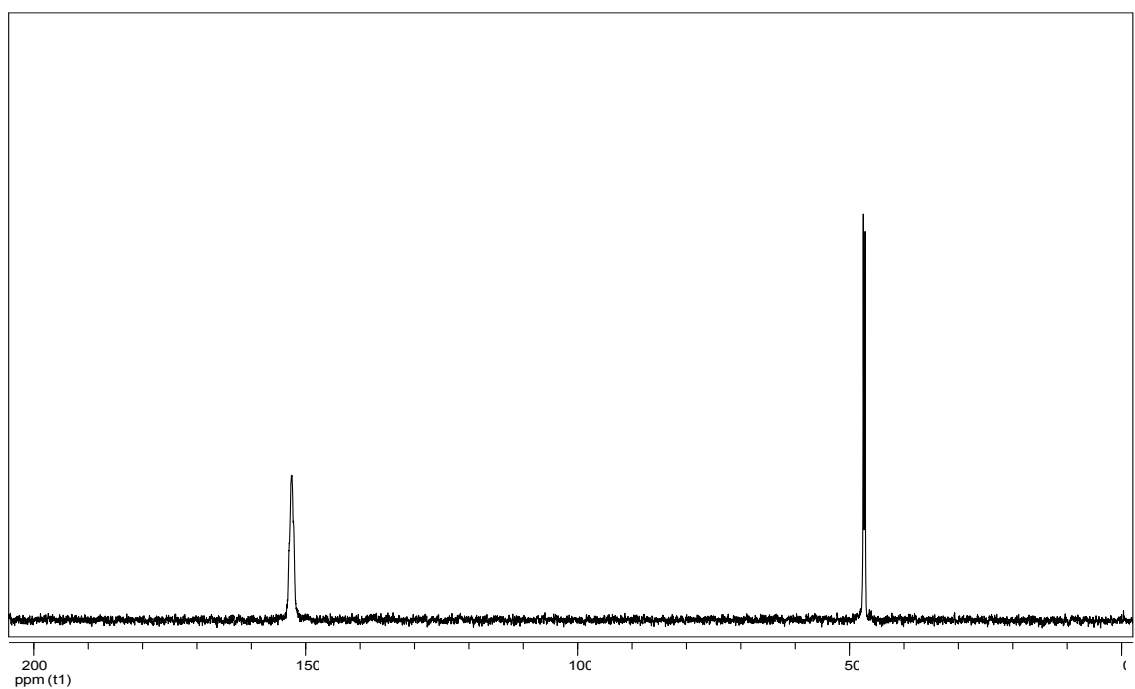


Figura 3.21. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, T,amb.) de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (**3**)

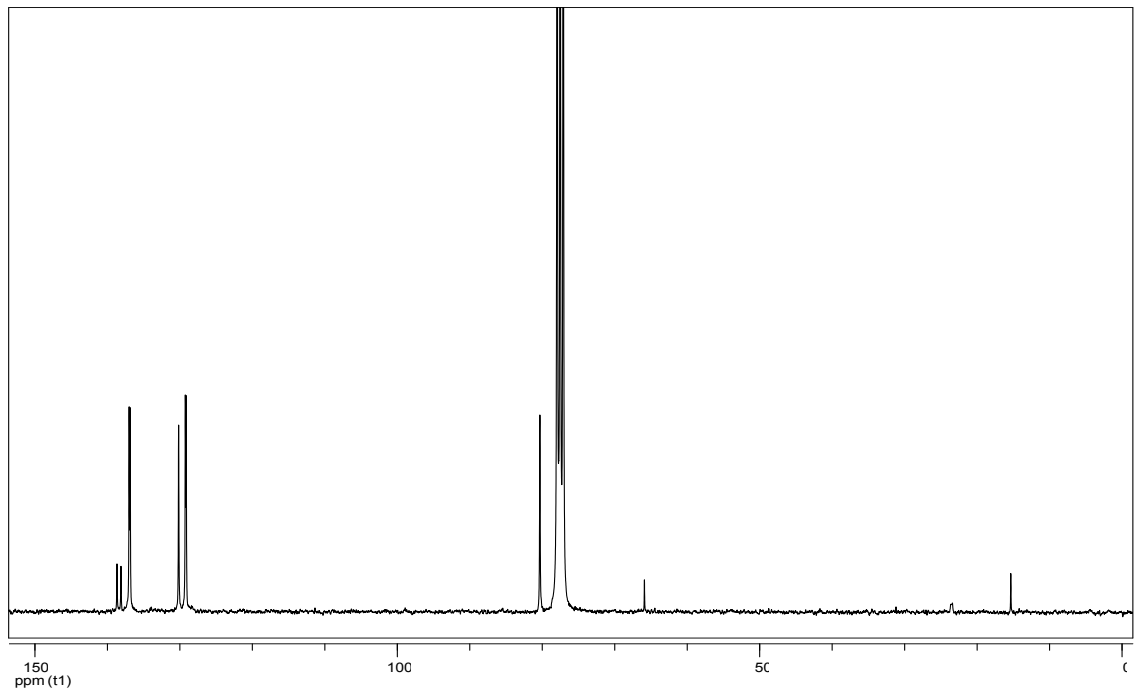


Figura 3.22.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , T. amb.) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-}1\kappa\text{P:}2\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (3)

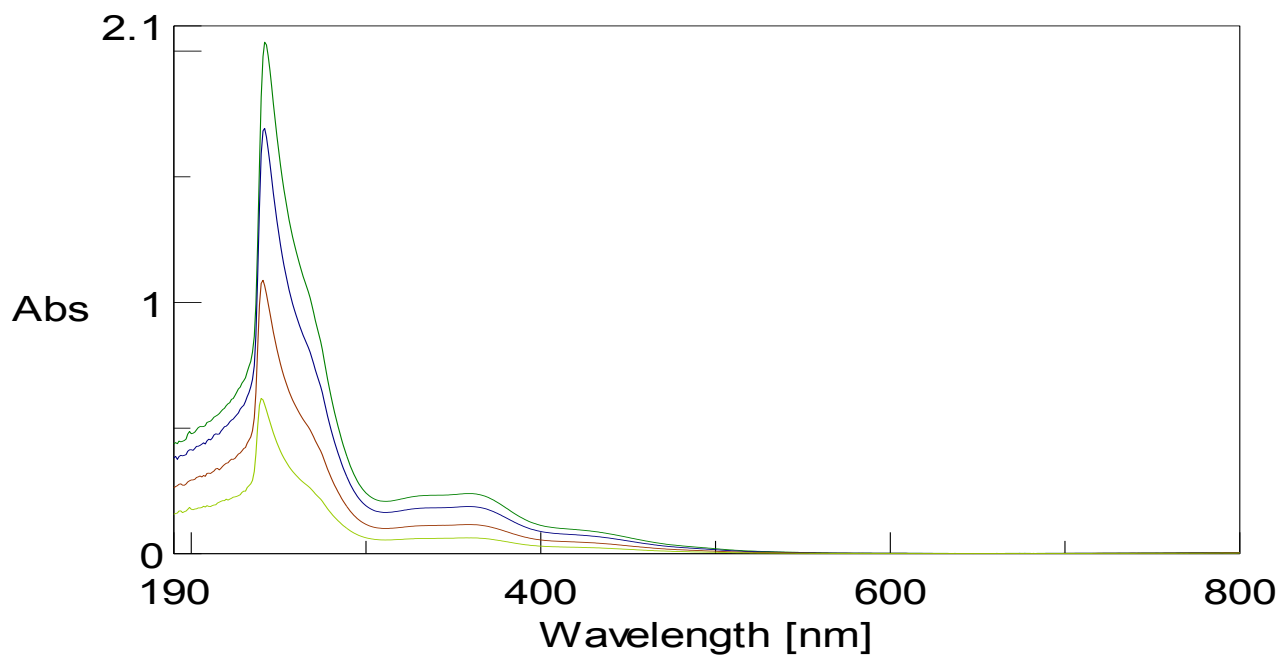


Figura 3.23. UV-vis (Disolución) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-}1\kappa\text{P:}2\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (3)

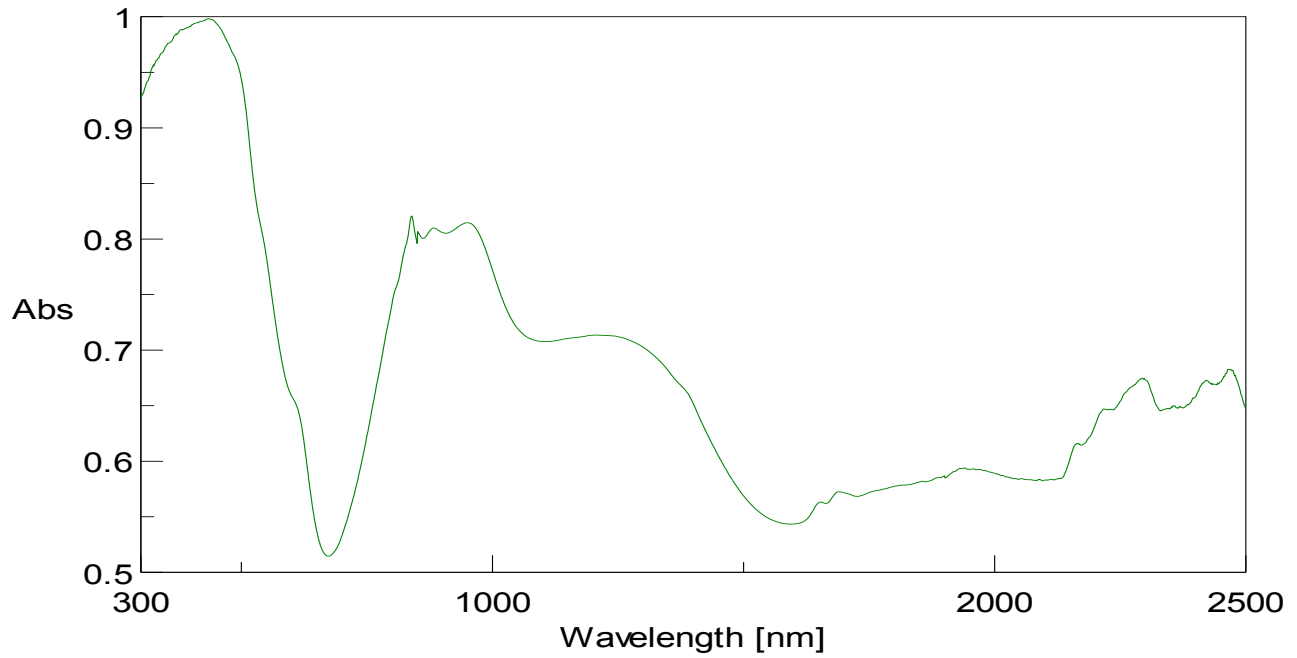


Figura 3.24. UV-vis (Estado sólido) de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (**3**)

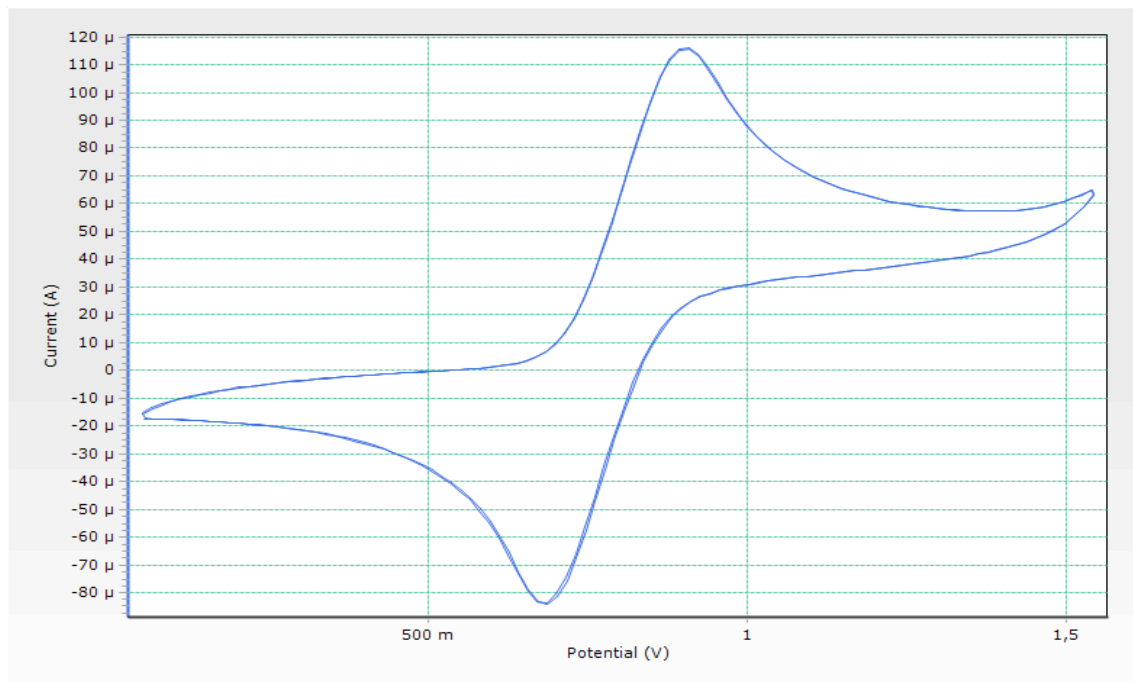
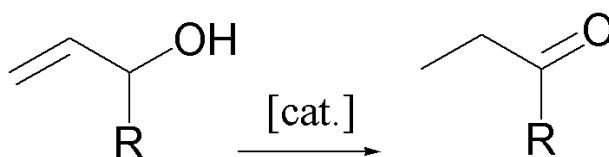


Figura 3.25. Voltamograma de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (**3**)

### 3.2. ISOMERIZACIÓN CATALÍTICA DE 1-OCTEN-3-OL A LA CORRESPONDIENTE OCTANONA

Los experimentos de catálisis fueron realizados en un equipo Carousel tech (Radleys) en medio acuoso (6 mL), usando 240  $\mu\text{L}$  de sustrato y 12 mg de catalizador. Los productos formados en la reacción se extrajeron con 2 mL de  $\text{CHCl}_3$  y se filtraron en una columna (230 x 5 mm) de silica-gel/celite/silica-gel.



La proporción de conversión se determinó mediante Cromatografía de gases. El método usado en GC se caracteriza por los siguientes parámetros:

- ❖ *Inyector*: Se inyectó 1  $\mu\text{L}$  de muestra.
  - $T^{\text{a}}$  inyector (200  $^{\circ}\text{C}$ )
  - Modo split de inyección
  - Flujo total (66 mL/min)
  - Flujo de purga (3 mL/min)
  - Proporción de split (100)
- ❖ *Columna*: Se utilizó una columna SP-2330 (30 m x 0.25 mm)
  - Flujo de gas (0.62 mL/min)
  - Tiempo de equilibrio (2 min)
  - $T^{\text{a}}$  columna (120  $^{\circ}\text{C}$ )
- ❖ *Detector*: La temperatura del detector fue de 220  $^{\circ}\text{C}$  y los flujos de los diferentes gases usados fueron, flujo de  $\text{H}_2$  (40 mL/min), de He (30 mL/min) y de aire (4000 mL/min).



Los resultados obtenidos están recogidos en las siguientes tablas:

**Tabla 3.2.1**

Isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por **1**, **2** y **3** en función del tiempo bajo N<sub>2</sub>

Tiempo (h)	Conversión (%)			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1 + 3AgOTf</b>
0.5	6	6	11	-
1.5	12	15	16	-
3	20	16	24	-
6	21	22	27	-
2				89

*Condiciones:* 240µL de sustrato, 12 mg de catalizador, 6 mL de agua desoxigenada, 80°C, Atmósfera de N<sub>2</sub>

**Tabla 3.2.2**

Isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por **1**, **2** y **3** en función del tiempo bajo O<sub>2</sub>

Tiempo (h)	Conversión (%)		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
0.5	9	8	14
1.5	18	20	29
3	26	28	41
6	33	41	51

*Condiciones:* 240µL de sustrato, 12 mg de catalizador, 6 mL de agua desoxigenada, 80°C, Atmósfera de O<sub>2</sub>



## 4. CARACTERIZACIÓN

### 4.1. [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-CoCl<sub>2</sub>] (1)

El complejo **1** se obtuvo por reacción de 1 mol de [RuClCp(dmoPTA)(PPh<sub>3</sub>)] (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) con 1 mol de CoCl<sub>2</sub> a reflujo durante 3 horas. El análisis estructural de este complejo se realizó mediante RMN (CDCl<sub>3</sub>), IR, Voltametría cíclica, análisis elemental y UV-vis (Sólido y disolución).

El espectro <sup>1</sup>H RMN (Figura 3.2 y 3.3) nos muestra las señales características de una molécula de Cp-η<sup>5</sup>, una molécula de PPh<sub>3</sub> y una molécula de dmoPTA coordinada por una parte al átomo de Ru(II) a través del átomo de fósforo y por otra parte al átomo de Co(II) a través de los dos átomos de nitrógeno. El átomo de Co(II) es paramagnético de manera que produce por una parte un desplazamiento de las señales a campos bajos y por otra parte produce un ensanchamiento de las mismas. Este efecto será mayor a medida que los átomos se encuentren más cerca del átomo paramagnético. Los protones aromáticos de la molécula de PPh<sub>3</sub> se encuentran a 7 y 7,6 ppm en forma de señales anchas, los protones del Cp aparecen también como una señal ancha a 10 ppm y finalmente los protones de la fosfina unida al Co(II) paramagnético se encuentran deslocalizados a campos bajos para este tipo de ligando con valores de desplazamiento químico entre 94-138 ppm.

El espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (Figura 3.4) muestra un doblete a 50,28 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33,3 Hz) el cual corresponde al átomo de P de la molécula de PPh<sub>3</sub> unido al Ru(II) a través de su átomo de fósforo, cercana a aquella encontrada en el complejo de partida y una señal ancha a 277 ppm que solo puede pertenecer al átomo de P del dmoPTA coordinado al átomo de Co(II) a través de sus nitrógenos. Como se indicó en el espectro de protón la presencia del átomo paramagnético desapantalla la señal del P del dmoPTA.



El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 3.5) corrobora la presencia de los ligandos propuestos coordinados al átomo de Ru(II), de manera que se observa un singulete con un desplazamiento químico de 92,8 ppm correspondiente a una molécula de Cp y la presencia de multipletes entre 129-139 ppm debidos a los carbonos aromáticos. Los carbonos que pertenecen a la fosfina no aparecen en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  realizado, probablemente debido al paramagnetismo del átomo de Co(II). El efecto del paramagnetismo es tan intenso que incluso en un nuevo espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  con un ancho de ventana de 1200 ppm no fue posible observar las señales pertenecientes a la fosfina, lo que sugiere que las mismas deben estar ensanchadas o acopladas al campo magnético.

El espectro de IR (Figura 3.1) muestra como la composición observada en disolución se conserva en estado sólido. Así que se observan las típicas bandas de absorción de tensión de los enlaces  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ,  $\text{C-N}$  y sus bandas de flexión típicas: Flexión asimétrica de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , flexión fuera del plano de los enlaces  $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}$  y  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ . Es importante indicar que no se observa la banda característica del contraión triflato, lo cual esta de acuerdo con la desprotonación del protón entre los dos grupos  $\text{N-CH}_3$  del ligando dmoPTA.

El espectro de UV-Vis (Figura 3.7) muestra las bandas de absorción esperadas para los átomos de Ru(II) y Co(II).

Lamentablemente hasta el momento no se ha podido obtener cristales adecuados de este compuesto para su elucidación mediante difracción de rayos X. A partir de los resultados obtenidos del estudio espectroscópico y de las similitudes encontradas con los complejos **2** y **3** (De los cuales si hemos obtenido cristales adecuados para su elucidación mediante difracción de rayos X), podemos proponer que la estructura más probable para este compuesto consistiría en un átomo de Ru(II) coordinado pseudo-octaédricamente a una molécula de  $\text{Cp-}\eta^5$ , a un átomo de cloro, a una molécula de  $\text{PPh}_3$  a través de su átomo de P y a una molécula de dmoPTA la cual se encuentra coordinada mediante su átomo de P al Ru(II) y al Co(II) a través de los nitrógenos. Su análisis elemental está de acuerdo con que el átomo de cobalto complete su geometría de



coordinación con dos átomos de cloro, de forma similar a como sucede en el complejo Ru-Zn y Ru-Ni.

#### 4.2. $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N'}\text{-ZnCl}_2]$ (**2**)

Al hacer reaccionar 1 mol de  $[\text{RuClCp}(\text{dmoPTA})(\text{PPh}_3)] (\text{CF}_3\text{SO}_3)$  con 1 mol de  $\text{ZnCl}_2$  a reflujo durante 3 horas se obtuvo el complejo **2**. Su estudio estructural fue realizado mediante RMN ( $\text{CDCl}_3$ ), IR, Voltametría cíclica, análisis elemental y UV-vis.

En el espectro  $^1\text{H}$  RMN (Figura 3.10) podemos observar dos singuletes a campos altos con valores de 2,351 y 2,461 ppm que corresponden a cada uno los dos  $\text{CH}_3$  de la molécula de dmoPTA, por otra parte un singulete a 4,53 ppm característico de una molécula de Cp y multipletes a campo alto entre 7,38-7,56 ppm correspondientes a los protones aromáticos de la molécula  $\text{PPh}_3$ . Los protones pertenecientes al dmoPTA (Figura 3.12) aparecen a los siguientes valores de desplazamiento químico:  $\delta$  1.79 (dt,  $^1J_{\text{HH}}=15.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=3.8$ ,  $\text{H}_a$ ), 2.74 (d,  $^1J_{\text{HH}}=13.7$  Hz,  $\text{H}_b$ ), 3.08 (d,  $^1J_{\text{HH}}=12.2$  Hz,  $\text{H}_c$ ), 3.33 (d,  $^1J_{\text{HH}}=15.5$  Hz,  $\text{H}_d$ ), 3.55 (d,  $^1J_{\text{HH}}=14$  Hz,  $\text{H}_g$ ), 3.58 (d,  $^1J_{\text{HH}}=12.3$  Hz,  $\text{H}_e$ ), 4.1 (dt,  $^1J_{\text{HH}}=13.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=2.3$  Hz,  $\text{H}_f$ ), 4.33 (d,  $^1J_{\text{HH}}=12.8$  Hz,  $\text{H}_i+\text{H}_j$ ), 4.37 (d,  $^1J_{\text{HH}}=13.2$  Hz,  $\text{H}_h$ ). En este caso, debido a que el  $\text{Zn}(\text{II})$  es diamagnético, fue posible la asignación de todas las señales correspondientes a dmoPTA. No obstante, debido al número y diversidad química de los protones de la caja del dmoPTA, fue necesaria la realización e interpretación de su  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -2D COSY RMN (Figura 3.11).

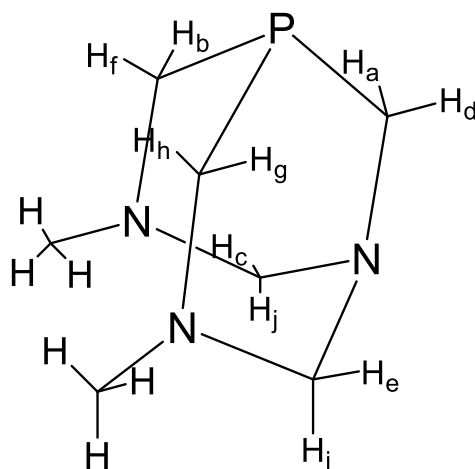


Figura 3.12. Asignación protones de las fosfina dmoPTA



En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 3.13) podemos ver un doblete a 46,4 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 41,7$  Hz) típico de una molécula de  $\text{PPh}_3$  coordinada a un átomo de Ru(II) a través de su átomo de P y además se observa otro doblete a 2,53 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 41,7$  Hz) que solo se puede asignar al átomo de P de la molécula de dmoPTA.

El espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 3.14) muestra un multiplete entre 44.4-45.5 ppm que pertenece tanto a los metilos como al metileno situado entre el átomo de P y el de N, además se observa otro multiplete entre 58-58.7 ppm que pertenece a los dos metilenos situados entre el átomo de P y los dos átomos de N que se encuentran enlazados a los metilos ( $\text{PCH}_2\text{NCH}_3$ ). Por otra parte, se observan dos singuletes a 74.8 y 75.2 ppm que corresponden a los metilos entre los N y por último se observan las señales esperadas para los ligandos Cp y  $\text{PPh}_3$ , con valores de 79.8 ppm y 128-138.1 ppm respectivamente.

El espectro de IR (Figura 3.9) nos muestra las típicas bandas de absorción de tensión de los enlaces  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ , C-N y sus bandas de flexión típicas: Flexión asimétrica de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , flexión fuera del plano de los enlaces  $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}$  y  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ . Es importante indicar que no se observa la banda característica del contraíón triflato, lo cual está de acuerdo con la desprotonación del protón situado entre los dos grupos N- $\text{CH}_3$  del ligando dmoPTA.

El espectro de UV-Vis (Figura 3.16) tanto en disolución como en estado sólido es similar, observando bandas en el rango esperado para un átomo de Ru coordinado a fosfinas.

Afortunadamente, fue posible obtener monocristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal, lo cual ha confirmado la estructura propuesta para este complejo obtenida del análisis espectroscópico en disolución (ver apartado 4.4).



### 4.3. [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (3)

El complejo **3** se sintetizó por reacción de 1 mol de [RuClCp(dmoPTA)(PPh<sub>3</sub>)] (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) con 1 mol de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a reflujo durante 6 horas. El análisis estructural de este complejo se realizó mediante RMN (CDCl<sub>3</sub>), IR, Voltametría cíclica, análisis elemental y UV-vis (Sólido y disolución).

El espectro <sup>1</sup>H RMN (Figura 3.19 y 3.20) nos muestra las señales características de una molécula de Cp-η<sup>5</sup>, una molécula de PPh<sub>3</sub> y una molécula de dmoPTA coordinada por una parte al átomo de Ru(II) a través del átomo de fósforo y por otra parte al átomo de Ni(II) a través de los dos átomos de nitrógeno. El átomo de Ni(II) es paramagnético y al igual que sucedía en el caso del complejo **1**, se observa un desplazamiento y ensanchamiento de las señales del ligando dmoPTA a campos bajos. Los protones aromáticos de la PPh<sub>3</sub> se muestran como dos señales anchas a 7.35 y 7.47 ppm, los protones del Cp aparecen a un campo más bajo de lo normal en complejos similares diamagnéticos como el **2** (singlete ancho: 7.57 ppm) y finalmente los protones de la fosfina unida al Ni(II) paramagnético se encuentran deslocalizados a campo bajo con valores de desplazamiento químico entre 60-74 ppm.

El espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (Figura 3.21) muestra dos señales claramente diferenciadas, por una parte se observa un doblete a 47.3 ppm (<sup>2</sup>J<sub>pp</sub> = 40.5 Hz) correspondiente al átomo de P de la molécula de PPh<sub>3</sub> unida al Ru(II) a través de su átomo de P y por otra parte a campos bajos se observa una señal ancha a 152 ppm que solo puede pertenecer al átomo de P del dmoPTA coordinado al átomo de Ni(II) a través de sus nitrógenos, como se comprobó en el espectro de protón, la presencia del átomo paramagnético desapantalla la señal del P del dmoPTA.

En el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (Figura 3.22) se observa un singlete con un desplazamiento químico de 80.3 ppm correspondiente a una molécula de Cp y la presencia de multipletes entre 128-139 ppm debidos a los carbonos aromáticos. Los carbonos que pertenecen a la fosfina dmoPTA no aparecen en el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} realizado.



El espectro de IR (Figura 3.18) nos muestra las típicas bandas de absorción de tensión de los enlaces  $C_{sp^3}\text{-H}$ ,  $C_{sp^2}\text{-H}$ ,  $C\text{-N}$  y sus bandas de flexión típicas: Flexión asimétrica de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , flexión fuera del plano de los enlaces  $C_{ar}=\text{C}$  y  $C_{ar}\text{-H}$ . Es importante indicar que no se observa la banda característica del contraíón triflato, lo cual está de acuerdo con la desprotonación del protón situado entre los dos grupos  $\text{N-CH}_3$  del ligando dmoPTA.

El espectro de UV-Vis (Figura 3.24) muestra las bandas de absorción esperadas para los átomos de  $\text{Ru(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$ .

Mediante difracción de rayos X de monocristal hemos podido obtener su estructura cristalina (ver apartado 4.5).

#### 4.4. Determinación estructural mediante difracción de rayos X de $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$ (**2**)

Por evaporación lenta de una disolución de **2** en DMF, se obtuvieron cristales de buena calidad para su determinación mediante difracción de rayos X de monocristal. La estructura cristalina de **2** (Figura 4.4.1) está constituida por un átomo de  $\text{Ru(II)}$  coordinado pseudo-octaédricamente a una molécula de  $\text{Cp-}\eta^5$ , una molécula de  $\text{PPh}_3$  por el átomo de P, a un Cl y a una molécula de dmoPTA a través de su átomo de P. La molécula de dmoPTA se encuentra coordinada a su vez a una unidad de  $\text{ZnCl}_2$  mediante los nitrógenos unidos a los metilos. El  $\text{Ru(II)}$  se encuentra unido a cuatro ligandos diferentes y por lo tanto se trata de un centro quiral, siendo este complejo una mezcla racémica de dos enantiómeros. Los parámetros cristalográficos, las distancias y ángulos de enlaces más importantes se muestran en las tablas situadas en el apartado 8.Apéndice.

El anillo de Cp es esencialmente plano y se observa que la distancia  $\text{Ru-Cp}_{(\text{centroide})} = 1,845 \text{ \AA}$  es menor que la misma en el complejo de partida  $[\text{RuClCp}(\text{HdmoPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  ( $1,855 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>, en el complejo  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-Zn}(\text{acac-}\kappa^2\text{O,O}')_2]$  ( $1,855 \text{ \AA}$ )<sup>2</sup> y en el complejo **3** ( $1,853 \text{ \AA}$ ).

La distancia Ru-P<sub>dmoPTA</sub> es igual a 2.2756(17) Å, similar a la del complejo de partida [RuClCp(HdmoPTA)(PPh<sub>3</sub>)](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (2,277(3) Å), pero menor que para el complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-Zn(acac-κ<sup>2</sup>O,O')<sub>2</sub>] (2.2943(19) Å) y ligeramente menor que para el complejo **3** (2.2786(7) Å). La distancia Ru-Cl(1) es (2.4466(15) Å) es similar tanto al complejo de partida como al **3**. El valor del ángulo entre las fosfinas y el Ru es de 96.68(6)°, más pequeño que en el caso del complejo de partida (98.38(9)°), menor que en el complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-Zn(acac-κ<sup>2</sup>O,O')<sub>2</sub>] (99.04(7)°) y ligeramente menor al complejo **3** (96.93(3)°).

El átomo de Zn se encuentra coordinado a dos átomos de cloro y al ligando dmoPTA a través de sus nitrógenos con una geometría tetraédrica distorsionada tal y como muestran los ángulos de enlace (Cl(2)-Zn-Cl(3) = 121.76(7), N(2)-Zn-Cl(3) = 112.26(14), N(1)-Zn-Cl(2) = 110.46(14), N(1)-Zn-N(2) = 91.10(18) °), muy alejados del ideal (109°) para una geometría tetraédrica. Las dos distancias de enlace Zn-Cl (Zn-Cl(2) = 2,2058(18) y Zn-Cl(3) = 2,2064(17) Å), son menores que en el enlace Ni-Cl del complejo **3** (2,2185(8) y 2,2164(8) Å) pero similares a otros compuestos de Zn. Los enlaces N-M (N(2)-Zn = 2.067(5) y N(1)-Zn = 2.082(5) Å), son mayores que en el complejo **3** (N(41)-Ni = 2.009(2) y N(42)-Ni = 2.029(2) Å). El resto de distancias y ángulos en la molécula son del orden de los habituales para este tipo de compuesto y se recogen en la tabla 8.3.2. No se observan enlaces de hidrógeno significativos y las distancias intermoleculares son mayores que la suma de los radios de Van der Waals.

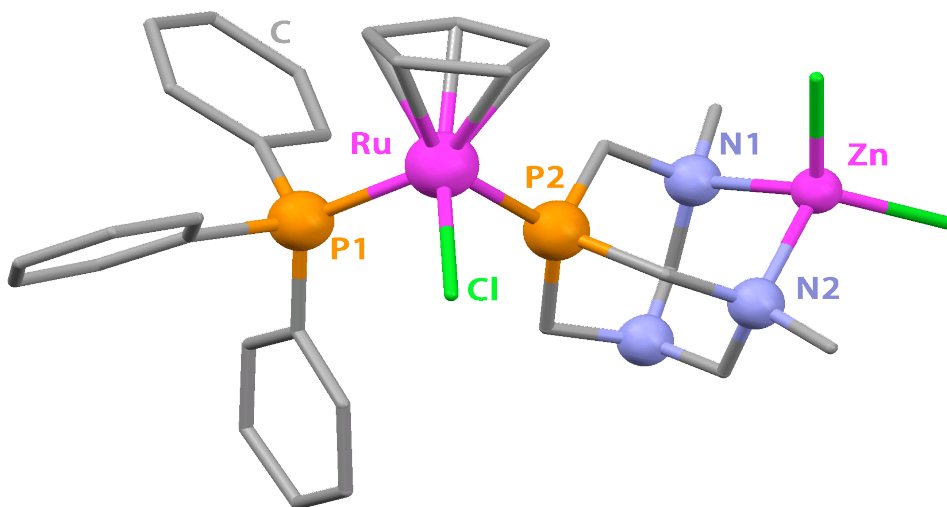


Figura 4.4.1. Estructura cristalina de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-ZnCl<sub>2</sub>] (**2**)



#### 4.5. Determinación estructural mediante difracción de rayos X de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (3)

Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal por la evaporación lenta de una disolución de **3** en una mezcla CHCl<sub>3</sub> /Acetona (3:1). Posee una estructura muy similar al complejo **2**, dispuesta por cuatro ligandos diferentes coordinados pseudo-octaédricamente a un átomo de Ru(II) que son: una molécula de Cp-η<sup>5</sup>, un átomo de Cl, una molécula de dmoPTA unida al Ru a través del átomo de P y a su vez al átomo de Ni mediante los nitrógenos enlazados a los metilos y una molécula de PPh<sub>3</sub> coordinada a través del P.

Los parámetros cristalográficos, las distancias y ángulos de enlaces más importantes se muestran en las tablas situadas en el apartado 8.Apéndice.

En este complejo el anillo de Cp también es esencialmente plano y la distancia Ru-Cp (centroide) = 1.853 Å es menor que en el complejo de partida (2.221 Å) y mayor que en el complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-Ni(acac-κ<sup>2</sup>O,O')<sub>2</sub>] (1.839 Å). La distancia de enlace entre Ru-P<sub>dmoPTA</sub> es 2.2786 (7) Å, es menor que en el caso del complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-Ni(acac-κ<sup>2</sup>O,O')<sub>2</sub>] (2.288(2) Å) y similar a los encontrados en el complejo de partida. La distancia Ru-Cl (2,4446(7) Å) es similar a las distancias encontradas tanto en el complejo de partida como en el complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-Ni(acac-κ<sup>2</sup>O,O')<sub>2</sub>]. El ángulo entre las fosfinas y el Ru(II) es de 96.93(3)°, el cual es menor que el ángulo encontrado tanto en el complejo de partida (98.38(9)°), como en el complejo [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-Ni(acac-κ<sup>2</sup>O,O')<sub>2</sub>] (98.99(8)°), por lo que la geometría de coordinación del rutenio es más distorsionada.

El átomo de Ni se encuentra coordinado a dos átomos de cloro y al ligando dmoPTA a través de sus nitrógenos con una geometría tetraédrica distorsionada tal y como muestran los ángulos de enlace (Cl(2)-Ni-Cl(3) = 129.37(3), N(41)-Ni-Cl(2) = 108.89(7), N(41)-Ni-N(42) = 91.40(9), N(42)-Ni-Cl(3) = 109,64(7)°) bastante alejados del ideal (109°) para una geometría tetraédrica. Las distancias de enlace Ni-Cl son similares para ambos átomos de cloro (Ni-Cl(2) = 2,2164(8) Å y Ni-Cl(3) = 2,2185(8)

Å), mayores que las obtenidas para el enlace Zn-Cl (2,2058(18) y 2,2064(17) Å) en el complejo **2**. El resto de distancias y ángulos en la molécula son del orden de los habituales para este tipo de compuesto y se recogen en la tabla 8.3.4. No se observan enlaces de hidrógeno significativos y las distancias intermoleculares son mayores que la suma de los radios de Van der Waals.

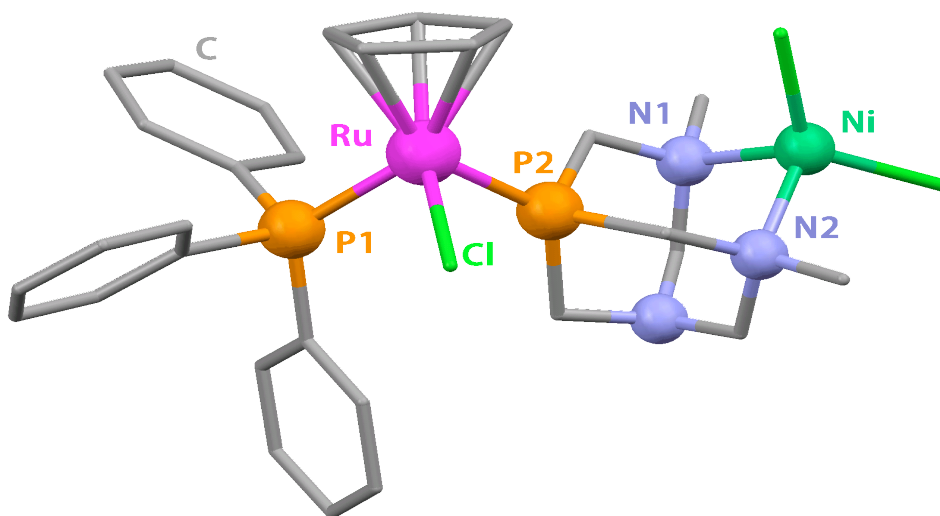


Figura 4.5.1. Estructura cristalina de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-NiCl}_2]$  (**3**)

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los complejos obtenidos presentan una solubilidad muy similar en disolventes orgánicos tales como  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF, DMSO y son poco solubles en acetona y agua a temperatura ambiente. Son estables en estado sólido a temperatura ambiente durante meses, y en disolución de  $\text{CHCl}_3$  al aire durante más de 48 h, solo apreciándose cierta descomposición (12%) al cabo de 4 días (Figura 5.1).

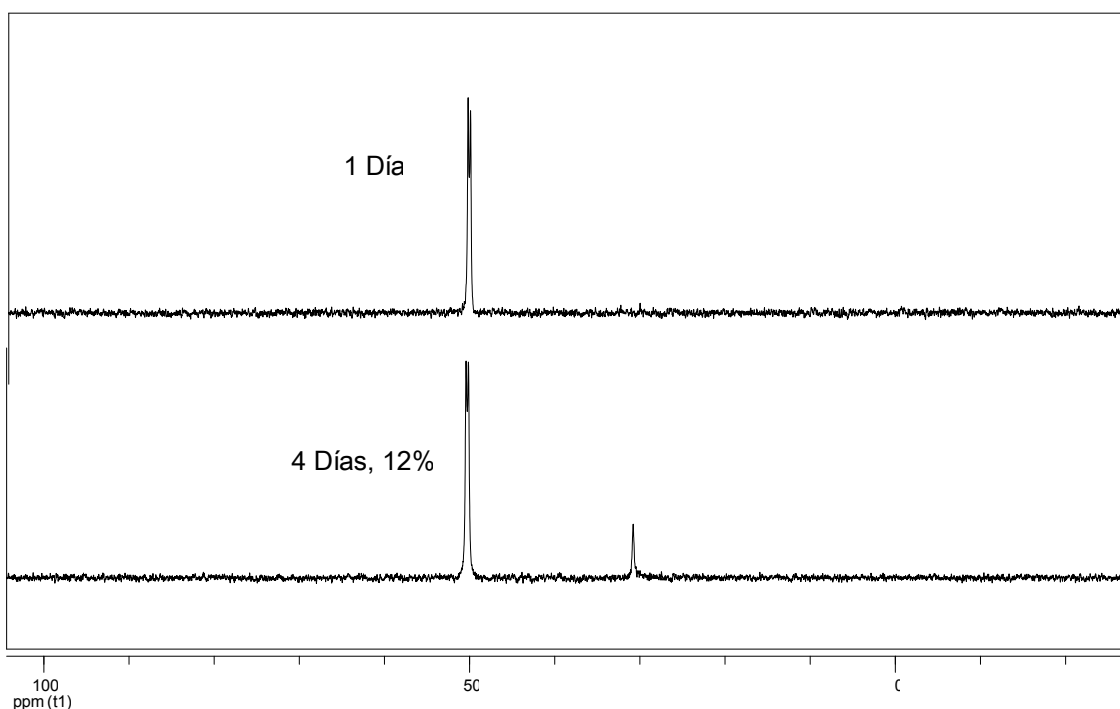


Figura 5.1. Estudio estabilidad en disolución ( $\text{CHCl}_3$ ) del complejo **1** después de 1 y 4 días

La estructura en estado sólido se retiene en disolución tal y como muestran sus propiedades espectroscópicas, lo que indica que en disolución tenemos moléculas heterodimetálicas aisladas, en las que cada metal tiene un ambiente diferente y por lo tanto cada centro catalítico podría ser activo por separado o actuar sincronizados en reacciones en tándem.

Se ha llevado a cabo el estudio de las posibles propiedades catalíticas de los complejos obtenidos en la isomerización de 1-octen-3-ol a la correspondiente octanona. Las reacciones se llevaron a cabo en medio acuoso ya que los complejos se solubilizan



parcialmente a 80 °C. Los resultados obtenidos vienen detallados en las tablas (3.2.1 y 3.2.2). De ellos, podemos afirmar que los tres complejos son catalizadores activos y selectivos para la isomerización de 1-octen-3-ol en octanona. Durante las reacciones catalíticas realizadas no se observó como producto final ningún otro salvo la octanona.

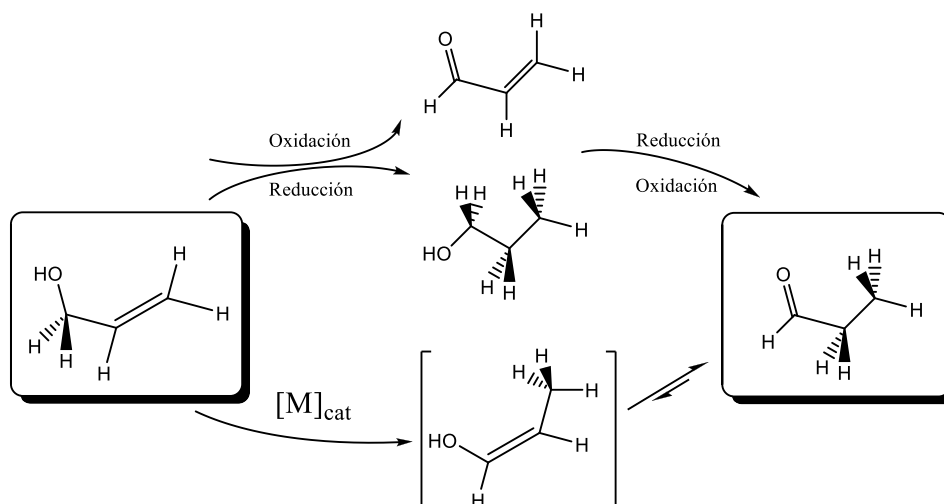


Figura 5.2. Isomerización catalítica de alcoholes alílicos

Cada complejo mostró una actividad diferente, siendo el complejo **3** el que presentó mayor actividad. Este resultado indica que a pesar de la similitud en la estructura de los tres complejos, de la separación de carácter  $\sigma$  entre ambos centros metálicos y de que los tres tienen solubilidades similares, el átomo de rutenio presenta diferente reactividad. Este hecho experimental solo se puede achacar a la presencia del otro centro metálico que influye sobre el de rutenio de una forma que es necesario investigar más profundamente. El hecho de que el complejo **3** sea más activo puede ser debido a que el Níquel tal como vimos en la introducción, es catalíticamente activo en reacciones de isomerización de alcoholes alílicos en agua. Aunque esta suposición es razonable, se debe realizar una investigación más profunda al respecto estudiando tanto las propiedades químicas de los complejos sintetizados como sus posibles propiedades catalíticas en otros procesos de elevada importancia sintética.

Además de los resultados obtenidos, se puede afirmar que la actividad catalítica de los tres complejos depende del tipo de atmosfera donde se lleve a cabo la reacción. Sorprendentemente, los complejos muestran una mayor actividad bajo atmósfera de  $O_2$ .



Este resultado indica que el posible mecanismo de reacción requiere de la participación activa del oxígeno o de la oxidación del átomo de Rutenio o del otro metal. Este hecho ya ha sido observado, en otros complejos de Rutenio tales como los publicados por el grupo de investigación de Gimeno y Cadierno, donde en algunas ocasiones los complejos de Ru(IV) presentaban propiedades catalíticas mayores que los de Ru(II)<sup>14,15,16</sup>.

Con el objeto de verificar la importancia que en el proceso catalítico tendría la liberación de un átomo de cloro que dejaría una vacante de coordinación, se llevó a cabo el estudio de la isomerización catalítica de 1-octen-3-ol usando como catalizador el compuesto obtenido al hacer reaccionar el complejo **1** con tres equivalentes de AgOTf (Tabla 3.2.1). El hecho de que la conversión obtenida sea del 89% en 2 horas, indicaría que la presencia de vacancias puede favorecer el proceso catalítico. No obstante, la molécula de **1** dispone de tres átomos de cloro que pueden ser extraídos mediante AgOTf, solo a través de la determinación de las especies obtenidas al extraer selectivamente los átomos de Cl de los tres complejos di-heterometálicos presentados en esta memoria se podría disponer de una visión clara de las posibles especies activas en los procesos catalíticos.

En un futuro, desde el punto de vista de la reactividad de estos compuestos, se pretenderá abordar el estudio de estos complejos en reacciones catalíticas de oxidación e hidrogenación ya que los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica del complejo **1**, **2** y **3** (Figura 3.8, 3.17, 3.25 respectivamente) muestran que pueden tener una elevada actividad y estabilidad en ese tipo de reacciones catalíticas. Se estudiará la posibilidad de eliminar el cloruro ligado al Ru(II) con el objetivo de poder obtener compuestos poliméricos heterometálicos. Además, se sintetizarán nuevos complejos en donde el Ru(II) a través del ligando dmoPTA se una a otros metales catalíticos tales como el Platino, Paladio o el mismo Rutenio, que además poseen interesantes propiedades biológicas.



## 6. CONCLUSIONES

- 1.- Se ha sintetizado los nuevos complejos de Ru(II) con fórmula general  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-MCl}_2]$  ( M= Co (**1**), Zn (**2**), Ni (**3**)).
- 2.- Se ha caracterizado completamente los complejos **1**, **2** y **3** por las siguientes técnicas espectroscópicas: RMN ( $\text{CDCl}_3$ ), IR, Análisis elemental, Voltametría cíclica, Uv-vis.
- 3.- Se ha resuelto la estructura cristalina de **2** y **3** mediante difracción de rayos X de monocristal.
- 4.- Los complejos **1** y **3** son paramagnéticos.
- 5.- Se ha estudiado la solubilidad de los complejos **1**, **2** y **3**, los cuales son solubles en disolventes tales como el  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO, DMF y poco solubles en acetona y agua a temperatura ambiente.
- 6.- Se ha comprobado que los complejos **1**, **2** y **3** son estables en disolución ( $\text{CHCl}_3$ ) a temperatura ambiente incluso después de 24 h.
- 7.- Se ha estudiado las propiedades catalíticas de los complejos **1**, **2** y **3**, en reacciones de isomerización catalítica de alcoholes alílicos (1-octen-3-ol específicamente).
- 8.- Se ha estudiado la actividad catalítica de **1**, **2** y **3** para la isomerización de 1-octen-3-ol en atmósfera de aire y de nitrógeno.
- 9.- Se ha comprobado el efecto de la presencia de  $\text{Ag}^+$  en la actividad catalítica de **1** en la isomerización de 1-octen-3-ol a la correspondiente octanona.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Adrian, Mena-Cruz.; Pablo, Lorenzo-Luis.; Antonio, Romerosa.; Mustapha, Saoud.; Manuel, Serrano-Ruiz. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6120-612.
2. Adrian, Mena-Cruz.; Pablo, Lorenzo-Luis.; Vincenzo, Passarelli.; Antonio, Romerosa.; Manuel, Serrano-Ruiz. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3237.
3. Zoran, A.; Sasson, Y.; Blum, J. J. *Org. Chem.* **1981**, 46, 255.
4. Trost, B. M.; Kulawiec, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027.
5. Van der Drift, R. C.; Bouwman, E.; Drent, E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650,1.
6. Uma, R.; Crévisy, C.; Grée, R. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 27.
7. Smadja, W.; Ville, G.; Georgoulis, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 594.
8. Csabai, P.; Joó, F. *Organometallics* **2004**, 23, 5640.
9. Fekete, M.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2006**, 7, 783.
10. Campos-Malpartida, T.; Fekete, M.; Joó, F.; Kathó, A.; Romerosa, A.; Saoud, M.; Wojtków, W. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 468.
11. Wu, X.; Xiao, J. *Chem. Commun.* **2007**, 2449.
12. Fogg, D. E.; dos Santos, E. N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2365.
13. Wasilke, J.-C.; Obrey, S. J.; Baker, R. T.; Bazan, G. C. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1001.



14. Cadierno, V.; Crochet, P.; Gimeno, J. *Synlett* **2008**, 1105.
15. Cadierno, V.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Chem Commun.* **2004**, 232
16. Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J.; Nebra, N. *Chem. Commun.* **2007**, 2536.
17. Cadierno, V.; Crochet, P.; Francos, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J.; Nebra, N. *Green Chem.* **2009**, 11, 1992.
18. Stunnenberg, F.; Niele, F. G. H.; Drent, E. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 222, 225.
19. Van der Drift, R. C.; Mul, W. P.; Bouwman, E.; Drent, E. *Chem. Commun.* **2001**, 2746
20. Wang, M.; Li, C.-J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3589.
21. Yang, X.-F.; Wang, M.; Varma, R. S.; Li, C.-J. *J. Org. Lett.* **2003**, 5, 657.
22. Yang, X.-F.; Wang, M.; Varma, R. S.; Li, C.-J. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, 214, 147.
23. Pablo Lorenzo-Luis.; Antonio Romerosa.; Manuel Serrano-Ruiz. *ACS Catal* **2012**, 2, 1079-1086.



## 8. APENDICE

### 8.1. Abreviatura

<b>Cp</b>	<b>Ciclopentadieno</b>
<b>PPh<sub>3</sub></b>	<b>Trifenilfosfina</b>
<b>PTA</b>	<b>1,3,5-Triaza-7-Fosfatriciclo [3.3.1.1] decano</b>
<b>dmoPTA</b>	<b>3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane</b>
<b>DMSO</b>	<b>Dimetilsulfóxido</b>
<b>DMF</b>	<b>Dimetilformamida</b>
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>Cloroformo</b>
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>Diclorometano</b>
<b>v</b>	<b>Elongación</b>
<b>δ</b>	<b>Flexión</b>
<b>de</b>	<b>Débil</b>
<b>me</b>	<b>Media</b>
<b>i</b>	<b>Intensa</b>
<b>sa</b>	<b>Singulete ancho</b>
<b>ma</b>	<b>Multiplete ancho</b>
<b>J</b>	<b>Constante de acoplamiento</b>
<b>s</b>	<b>Singulete</b>
<b>d</b>	<b>Doblete</b>
<b>t</b>	<b>Triplete</b>
<b>m</b>	<b>Multiplete</b>
<b>TMS</b>	<b>Tetrametilsilano</b>



## 8.2. Paleta de colores utilizada en la representación de los diferentes átomos



Rutenio y Cinc



Cloro



Fósforo



Nitrógeno



Carbono



Niquel

## 8.3. Tablas de datos cristalográficos

Tabla 8.3.1. Parámetros cristalográficos de  $[\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{-}\mu\text{-dmoPTA-1}\kappa\text{P:2}\kappa^2\text{N,N}'\text{-ZnCl}_2]$  (2)

<b>Compuesto</b>	Complejo 2
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{C}_{13}\text{N}_3\text{P}_2\text{RuZn}$
<b>Peso molecular</b>	773.35
<b>Temperatura</b>	100(2) K
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å
<b>Sistema cristalografico</b>	Monoclinico
<b>Grupo espacial</b>	P2(1)/n
<b>Dimensiones de la celda unidad</b>	a = 14.847(4)Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.499(2)Å $\beta = 102.151(6)^\circ$ c = 22.587(6)Å $\gamma = 90^\circ$
<b>Volumen</b>	3114.1(13) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Densidad</b>	1.650 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coefficiente de absorción</b>	1.642 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	1568
<b>Tamaño del cristal</b>	0.099 x 0.083 x 0.065 mm
<b>Intervalo para la adquisición de datos</b>	1.83 to 25.11°
<b>Limitación de índices</b>	-14= $\leq$ h $\leq$ 17, -11= $\leq$ k $\leq$ 11, -26= $\leq$ l $\leq$ 26
<b>Reflexiones recogidas</b>	16665
<b>Reflexiones independientes</b>	5506 [R(int) = 0.0804]
<b>Completeness to theta = 25.11°</b>	99.2 %
<b>Refinamiento del método</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	5506 / 0 / 363
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.02
<b>Final R indices [I&gt;2sigma(I)]</b>	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1055
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.0833, wR2 = 0.1150
<b>Mayor diferencia máximo y mínimo</b>	1.053 and -0.698 e.Å <sup>-3</sup>



**Tabla 8.3.2.** Distancias y ángulos interatómicos de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-ZnCl<sub>2</sub>] (2)

Ru (1) -C (53)	2.175 (6)	C (53) -Ru (1) -C (51)	63.0 (2)
Ru (1) -C (52)	2.188 (6)	C (52) -Ru (1) -C (51)	37.4 (2)
Ru (1) -C (55)	2.207 (6)	C (55) -Ru (1) -C (51)	37.4 (2)
Ru (1) -C (51)	2.210 (6)	C (53) -Ru (1) -C (54)	37.7 (2)
Ru (1) -C (54)	2.219 (6)	C (52) -Ru (1) -C (54)	62.1 (2)
Ru (1) -P (2)	2.2756 (17)	C (55) -Ru (1) -C (54)	36.7 (2)
Ru (1) -P (1)	2.2951 (17)	C (51) -Ru (1) -C (54)	62.2 (2)
Ru (1) -Cl (1)	2.4466 (15)	C (53) -Ru (1) -P (2)	100.45 (17)
Zn (1) -N (2)	2.067 (5)	C (52) -Ru (1) -P (2)	136.79 (17)
Zn (1) -N (1)	2.082 (5)	C (55) -Ru (1) -P (2)	115.42 (17)
Zn (1) -Cl (2)	2.2058 (18)	C (51) -Ru (1) -P (2)	151.66 (17)
Zn (1) -Cl (3)	2.2064 (17)	C (54) -Ru (1) -P (2)	90.48 (16)
P (1) -C (11)	1.823 (6)	C (53) -Ru (1) -P (1)	107.29 (17)
P (1) -C (31)	1.835 (6)	C (52) -Ru (1) -P (1)	90.58 (18)
P (1) -C (21)	1.841 (6)	C (55) -Ru (1) -P (1)	147.27 (17)
P (2) -C (43)	1.845 (5)	C (51) -Ru (1) -P (1)	109.92 (17)
P (2) -C (42)	1.846 (6)	C (54) -Ru (1) -P (1)	144.92 (17)
P (2) -C (41)	1.854 (6)	P (2) -Ru (1) -P (1)	96.68 (6)
N (1) -C (44)	1.478 (7)	C (53) -Ru (1) -Cl (1)	155.07 (16)
N (1) -C (43)	1.494 (7)	C (52) -Ru (1) -Cl (1)	130.81 (17)
N (1) -C (47)	1.496 (7)	C (55) -Ru (1) -Cl (1)	92.60 (17)
N (2) -C (45)	1.476 (7)	C (51) -Ru (1) -Cl (1)	96.70 (17)
N (2) -C (41)	1.489 (7)	C (54) -Ru (1) -Cl (1)	121.39 (17)
N (2) -C (46)	1.507 (7)	P (2) -Ru (1) -Cl (1)	91.44 (5)
N (3) -C (46)	1.425 (7)	P (1) -Ru (1) -Cl (1)	92.81 (6)
N (3) -C (47)	1.443 (7)	N (2) -Zn (1) -N (1)	91.10 (18)
N (3) -C (42)	1.456 (7)	N (2) -Zn (1) -Cl (2)	108.13 (14)
C (11) -C (12)	1.395 (8)	N (1) -Zn (1) -Cl (2)	110.46 (14)
C (11) -C (16)	1.402 (8)	N (2) -Zn (1) -Cl (3)	112.26 (14)
C (12) -C (13)	1.379 (8)	N (1) -Zn (1) -Cl (3)	108.86 (14)
C (13) -C (14)	1.354 (9)	Cl (2) -Zn (1) -Cl (3)	121.76 (7)
C (14) -C (15)	1.380 (9)	C (11) -P (1) -C (31)	102.0 (3)
C (15) -C (16)	1.377 (8)	C (11) -P (1) -C (21)	103.9 (3)
C (21) -C (22)	1.377 (8)	C (31) -P (1) -C (21)	99.0 (3)
C (21) -C (26)	1.391 (8)	C (11) -P (1) -Ru (1)	110.22 (19)
C (22) -C (23)	1.351 (8)	C (31) -P (1) -Ru (1)	123.0 (2)
C (23) -C (24)	1.394 (8)	C (21) -P (1) -Ru (1)	116.2 (2)
C (24) -C (25)	1.393 (9)	C (43) -P (2) -C (42)	96.0 (3)
C (25) -C (26)	1.410 (8)	C (43) -P (2) -C (41)	107.0 (3)
C (31) -C (36)	1.387 (8)	C (42) -P (2) -C (41)	95.1 (3)
C (31) -C (32)	1.398 (8)	C (43) -P (2) -Ru (1)	112.07 (19)
C (32) -C (33)	1.398 (8)	C (42) -P (2) -Ru (1)	132.3 (2)
C (33) -C (34)	1.376 (8)	C (41) -P (2) -Ru (1)	111.28 (19)
C (34) -C (35)	1.379 (8)	C (44) -N (1) -C (43)	110.1 (4)
C (35) -C (36)	1.381 (8)	C (44) -N (1) -C (47)	108.6 (5)
C (51) -C (52)	1.411 (9)	C (43) -N (1) -C (47)	109.8 (4)
C (51) -C (55)	1.415 (9)	C (44) -N (1) -Zn (1)	109.4 (4)
C (52) -C (53)	1.403 (8)	C (43) -N (1) -Zn (1)	108.4 (3)
C (53) -C (54)	1.420 (8)	C (47) -N (1) -Zn (1)	110.7 (4)
C (54) -C (55)	1.392 (8)	C (45) -N (2) -C (41)	109.6 (4)
		C (45) -N (2) -C (46)	108.8 (4)
C (53) -Ru (1) -C (52)	37.5 (2)	C (41) -N (2) -C (46)	109.9 (4)
C (53) -Ru (1) -C (55)	62.5 (2)	C (45) -N (2) -Zn (1)	109.7 (4)
C (52) -Ru (1) -C (55)	62.1 (2)	C (41) -N (2) -Zn (1)	108.9 (3)





C (46) -N (2) -Zn (1)	110.0 (3)	C (34) -C (33) -C (32)	119.6 (6)
C (46) -N (3) -C (47)	116.8 (5)	C (33) -C (34) -C (35)	120.5 (6)
C (46) -N (3) -C (42)	114.0 (5)	C (34) -C (35) -C (36)	119.6 (6)
C (47) -N (3) -C (42)	114.3 (5)	C (35) -C (36) -C (31)	121.8 (6)
C (12) -C (11) -C (16)	117.6 (5)	N (2) -C (41) -P (2)	116.7 (4)
C (12) -C (11) -P (1)	124.6 (5)	N (3) -C (42) -P (2)	108.3 (4)
C (16) -C (11) -P (1)	117.7 (5)	N (1) -C (43) -P (2)	116.9 (4)
C (13) -C (12) -C (11)	120.0 (6)	N (3) -C (46) -N (2)	114.7 (5)
C (14) -C (13) -C (12)	121.3 (6)	N (3) -C (47) -N (1)	114.2 (5)
C (13) -C (14) -C (15)	120.4 (6)	C (52) -C (51) -C (55)	106.6 (6)
C (16) -C (15) -C (14)	119.0 (6)	C (52) -C (51) -Ru (1)	70.4 (3)
C (15) -C (16) -C (11)	121.6 (6)	C (55) -C (51) -Ru (1)	71.2 (4)
C (22) -C (21) -C (26)	119.0 (5)	C (53) -C (52) -C (51)	109.1 (6)
C (22) -C (21) -P (1)	121.4 (5)	C (53) -C (52) -Ru (1)	70.7 (3)
C (26) -C (21) -P (1)	119.5 (5)	C (51) -C (52) -Ru (1)	72.1 (3)
C (23) -C (22) -C (21)	121.4 (6)	C (52) -C (53) -C (54)	107.3 (5)
C (22) -C (23) -C (24)	120.8 (6)	C (52) -C (53) -Ru (1)	71.8 (3)
C (25) -C (24) -C (23)	119.6 (6)	C (54) -C (53) -Ru (1)	72.8 (3)
C (24) -C (25) -C (26)	118.6 (6)	C (55) -C (54) -C (53)	107.9 (6)
C (21) -C (26) -C (25)	120.5 (6)	C (55) -C (54) -Ru (1)	71.2 (3)
C (36) -C (31) -C (32)	117.8 (6)	C (53) -C (54) -Ru (1)	69.5 (3)
C (36) -C (31) -P (1)	124.0 (5)	C (54) -C (55) -C (51)	109.1 (6)
C (32) -C (31) -P (1)	118.2 (5)	C (54) -C (55) -Ru (1)	72.1 (3)
C (33) -C (32) -C (31)	120.7 (6)	C (51) -C (55) -Ru (1)	71.4 (4)



**Tabla 8.3.3.** Parámetros cristalográficos de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (**3**).

<b>Compuesto</b>	Complejo <b>3</b>
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> C <sub>13</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> RuNi
<b>Peso molecular</b>	766.69
<b>Temperatura</b>	100(2) K
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å
<b>Sistema cristalográfico</b>	Monoclinic
<b>Grupo espacial</b>	P2(1)/n
<b>Dimensiones de la celda unidad</b>	a = 14.8944(9)Å     α = 90° b = 9.4708(6)Å     β = 102.3250(10)° c = 22.5306(14)Å     γ = 90°
<b>Volumen</b>	3105.0(3) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Densidad</b>	1.640 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coefficiente de absorción</b>	1.480 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	1560
<b>Tamaño del cristal</b>	0.110 x 0.090 x 0.080 mm
<b>Intervalo para la adquisición de datos</b>	1.50 to 25.04°
<b>Limitación de índices</b>	-17=<h<=17, -11=<k<=11, -26=<l<=20
<b>Reflexiones recogidas</b>	17306
<b>Reflexiones independientes</b>	5470 [R(int)= 0.0432]
<b>Completeness to theta = 25.11°</b>	99.6 %
<b>Refinamiento del método</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	5470 / 0 / 363
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	0.978
<b>Final R indices [I&gt;2sigma(I)]</b>	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0685
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0704
<b>Mayor diferencia máximo y mínimo</b>	0.960 and -0.430 e.Å <sup>-3</sup>



**Tabla 8.3.4.** Distancias y ángulos interatómicos de [RuClCp(PPh<sub>3</sub>)-μ-dmoPTA-1κP:2κ<sup>2</sup>N,N'-NiCl<sub>2</sub>] (3)

Ru (1) -C (53)	2.192 (3)	C (53) -Ru (1) -C (51)	62.60 (10)
Ru (1) -C (54)	2.196 (3)	C (54) -Ru (1) -C (51)	62.07 (11)
Ru (1) -C (52)	2.216 (3)	C (52) -Ru (1) -C (51)	36.82 (10)
Ru (1) -C (51)	2.221 (3)	C (53) -Ru (1) -C (55)	62.85 (10)
Ru (1) -C (55)	2.226 (3)	C (54) -Ru (1) -C (55)	37.14 (11)
Ru (1) -P (2)	2.2786 (7)	C (52) -Ru (1) -C (55)	62.02 (11)
Ru (1) -P (1)	2.2967 (7)	C (51) -Ru (1) -C (55)	37.09 (10)
Ru (1) -Cl (1)	2.4446 (7)	C (53) -Ru (1) -P (2)	100.80 (8)
Ni (1) -N (41)	2.008 (2)	C (54) -Ru (1) -P (2)	137.59 (8)
Ni (1) -N (42)	2.028 (2)	C (52) -Ru (1) -P (2)	90.44 (8)
Ni (1) -Cl (2)	2.2164 (8)	C (51) -Ru (1) -P (2)	115.36 (8)
Ni (1) -Cl (3)	2.2185 (8)	C (55) -Ru (1) -P (2)	151.38 (8)
P (1) -C (11)	1.829 (3)	C (53) -Ru (1) -P (1)	107.27 (8)
P (1) -C (31)	1.843 (3)	C (54) -Ru (1) -P (1)	90.40 (8)
P (1) -C (21)	1.843 (3)	C (52) -Ru (1) -P (1)	144.99 (7)
P (2) -C (43)	1.844 (3)	C (51) -Ru (1) -P (1)	147.15 (8)
P (2) -C (41)	1.844 (3)	C (55) -Ru (1) -P (1)	110.07 (8)
P (2) -C (42)	1.850 (3)	P (2) -Ru (1) -P (1)	96.93 (3)
N (41) -C (45)	1.484 (3)	C (53) -Ru (1) -Cl (1)	155.28 (7)
N (41) -C (41)	1.493 (3)	C (54) -Ru (1) -Cl (1)	130.51 (8)
N (41) -C (44)	1.506 (3)	C (52) -Ru (1) -Cl (1)	121.55 (7)
N (42) -C (46)	1.480 (3)	C (51) -Ru (1) -Cl (1)	92.73 (8)
N (42) -C (42)	1.488 (3)	C (55) -Ru (1) -Cl (1)	96.96 (8)
N (42) -C (47)	1.495 (3)	P (2) -Ru (1) -Cl (1)	90.96 (2)
N (43) -C (47)	1.435 (3)	P (1) -Ru (1) -Cl (1)	92.60 (2)
N (43) -C (44)	1.437 (3)	N (41) -Ni (1) -N (42)	91.40 (9)
N (43) -C (43)	1.466 (3)	N (41) -Ni (1) -Cl (2)	108.89 (7)
C (11) -C (16)	1.386 (4)	N (42) -Ni (1) -Cl (2)	105.19 (7)
C (11) -C (12)	1.399 (4)	N (41) -Ni (1) -Cl (3)	105.82 (7)
C (12) -C (13)	1.379 (4)	N (42) -Ni (1) -Cl (3)	109.64 (7)
C (13) -C (14)	1.378 (4)	Cl (2) -Ni (1) -Cl (3)	129.37 (3)
C (14) -C (15)	1.367 (4)	C (11) -P (1) -C (31)	102.48 (12)
C (15) -C (16)	1.390 (4)	C (11) -P (1) -C (21)	104.03 (12)
C (21) -C (26)	1.389 (4)	C (31) -P (1) -C (21)	98.96 (12)
C (21) -C (22)	1.391 (4)	C (11) -P (1) -Ru (1)	110.53 (9)
C (22) -C (23)	1.399 (4)	C (31) -P (1) -Ru (1)	122.82 (9)
C (23) -C (24)	1.371 (4)	C (21) -P (1) -Ru (1)	115.69 (9)
C (24) -C (25)	1.385 (4)	C (43) -P (2) -C (41)	95.13 (12)
C (25) -C (26)	1.383 (4)	C (43) -P (2) -C (42)	95.80 (12)
C (31) -C (36)	1.390 (4)	C (41) -P (2) -C (42)	106.26 (12)
C (31) -C (32)	1.397 (4)	C (43) -P (2) -Ru (1)	132.18 (9)
C (32) -C (33)	1.389 (4)	C (41) -P (2) -Ru (1)	111.39 (9)
C (33) -C (34)	1.380 (4)	C (42) -P (2) -Ru (1)	112.66 (9)
C (34) -C (35)	1.390 (4)	C (45) -N (41) -C (41)	109.4 (2)
C (35) -C (36)	1.384 (4)	C (45) -N (41) -C (44)	108.5 (2)
C (51) -C (52)	1.401 (4)	C (41) -N (41) -C (44)	109.8 (2)
C (51) -C (55)	1.414 (4)	C (45) -N (41) -Ni (1)	108.18 (17)
C (52) -C (53)	1.427 (4)	C (41) -N (41) -Ni (1)	109.72 (16)
C (53) -C (54)	1.426 (4)	C (44) -N (41) -Ni (1)	111.18 (16)
C (54) -C (55)	1.409 (4)	C (46) -N (42) -C (42)	109.7 (2)
		C (46) -N (42) -C (47)	108.7 (2)
		C (42) -N (42) -C (47)	109.9 (2)
C (53) -Ru (1) -C (54)	37.91 (11)	C (46) -N (42) -Ni (1)	107.86 (17)
C (53) -Ru (1) -C (52)	37.78 (10)	C (42) -N (42) -Ni (1)	109.32 (16)
C (54) -Ru (1) -C (52)	62.50 (11)	C (47) -N (42) -Ni (1)	111.31 (16)



C (47) -N (43) -C (44)	115.9 (2)	C (33) -C (34) -C (35)	119.6 (3)
C (47) -N (43) -C (43)	113.8 (2)	C (36) -C (35) -C (34)	120.2 (3)
C (44) -N (43) -C (43)	113.6 (2)	C (35) -C (36) -C (31)	120.8 (2)
C (16) -C (11) -C (12)	118.0 (2)	N (41) -C (41) -P (2)	116.37 (17)
C (16) -C (11) -P (1)	124.3 (2)	N (42) -C (42) -P (2)	116.12 (18)
C (12) -C (11) -P (1)	117.5 (2)	N (43) -C (43) -P (2)	109.08 (18)
C (13) -C (12) -C (11)	120.9 (3)	N (43) -C (44) -N (41)	114.0 (2)
C (14) -C (13) -C (12)	120.1 (3)	N (43) -C (47) -N (42)	114.4 (2)
C (15) -C (14) -C (13)	119.8 (3)	C (52) -C (51) -C (55)	108.7 (2)
C (14) -C (15) -C (16)	120.6 (3)	C (52) -C (51) -Ru (1)	71.41 (15)
C (11) -C (16) -C (15)	120.5 (3)	C (55) -C (51) -Ru (1)	71.66 (16)
C (26) -C (21) -C (22)	119.3 (2)	C (51) -C (52) -C (53)	108.3 (3)
C (26) -C (21) -P (1)	120.6 (2)	C (51) -C (52) -Ru (1)	71.77 (16)
C (22) -C (21) -P (1)	120.1 (2)	C (53) -C (52) -Ru (1)	70.22 (15)
C (21) -C (22) -C (23)	119.8 (3)	C (54) -C (53) -C (52)	106.7 (3)
C (24) -C (23) -C (22)	120.2 (3)	C (54) -C (53) -Ru (1)	71.17 (16)
C (23) -C (24) -C (25)	120.2 (3)	C (52) -C (53) -Ru (1)	72.00 (15)
C (26) -C (25) -C (24)	120.0 (3)	C (55) -C (54) -C (53)	108.8 (3)
C (25) -C (26) -C (21)	120.5 (3)	C (55) -C (54) -Ru (1)	72.59 (16)
C (36) -C (31) -C (32)	118.6 (3)	C (53) -C (54) -Ru (1)	70.92 (15)
C (36) -C (31) -P (1)	118.3 (2)	C (54) -C (55) -C (51)	107.5 (3)
C (32) -C (31) -P (1)	123.1 (2)	C (54) -C (55) -Ru (1)	70.27 (15)
C (33) -C (32) -C (31)	120.5 (3)	C (51) -C (55) -Ru (1)	71.26 (16)
C (34) -C (33) -C (32)	120.3 (3)		