



# UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Activación de enlaces  $C=CH_2$  via coordinación a fragmentos metálicos.**

**Activación de enlaces  $C=CH_2$  vía coordinación a fragmentos metálicos.**

**Activation of  $C=CH_2$  bonds via coordination to metal fragments.**

**Director(as):** Margarita López-Torres

Digna Vázquez García

**Alberto Cuquejo Cid**

**Curso 2016/2017**  
**Convocatoria: julio**



# ABREVIATURAS

$\delta$ .....	Desplazamiento en ppm
a (en RMN).....	Señal ancha
AN.....	Adición nucleófila
ATR.....	Attenuated total reflectance
ca (en RMN).....	Cerca de
$\text{CDCl}_3$ .....	Cloroformo deuterado
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .....	Contraión triflato
$\text{C}_i, \text{C}_o, \text{C}_m, \text{C}_p$ .....	Carbono ipso, orto, meta, para
$\text{cm}^3$ .....	Centímetros cúbicos
d (en RMN).....	Doblete
DEPT.....	Distortionless enhanced by polarization transfer
$\text{DMSO-d}_6$ .....	Dimetilsulfóxido deuterado
ESI.....	Electro spray ionization
Hz.....	Hertzios
IR.....	Infrarrojo
$J$ .....	Constante de acoplamiento
m (en RMN).....	Multiplete
m/z.....	Relación masa/carga
mg.....	Miligramos
MHz.....	Mega Hertzios
min.....	Minutos
mL.....	Mililitros
mmol.....	Milimol
Nuc.....	Nucleófilo
ppm.....	Partes por millón
$\text{PR}_3$ .....	Fosfina terciaria
RMN.....	Resonancia magnética nuclear
s (en RMN).....	Singlete
$\text{S}_\text{N}_\text{A}$ .....	Sustitución nucleófila aromática
t (en RMN).....	Triplete
TEMED ó TMED.....	Tetramentiletildiamina
THF.....	Tetrahidrofurano
uma.....	Unidad de masa atómico
vdpp.....	1,1-bis(bisdifenilfosfino)eteno
$\nu_{\text{as}}$ .....	Vibración asimétrica
$\nu_{\text{s}}$ .....	Vibración simétrica



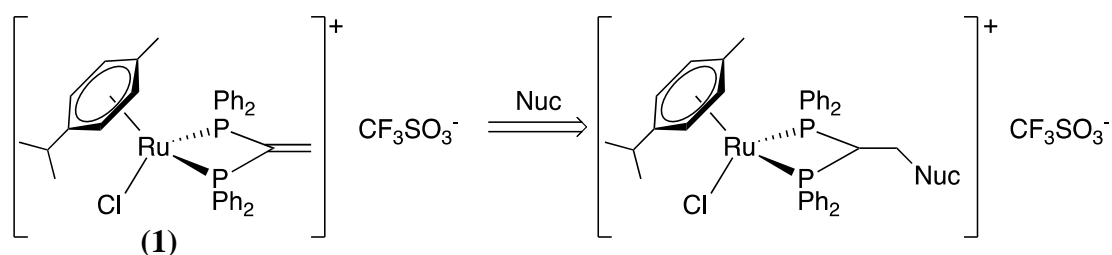
# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>2</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>3</b>
<b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
1.1.- COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS .....	5
1.2.- ARENOS DE RUTENIO(II) .....	6
1.2.1.- ESTRUCTURA Y ENLACE.....	6
1.2.2.- REACTIVIDAD.....	8
1.2.3.- SÍNTESIS DE LOS SEMI-SÁNDWICHES DE RUTENIO.....	9
1.2.4.- APLICACIONES .....	11
1.3.- ACTIVACION DE FOSFINAS POR COORDINACIÓN A UN CENTRO METÁLICO .....	12
1.3.1.- REACTIVIDAD DE LA VDPP LIBRE .....	13
1.3.2.- REACTIVIDAD DE LA VDPP COORDINADA.....	13
<b>2.- ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3.- REACTIVOS Y DISOLVENTES</b> .....	<b>21</b>
3.1.- REACTIVOS.....	21
3.1.1.- REACTIVOS INORGÁNICOS.....	21
3.1.2.- REACTIVOS ORGÁNICOS.....	21
3.2.- DISOLVENTES .....	21
3.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	21
3.4.- SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS .....	23
3.4.1.- SÍNTESIS DEL PRECURSOR (1).....	23
3.4.2.- ADICIÓN DE LA MORFOLINA (2).....	25
3.4.3.- ADICIÓN DE LA PIPERAZINA (1:2) (3).....	26
3.4.4.- ADICIÓN DE LA PIRROLIDINA (4).....	27
3.4.5.- ADICIÓN DE LA 4-HIDROXIPIPERIDINA (5).....	28
3.4.6.- ADICIÓN DEL 1,2,4-TRIAZOL (6).....	29
3.4.7.- ADICIÓN DEL TETRAZOL (7).....	30
3.4.8.- ADICIÓN DE LA PIPERAZINA (2:1) (8).....	31
<b>4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>33</b>
4.1.- DESCRIPCIÓN GENERAL.....	33
4.1.1.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	33
4.1.2.- ESPECTROSCOPÍA DE RMN DE <sup>1</sup> H.....	33
4.1.3.- ESPECTROSCOPÍA DE RMN DE <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H}.....	35
4.1.4.- ESPECTROSCOPÍA DE RMN DE <sup>31</sup> P- <sup>1</sup> H}.....	36
4.2.- COMPLEJO DE PARTIDA .....	37
4.3.- COMPUESTOS DE ADICÓN .....	44
4.3.1.- ADICION DE LA PIPERAZINA (2:1).....	54
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>57</b>
<b>CONCLUSIÓNS</b> .....	<b>58</b>
<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>59</b>

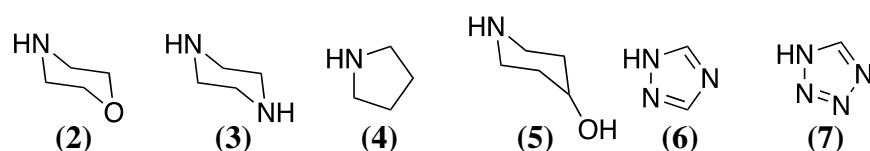


## RESUMEN

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de la síntesis, reactividad y caracterización de las adiciones nucleófilas llevadas a cabo sobre un compuesto organometálico de Ru(II), el  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-}P,P\}\text{Cl}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ .



**Ilustración 1: Reacción general de adición nucleófila al doble enlace C=C**



**Ilustración 2: Aminas empleadas en la adición nucleófila al doble enlace C=C**

El compuesto organometálico precursor de las adiciones **(1)** se ha obtenido mediante la rotura de los puentes cloro del complejo metálico de partida de Ru(II)  $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2\}_2]$ , por reacción con la difosfina terciaria vdpp, que entra a formar parte de la esfera de coordinación del metal actuando como ligando bidentado quelato.

Una vez obtenido dicho complejo monómero, se han realizado las correspondientes adiciones nucleófilas de los compuestos arriba dibujados **(2-6)**, sobre el doble enlace C=C de la fosfina.

Todos los compuestos obtenidos se han caracterizado mediante las técnicas de espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  y espectroscopía de IR.

## RESUMO

O presente traballo centrouse no estudo da síntese, reactividade e caracterización das adicións nucleófilas levadas a cabo sobre un composto organometálico de Ru(II), o  $[\text{Ru}\{\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\textit{iPr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P}\}\text{Cl}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ .

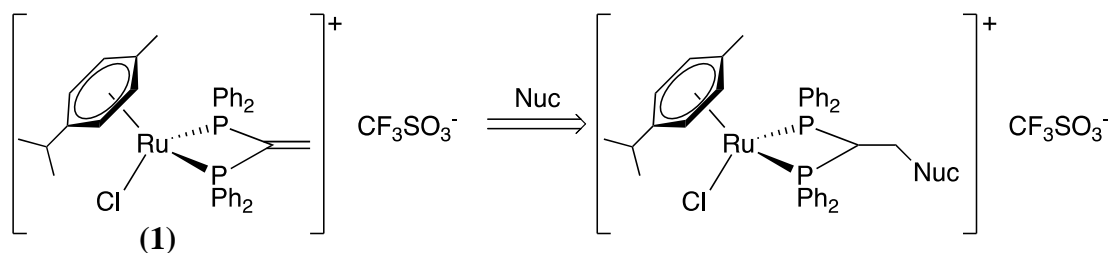


Ilustración 3: Reacción xeral de adición nucleófila sobre o dobre enlace C=C

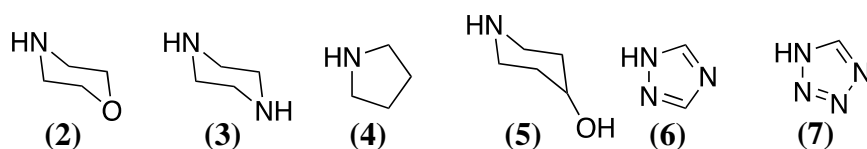


Ilustración 4: Aminas empregadas na adición nucleófila ao dobre enlace C=C

O composto organometálico precursor das adicións obtívose mediante a rotura das pontes cloro do complexo metálico de partida de Ru(II)  $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ , por reacción coa difosfina terciaria vdpp, que entra a formar parte da esfera de coordinación do metal como ligando bidentado quelato.

Unha vez obtido o devandito complexo monómero, realizáronse as correspondentes adicións nucleófilas dos compostos enriba debuxados (2-6), sobre o dobre enlace C=C da fosfina.

Todos os compostos caracterizáronse mediante as técnicas de espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  e espectroscopía de IR.



## SUMMARY

The present work has focused on the synthesis, reactivity and characterization of the nucleophilic additives carried out on a Ru (II) organometallic compound, the  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{-}P,P\}\text{Cl}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ .

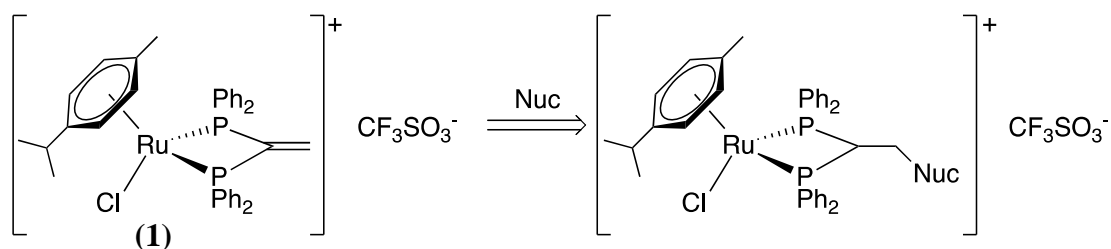


Ilustración 5: General reaction of nucleophilic addition to the double bond C=C

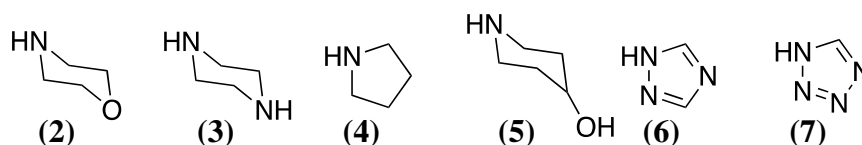


Ilustración 6: Amines used in the nucleophilic addition to the C=C double bond

The organometallic compound precursor of the additions was obtained by breaking the chlorine bridges of the starting metal complex of Ru(II)  $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$  by reaction with the tertiary diphosphine vdpp, which becomes part of the coordination domain of the metal acting as a bidentate chelate ligand.

After obtaining the monomer complex, the corresponding nucleophilic additions of the above-described compounds (2-6) have been made on the C = C double bond of the phosphine.

All of the compounds obtained have been characterized by mass spectrometry,  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$ -  $\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$ -  $\{^1\text{H}\}$  and IR spectroscopy.



# 1.- INTRODUCCIÓN

## 1.1.- COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

Los compuestos organometálicos son aquellos en los que hay uno o más enlaces directos carbono-metal.

Se entiende por metal cualquier elemento de la tabla periódica cuya electronegatividad sea menor que la del carbono ( $\chi = 2.5$  unidades de la escala de Pauling), extendiéndose así a elementos no metálicos que cumplan esta condición, como por ejemplo el B, Si, Ge, Sn, Pb, etc., sin embargo los compuestos organometálicos más estudiados son los derivados de metales de transición, tanto por su estabilidad como por su relevancia.

La parte orgánica del ligando puede ser muy diversa, variando desde los alquilos, alquenos, alquinos y alilos a los hidrocarburos aromáticos y heterocíclicos, con diferentes longitudes de la cadena carbonada. Además del ligando enlazado al metal a través del carbono, en la esfera de coordinación del metal nos encontramos con otros coligandos, que pueden ser sencillos, como por ejemplo haluros, ligandos acuo, hidroxilo, carbonilos, cianuro....o de mayor complejidad.

Algunos ejemplos de organometálicos pueden ser  $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ ;  $\text{TiCl}_2\text{Cp}_2$ .<sup>1</sup>

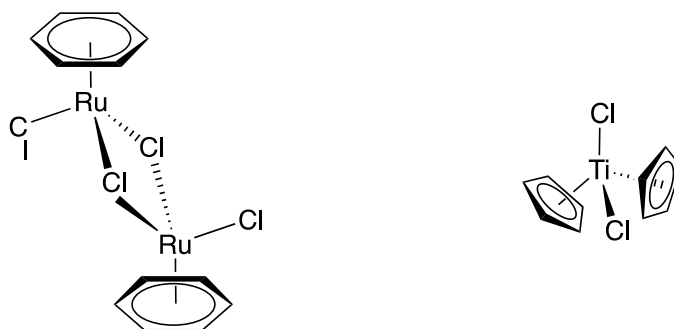


Ilustración 7: Ejemplos de organometálicos

En el presente trabajo se estudia la reactividad del enlace  $\text{C}=\text{CH}_2$  de la difosfina vdpp coordinada a un compuesto organometálico de rutenio con un ligando areno. Por lo que a continuación, vamos a hacer una breve introducción sobre los arenos de rutenio y la activación de fosfinas por coordinación a centros metálicos.

<sup>1</sup> Ruiz, S. G. Evolución y desarrollo de complejos metálicos con aplicación potencial como agentes antitumorales. *Investigación Química*, 13-21, 2010, Móstoles (Madrid), España.

## 1.2.- ARENOS DE RUTENIO(II)

### 1.2.1.- ESTRUCTURA Y ENLACE

El rutenio es un metal perteneciente a la segunda serie de transición y al grupo 8 de la tabla periódica. Sus estados de oxidación más frecuentes son el 0, +2, +3, +4, aunque los compuestos más abundantes son los de Ru(II) y Ru(III), en este trabajo nos centraremos en el estado de oxidación +2.

En cuanto a los arenos, suelen actuar como hexahaptoligandos,  $\eta^6$ -areno-metal, aunque también se conocen ejemplos en los que actúen con menor hapticidad:

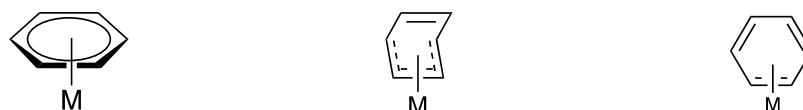


Ilustración 8: Hapticidad 6, 4 y 2

Si la hapticidad es cuatro, el areno está fuertemente doblado, mientras que si es seis, como en nuestro caso, es plano.<sup>2</sup>

Una interpretación sencilla del enlace  $\eta^6$ -areno-metal, sería la siguiente:

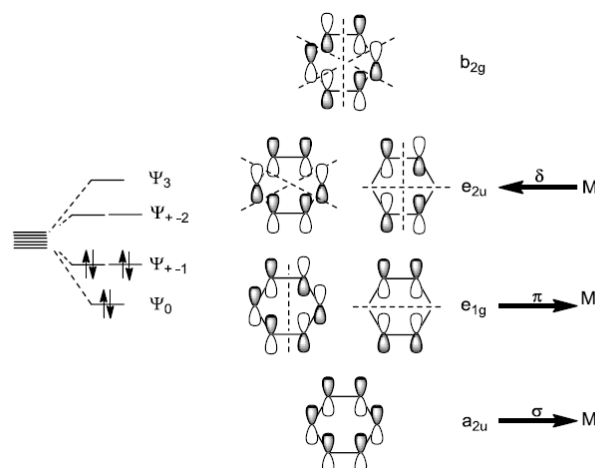


Ilustración 9: Diagrama de orbitales del enlace areno-metal

<sup>2</sup> Crabtree, Robert H. Fajarnés, Eduardo Peris. (1997), *Química organometálica de los metales de transición*, Castellón de la Plana, Universitat Jaume I.

En el areno, cada carbono del anillo presenta una hibridación  $sp^2$ , involucrado en el enlace sigma C-C y C-H. Por otro lado, un orbital p no partícipe en los híbridos participa en el sistema cíclico  $\pi$ . La interacción de estos orbitales p entre sí, dan lugar a la formación de 6 orbitales moleculares  $\pi$ . En el areno, hay seis electrones  $\pi$  que ocupan los 3 orbitales moleculares  $\pi$  de menor energía.<sup>3</sup>

Como se observa en la figura el enlace con el metal tendría tres componentes:

- Donación  $\sigma$ , (del anillo al metal).
- Donación  $\pi$  (del anillo al metal).
- Una retrodonación  $\delta$  (del metal a los orbitales vacantes del anillo de más baja energía).

Las distancias del enlace C-C en el areno complejado suelen ser un poco mayores que en el areno libre<sup>2</sup>, ahí es donde se ve reflejada la retrodonación  $\delta$  de los orbitales d del rutenio a los orbitales antienlazantes del benceno.<sup>4</sup>

Dentro de los compuestos derivados de arenos de rutenio destacan los complejos semi-sándwich, que presentan una estructura llamada “taburete de piano”, donde el areno hace de “asiento” y los ligandos de “piernas”.<sup>1, 4, 5</sup>

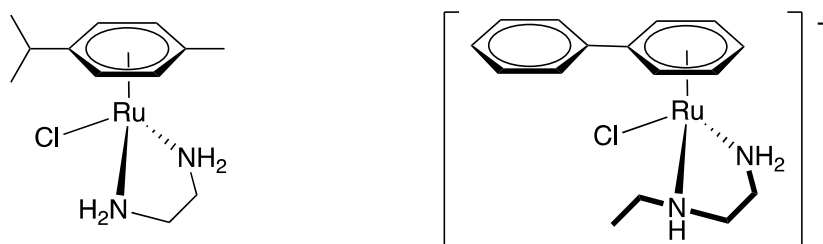


Ilustración 10: Ejemplo de complejo semi-sándwich areno-rutenio

En los compuestos con este tipo de estructuras “semi-sandwich” el metal se encuentra en un entorno pseudo-octaédrico donde el anillo se coordina hexahapto al metal, ocupando 3 posiciones faciales, limitando así el número de isómeros. Sin embargo, su geometría también puede considerarse como pseudotetraédrica, ya que se asigna al areno una única posición de coordinación, al tiempo que permite explicar la mayoría de sus propiedades estructurales.

<sup>3</sup> Spessard, Gary O., Miessler, Gary L., (2010), *Organometallic Chemistry*, New York, USA, Oxford University Press.

<sup>4</sup> Astruc, Didier, (2003), *Química Organometálica*, Barcelona, España, Reverté S.A.

<sup>5</sup> Kai Yan, Y., Melchart, M., Habtemariam, A., & J. Sadler, P. (2005). Organometallic chemistry, biology and medicine: ruthenium arene anticancer complexes. *The Royal Society of Chemistry*, 4764-4776.

Los enlaces de los ligandos hidrocarbonados  $\eta^n$  en los complejos de Ru( $\eta^6$ -areno) son relativamente inertes frente a la sustitución, actuando como ligandos espectadores, estabilizando y protegiendo el centro metálico frente a la oxidación del Ru(II) a Ru(III). Por otro lado, las posiciones opuestas a este enlace pueden ser ocupadas por ligandos con átomos dadores como el N-, O-, S- ó P-.<sup>6</sup>

En el caso particular de los complejos sintetizados en esta memoria, partimos de una sal metálica de Ru(II) que contiene en su estructura el ligando p-cimeno, que resulta ser un areno sustituido en *para* con un grupo metilo y un grupo isopropilo.

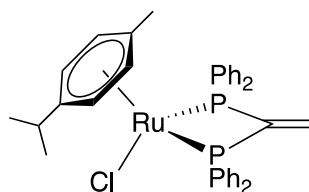


Ilustración 11: Monómero precursor

### 1.2.2.- REACTIVIDAD

Al complejar un metal de transición, como el Ru(II), al areno, en nuestro caso particular el p-cimeno, se mantiene la aromaticidad del anillo. Esta unión aumenta la reactividad del metal, la de los carbonos unidos al metal y la de los átomos más lejanos, ya que el metal atrae carga hacia él.<sup>3</sup>

La complejación del areno produce grandes cambios en su acidez y en la de los protones adyacentes, en la densidad electrónica y en el impedimento estérico, afectando directamente a su reactividad.

Este aumento de la reactividad se ve reflejado, por ejemplo, en la reacción de metalación del anillo complejado, que cuando se encuentra complejado puede llevarse a cabo empleando una base fuerte, como el butillitio, a  $-78^{\circ}\text{C}$ , mientras que sin estar complejado debe realizarse a una temperatura mucho mayor.<sup>3</sup>

En el areno complejado las reacciones electrófilas son complicadas, mientras que las nucleófilas son mucho más sencillas que en el areno libre. Las reacciones nucleófilas, en el areno, están beneficiadas por la estereoespecificidad de los ataques exo (trans) con respecto al metal. El metal retira carga del areno, produciendo una mejora en la capacidad del areno a sufrir una  $\text{S}_{\text{N}}\text{A}$ .

<sup>6</sup>Kumar, P., Kumar Gupta, R., & Shankar Pandey, D. (2014). Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 707-733.

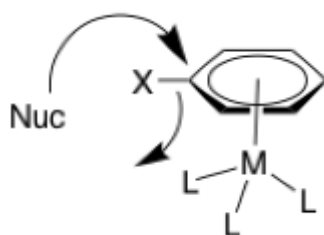


Ilustración 12: Ataque nucleófilo sobre el areno

Por otro lado hay que tener en cuenta que, si un sustituyente no es un buen grupo saliente, los efectos provocados son los contrarios a los que tendría si el areno no estuviese complejado.<sup>5</sup> Por ejemplo, un sustituyente metoxi en el anillo orienta preferentemente en meta:

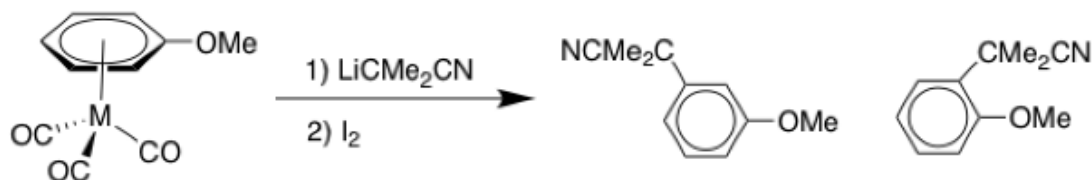


Ilustración 13: Ejemplo de reacción con el sustituyente metoxi

### 1.2.3.- SÍNTESIS DE LOS SEMI-SÁNDWHICHES DE RUTENIO

El mecanismo más común empleado para preparar los semi-sándwiches de rutenio es a partir de los correspondientes dímeros con puentes cloro. Para preparar estos dímeros precursores, el método más empleado es la reacción de la sal metálica  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en presencia de ciclohexadieno y  $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ .

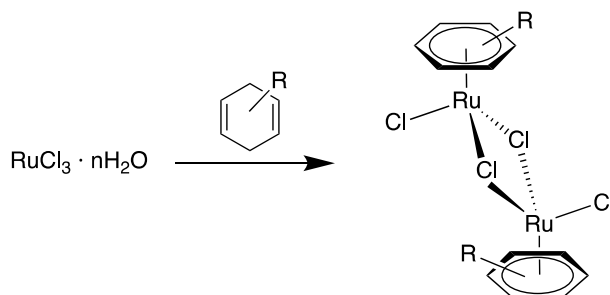
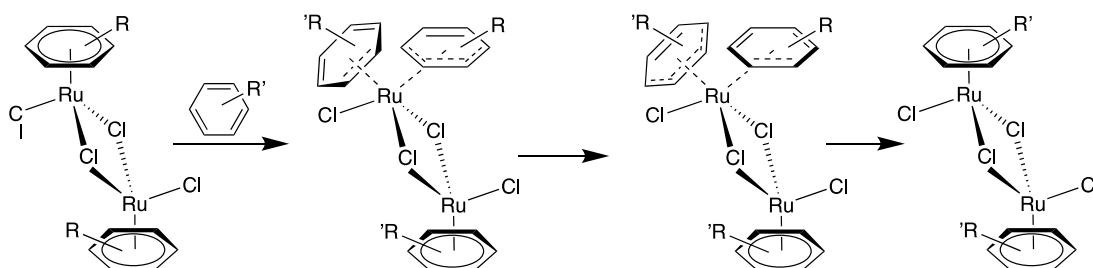


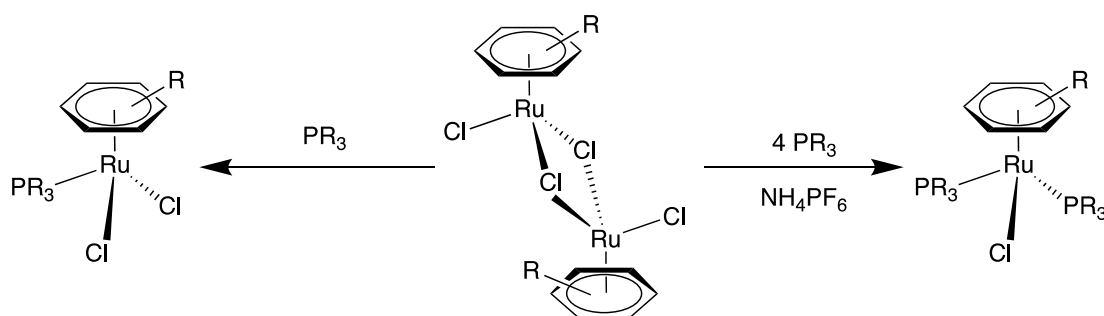
Ilustración 14: Reacción de obtención del dímero con puentes cloro

Se puede llevar a cabo el intercambio del areno, proceso estudiado por Muetterties<sup>7</sup>, que ocurre de manera concertada o gradual con el areno entrante, es decir, el areno va disminuyendo su hapticidad progresivamente y finalmente es intercambiado antes o durante la inserción del nuevo areno, esto es, el areno de la esfera de coordinación está con hapticidad  $\eta^6$  y el areno entrante con  $\eta^0$ . Cuando el areno coordinado disminuye su hapticidad a 4, la del areno entrante asciende a 2. Posteriormente, el areno que estaba coordinado disminuye, nuevamente, su hapticidad hasta  $\eta^2$  y el entrante aumenta hasta  $\eta^4$ . Finalmente el areno entrante se coordina al metal con  $\eta^6$ , quedando el otro libre.



**Ilustración 15: Reacción general de intercambio de areno**

Estos dímeros con puente cloro ( $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ ), donde  $\eta^6\text{-areno}$  = benceno y sus derivados), son especies estables frente al aire y pueden reaccionar con una gran variedad de ligandos a través de la rotura de los cloro puente. Como resultado se obtiene el complejo mononuclear con estructura de semi-sándwich con un rendimiento muy elevado.<sup>8</sup> También se pueden obtener a través de una reacción de sustitución de ligandos a partir del dímero, con una fosfina terciaria monodentada en  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .<sup>9</sup>



**Ilustración 16: Reacción de obtención de los complejos mononucleares**

<sup>7</sup> Muetterties, E., Bleeke, J. R., & Sievert, A. C. (1979). *J. Organomet. Chem.*, 197.

<sup>8</sup> Robertson, D. R., & Stephenson, T. (1976). *J. Organomet. Chem.*, C46.

<sup>9</sup> Werner, H., & Werner, R. (1982). *Chem. Ber.*, 3766-3780.



Como se puede ver, el proceso de rotura del puente cloro con fosfinas da lugar a la formación de la especie monomérica, donde el enlace areno-metal permanece inalterado, demostrando así ser un enlace bastante inerte.<sup>10, 11</sup>

### 1.2.4.- APLICACIONES

El interés por el estudio de los compuestos del rutenio con arenos ha crecido notablemente en los últimos años, debido tanto a sus propiedades estructurales y electrónicas, como a la facilidad de su preparación y estabilidad, y por supuesto a las potenciales aplicaciones que han mostrado en campos como la química médica, la catálisis y el desarrollo de nuevos materiales. También pueden actuar como encapsuladores o “caballo de Troya” para pequeños complejos metálicos activos contra células cancerosas, mejorando su actividad y selectividad citotóxica.<sup>1</sup>

Las aplicaciones catalíticas más comunes de este tipo de complejos de rutenio, son en reacciones orgánicas catalíticas donde se producen excesos enantioméricos y hay una alta estereoselectividad. Tras diversos estudios se ha sacado como conclusión que la eficacia depende del átomo metálico del complejo, de la naturaleza de los ligandos presentes en la esfera de coordinación del mismo y de la variación de la temperatura mientras se lleva a cabo dicho estudio.<sup>12</sup>

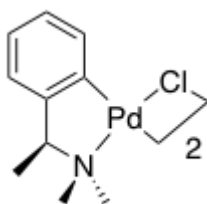


Ilustración 17: Ejemplo de complejo empleado en catálisis

Por otro lado, la aplicación biológica más común es el campo de la medicina, donde actúan como inmunosupresores, agentes antimicrobianos y antimaláricos, además de eliminadores de óxido nítrico, siendo la más importante como agentes anticancerígenos, como observó Clarke en 1980 con los complejos de Ru(III). Pero los complejos de Ru(II) estabilizados con arenos, actualmente en desarrollo, son más estables en condiciones fisiológicas que los de Ru(III), que se reducen.

<sup>10</sup> Therrien, B. (2009). Functionalised  $\eta^6$ -arene ruthenium complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 493-519.

<sup>11</sup> Kumar, P., Kumar Gupta, R., & Shankar Pandey, D. (2014). Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis. *Chem. Soc. Review*, 707-733.

<sup>12</sup> Mosteiro, R., Fernández, A., Vázquez, D., López-Torres, M., Rodríguez Castro, A., Gómez-Blanco, N., y otros. (2011). Cyclometallated Palladium Diphosphane Compounds Derived from the Chiral Ligands (S)-PhCh(Me)NMe<sub>2</sub>. Michael Addition Reactions to the Vinylidene Double Bond. *Eur. J. Inorg. Chem*, 1824-1832.

Estos complejos de Ru(II) se coordinan mejor en el medio intracelular,<sup>13</sup> provocando ciertos cambios en la células que los favorecen frente a sus formas oxidadas.<sup>14</sup> Entre los que presentan actividades más prometedoras se encuentran aquellos en los que uno de los ligandos es un halógeno y otro un ligando bidentado quelato,<sup>6</sup> algunos ejemplos usados en ensayos clínicos<sup>6</sup> son los siguientes:

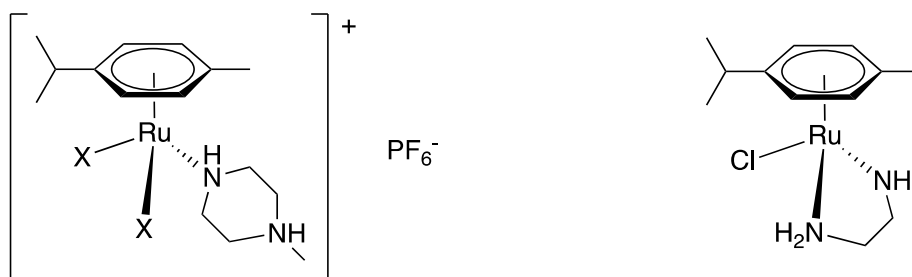


Ilustración 18: Ejemplo de compuestos organometálicos empleados en ensayos químicos

### 1.3.- ACTIVACION DE FOSFINAS POR COORDINACIÓN A UN CENTRO METÁLICO

Las fosfinas, según la clasificación de Pearson, son bases blandas que se unen a centros metálicos blandos, estabilizando así compuestos organometálicos con metales en estado de oxidación bajo, como los de Ru(II).<sup>15</sup>

Las fosfinas terciarias,  $PR_3$ , son muy empleadas en la química de la coordinación,<sup>16</sup> porque según sus sustituyentes, varían mucho sus propiedades electrónicas y estéricas.<sup>17</sup> En el caso concreto de las polifosfinas, como por ejemplo las difosfinas, influye mucho la naturaleza y la longitud de la cadena orgánica que une los dos átomos de fósforo.

Los ligandos difosfinas pueden coordinarse de 3 maneras diferentes al metal, actuando como ligando monodentado, ligando bidentado puente o ligando bidentado quelato. La preferencia en la manera de coordinar depende de los sustituyentes de los ligandos difosfina y de los ligandos auxiliares del átomo metálico, así como de la longitud de la cadena carbonada de unión entre dos unidades de  $PR_2$ .

<sup>13</sup> Palmer, B., Wilson, W. R., & Pullen, S. M. (1990). *J. Med. Chem.*, 112-121.

<sup>14</sup> Miklavcic, D., Sersa, G., & Novakovic, S. (1990). *J. Bioelect.*, 133.

<sup>15</sup> Pearson, R. G. (1973). *Hard and Soft Acids and Bases*. Stroudsburg: Pa.

<sup>16</sup> Cotton, F. A., & Hong, B. (1992). *Prog. Inorg. Chem.*, 179.

<sup>17</sup> Tolman, C. A. (1977). *Chem. Rev.*, 313.

Lo más habitual es que estas polifosfinas se sinteticen primero y luego se coordinen a los complejos metálicos, dado que la coordinación al metal varía la distribución electrónica, produciendo un aumento de la reactividad de la fosfina, en algunas ocasiones se utiliza este aumento de reactividad para funcionalizarlas y así sintetizar nuevas fosfinas, muchas veces imposibles de obtener por otros medios.

### 1.3.1.- REACTIVIDAD DE LA VDPP LIBRE

En el caso concreto de la vdpp libre, el grupo vinilo no suele ser objetivo a la hora de sufrir ataques nucleófilos, sólo en contadas ocasiones, entre ellas:

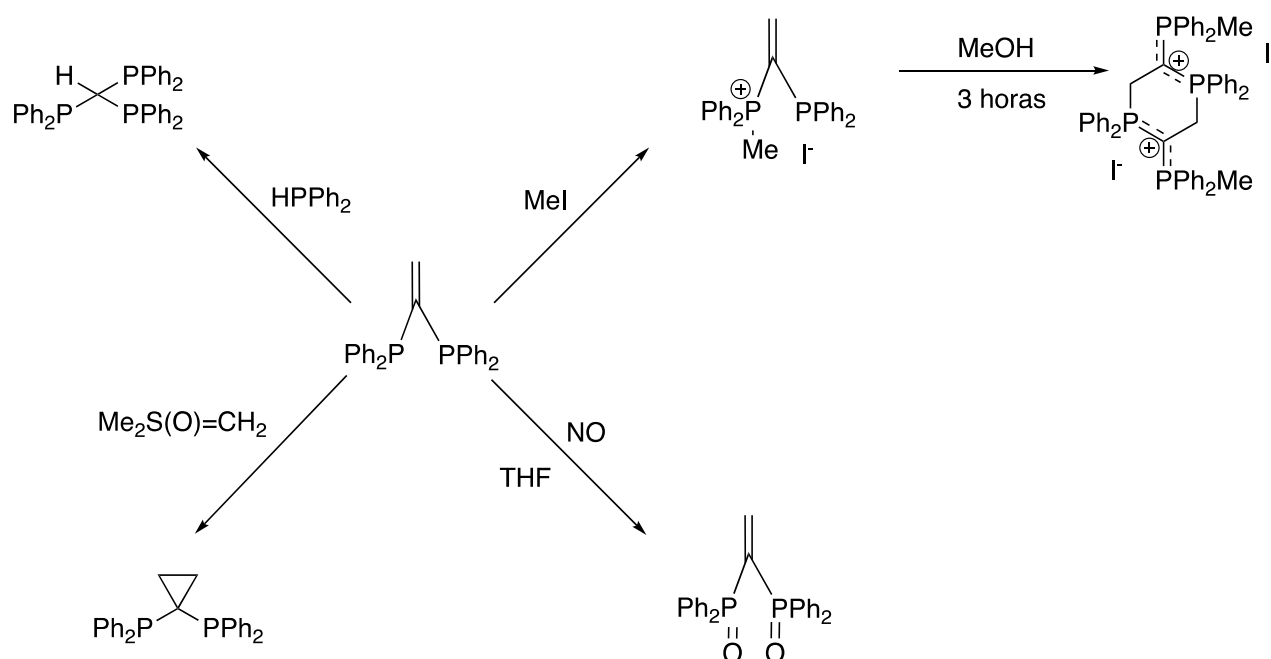


Ilustración 19: Ataques nucleófilos sufridos por el grupo vinilo

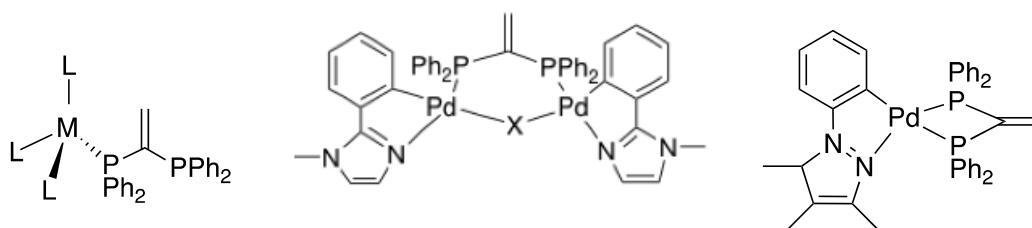
El CH<sub>2</sub> de la bis(difenilfosfina)eteno libre (vdpp) puede facilitar la adición de otras especies con uno o más enlaces H-P, dando lugar a fosfinas polidentadas. También puede reaccionar con un haluro de alquilo (MeI) para dar lugar a una sal de fosfonio. La reacción de ciclopropanación se puede llevar a cabo gracias a la transferencia de un grupo metileno, usando metiluro de dimetilsulfóxido.<sup>18</sup>

### 1.3.2.- REACTIVIDAD DE LA VDPP COORDINADA

Tal y como se ha comentado con anterioridad las difosfinas pueden presentar diferentes tipos de coordinación, así por ejemplo, la vdpp puede coordinarse al metal de diferentes formas, como ligando monodentado, ligando bidentado puente entre dos

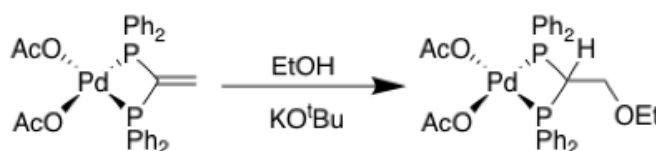
<sup>18</sup> Vila, J. M., López-Torres, M., Rodríguez, C., Fernández, A. A., Mosteiro, R., & Fernández, J. J. (2002). Metal-assisted functionalization of diphosphines. *Organometallic Chemistry*.

metales o ligando bidentado quelato, ocupando dos lugares en la esfera de coordinación.<sup>19, 20,21</sup>



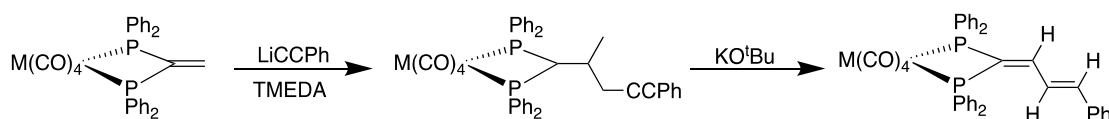
**Ilustración 20: Formas de actuación de la vdpp**

Una vez que la vdpp se coordina al metal, el doble enlace vinilo se activa fuertemente hacia el ataque de un nucleófilo, que puede ser de naturaleza muy variada, formando nuevos enlaces C-C, C-S, C-N ó C-O<sup>18</sup>. Esta activación se debe a la polarización inducida adicional que sufre el doble enlace de la vdpp respecto a la de partida y una liberación de la tensión del enlace P-C-P después de la adición.<sup>12</sup>



**Ilustración 21: Ejemplo de ataque nucleófilo sobre el doble enlace de la vdpp coordinada**

Por otro lado, el doble enlace de la vdpp puede reaccionar con compuestos con un átomo de carbono de carácter nucleófilo, como el  $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ . La reacción con  $\text{LiCCPh}$  sólo da el producto de adición en presencia de TEMED o TMED<sup>22</sup> y la posterior regeneración de un nuevo grupo vinilo se puede llevar a cabo con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ .<sup>23</sup>



**Ilustración 22: Ejemplo de reactividad de la vdpp**

<sup>19</sup> Barkley, J., Ellis, M., Higgins, S., & McCart, M. K. (1998). *Organometallics*, 1725.

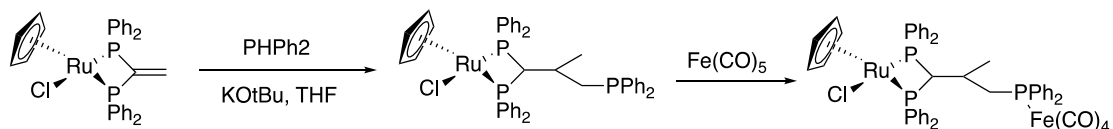
<sup>20</sup> Vila, J. M., Gayoso, M., Pereira, M. T., Ortigueira, J. M., López-Torres, M., Castiñeiras, A., y otros. (1997). *J. Organomet. Chem*, 297.

<sup>21</sup> Fernández, J. J., Gayoso, M., Vila, J. M., Pereira, M. T., Suárez, A., Ortigueira, J. M., y otros. (1995). *Anales de Química*, 343.

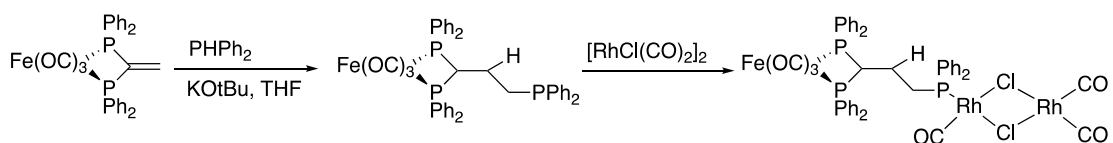
<sup>22</sup> Hassan, F. S., Shaw, B. L., & Thornton-Pett, M. (1988). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 89.

<sup>23</sup> Herring, A. M., Koskimies, S. H., & Shaw, B. L. (1988). *J. Organomet. Chem*, 338.

El ligando vdpp coordinado a un centro metálico, como el rutenio o el hierro, sufre adición nucleófila, que en presencia de una base (KO<sup>t</sup>Bu) que actúe como catalizador, da lugar a complejos con un grupo difenilfosfino libre, que sirve como precursor de especies homo- o heteropolimetálicas.<sup>24</sup>

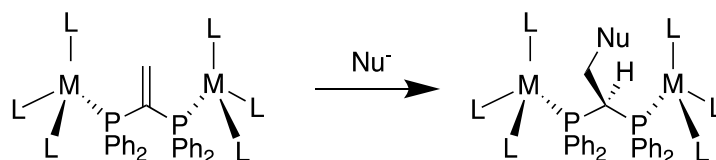


**Ilustración 23: Ejemplo de reactividad de la vdpp**



**Ilustración 24: Ejemplo de reactividad de la vdpp**

El caso en el que la vdpp actúa como puente de dos metales diferentes, el doble enlace C=CH<sub>2</sub> se activa más fuertemente y es más propenso a sufrir un ataque nucleófilo, como se ha comentado anteriormente, por la fuerte polarización del doble enlace de la vdpp al estar próximo a dos metales y por el alivio de la deformación angular en el carbono adyacente al fósforo después de la adición.<sup>25</sup>



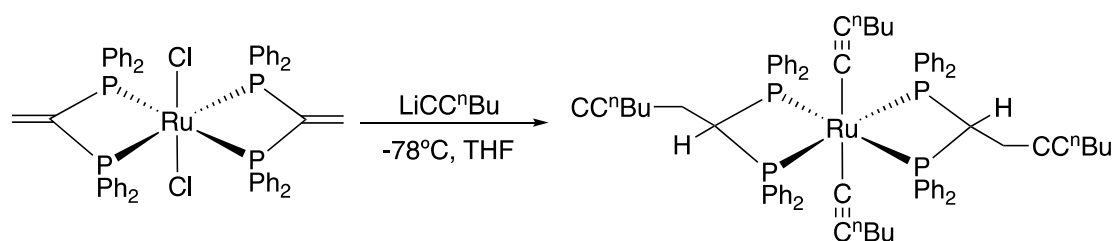
**Ilustración 25: Ejemplo de ataque nucleófilo sobre el doble enlace de la vdpp coordinada como ligando puente**

Por último, pueden realizarse adiciones dobles en compuestos con dos difosfinas coordinadas, por ejemplo sobre el cis- y trans-[RuCl<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>PC(=CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>-P,P'}<sub>2</sub>]. Estos complejos de Ru(II) y otros similares con fosfinas funcionalizadas con grupos amino o acetiluro demostraron ser buenos para modificar superficies de

<sup>24</sup> Nawar, N., & Smith, A. K. (1994). *Inorg. Chim. Acta*, , 227.

<sup>25</sup> Mosteiro, R., Fernández, A., López-Torres, M., Vázquez-García, D., Suárez, A., Fernández, J. J., et al. (2002). Nucleophilic addition of 1,3-dicarbonyl compounds as a route to functionalized cyclopalladated complexes with chelated 1,1-bis(diphenylphosphino)ethene. *New Journal of Chemistry*, 1425.

electrodos con monocapas, seguramente debido a la conjunción de su estabilidad y de la existencia de procesos reversibles de oxidación-reducción entre Ru(II) y Ru(III).<sup>26,27</sup>



**Ilustración 26: Ejemplo de reactividad de la vdpp**

<sup>26</sup> Higgins, S. J., McCart, M. K., McElhinney, M., Nugent, D. C., & Pounds, T. J. (1995). *Chem. commun. J. Chem. Soc* , 2119.

<sup>27</sup> Barkley, J. V., Higgins, S. J., McCart, M. K., & Pounds, T. J. (1997). *Inorg. Chem.* , 6188.

## 2.- ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Tal y como se ha comentado en la introducción, la activación de dobles enlaces C=C puede resultar dificultosa, sin embargo se sabe que la unión de dichos grupos funcionales a dos átomos de fósforo activa el enlace. Dicha activación se hace todavía mucho más intensa si los átomos de fósforo están coordinados a un átomo de un metal que drena densidad electrónica. Por esta razón las difosfinas vinílicas, tras la coordinación, resultan susceptibles al ataque de numerosos nucleófilos, que pueden introducir diversas funcionalidades.

En el grupo de investigación en el que se ha desarrollado el presente trabajo se ha estudiado dicha activación tras la coordinación a derivados organometálicos de paladio(II) de fórmula general [(C-N)Pd(vdpp-P,P)][X], en donde C-N representa un ligando ciclometalado.<sup>28,29</sup>

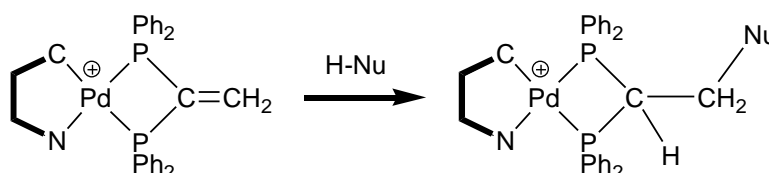


Ilustración 27: Reacción general de adición nucleófila sobre la vdpp coordinada al Pd(II)

Otra de las líneas de estudio de dicho grupo es el diseño, preparación y caracterización de nuevos compuestos organometálicos de rutenio con carácter anticancerígeno, ya que el tan utilizado cisplatino presenta severos efectos secundarios e importantes problemas de resistencia al fármaco de algunos tumores.<sup>30</sup>

Con todo lo que antecede y como nexo de unión de ambas líneas de investigación, en el presente trabajo fin de grado se pretende sintetizar complejos de rutenio(II) con una difosfina vdpp coordinada al metal, que permita anclar en dicha estructura diferentes grupos funcionales, lo cual es especialmente interesante de cara al análisis de su potencial bioactividad.

<sup>28</sup> Teiji, B., Fernández, A. A., López-Torres, M., Suárez, A., Vila, J. M., & Mosteiro, R. F. (2002). Cyclopalladated Complexes with Functionalized Diphosphines via Activation of Chelated 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethene. *Organometallics*, 1304.

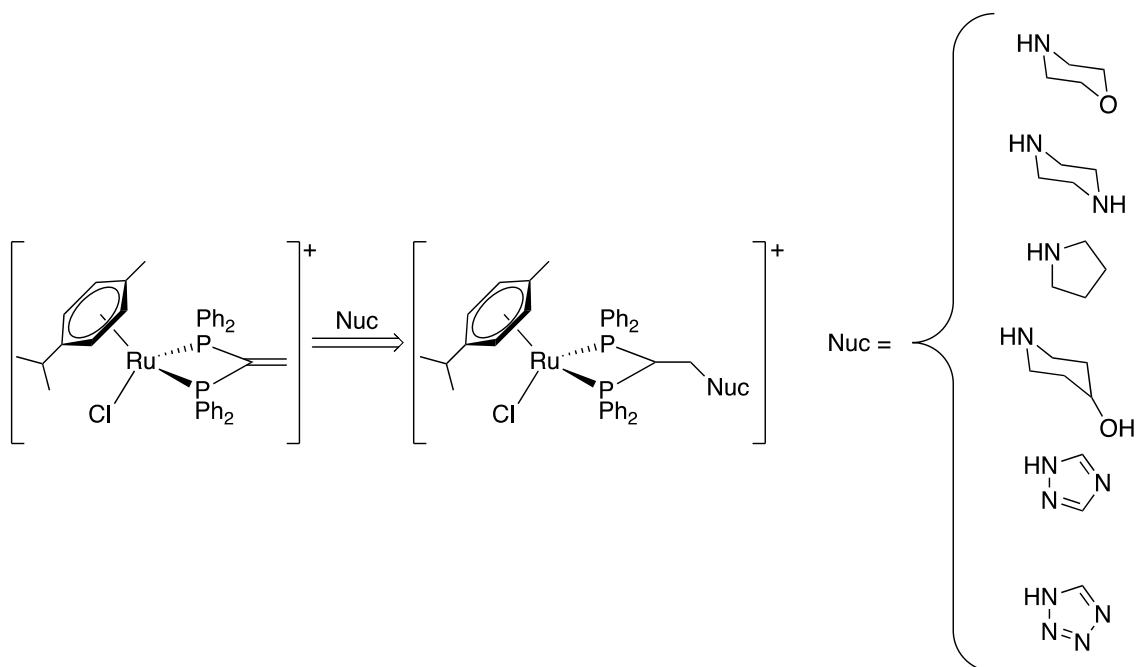
<sup>29</sup> Mosteiro, R., Fernández, A., López-Torres, M., Vázquez-García, D., Suárez, A., Fernández, J. J., et al. (2002). Nucleophilic addition of 1,3-dicarbonyl compounds as a route to functionalized cyclopalladated complexes with chelated 1,1-bis(diphenylphosphino)ethene. *New Journal of Chemistry*, 1425.

<sup>30</sup> Lenis-Rojas, O. A., Fernandes, A. R., Roma-Rodrigues, C., Baptista, P. V., Marques, F., Pérez-Fernández, D., et al. (2016). *Dalton Trans.*, 19127-19140.

Ya que tal y como hemos visto en la bibliografía,<sup>31</sup> de entre los complejos de rutenio con mayores posibilidades como metalofármacos, destacan los derivados de arenos, que han mostrado actividades *in vitro* e *in vivo* muy prometedoras, se han elegido complejos semi-sandwich de rutenio.

De este modo, en concreto, los objetivos del presente trabajo se pueden resumir en:

1. Sintetizar un complejo de rutenio con un fragmento molecular del tipo “Ru(areno)” y con un ligando vdpp actuando como ligando bidentado quelato. El reactivo disponible para la obtención de un compuesto de este tipo es el  $[\text{Ru}(\mu^6\text{-areno})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2]$ , con dos posiciones lábiles en el entorno del metal, que pueden sustituirse fácilmente por la difosfina vdpp.
2. Estudiar el ataque de diversos nucleófilos sobre el doble enlace de la difosfina, esperando que de igual modo que ocurría con los derivados de paladio, la coordinación al fragmento Ru(areno) induzca la polarización necesaria para que sea efectiva la adición y que dicha funcionalización represente un valor añadido a la actividad biológica del compuesto.



**Ilustración 28:** Reacción general de AN sobre el doble enlace C=C de la vdpp y los nucleófilos empleados



De esta forma, se pueden conseguir derivados con una difosfina funcionalizada que serían difíciles de obtener por otros medios, bien por la propia imposibilidad de hacerlo o por los bajos rendimientos del proceso global.

Para la preparación de estos organometálicos de rutenio (II), resultará necesario poner a punto una metodología eficaz para la síntesis de los mismos. Para la obtención de estas especies se trabajará en condiciones Schlenk, empleando material de alto vacío y disolventes secos; se buscarán condiciones de reacción con tiempos adecuados, temperaturas óptimas, escalas de reactivos, disolventes apropiados, etc., con el fin de conseguir la mayor pureza y un buen rendimiento.

También, cómo no, se aplicarán las técnicas necesarias para la caracterización estructural de todos los compuestos sintetizados, tales como IR, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  y de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ .



### 3.- REACTIVOS Y DISOLVENTES

Para el desarrollo experimental del trabajo se han utilizado los siguientes reactivos, tal y como se suministran por sus correspondientes proveedores.

#### 3.1.- REACTIVOS

##### 3.1.1.- REACTIVOS INORGÁNICOS.

- Tetraclorobis(*p*-cimen)dirutenio(II) (Johnson Matthey riqueza metal 32.95%).
- Trifluorometano sulfonato de plata (Alfa Aesar 98%).

##### 3.1.2.- REACTIVOS ORGÁNICOS.

- 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) (Aldrich 98%).
- Morfolina (Aldrich 99%).
- Piperazina (Aldrich 99%).
- Pirrolidina (Aldrich 99%).
- 4-hidroxipiperidina (Fluka >98%).
- 1,2,4-triazol (Fluka 99%).
- Tetrazol (Aldrich 99%).

#### 3.2.- DISOLVENTES

- Acetona (Panreac 99.5%).
- Cloroformo (Panreac 99.9%).
- Diclorometano (Panreac 99.8%).
- Et<sub>2</sub>O (Panreac 99.7%).
- Hexano (Panreac 95%).

Antes de su utilización, los disolventes clorados como son el cloroformo y el diclorometano, han sido secados con ayuda de un reflujo en atmósfera de argón y un agente desecante, el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este proceso se realiza para que dichos disolventes no lleven a cabo la oxidación de los reactivos.

#### 3.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los compuestos obtenidos, tanto el precursor como las especies resultantes de las posteriores adiciones, se han caracterizado mediante las siguientes técnicas. Los resultados se recogen para cada compuesto en la parte experimental.

- **Espectrometría de masas:** los espectros ESI, de baja resolución, fueron realizados en un espectrómetro de masas ESI-Q-q-TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.
- **Espectroscopia de RMN:**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300.0 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.0 MHz para  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , 121.5 MHz para  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ), BRUKER AVANCE III HD 400MHz (400.1 MHz para  $^1\text{H}$ , 100.6 MHz para  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , 161.9 MHz para  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ) y BRUKER AC-500F (500.0 MHz para  $^1\text{H}$ , 125.0 MHz para  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , 202.5 MHz para  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ).

La preparación de las muestras para la realización de los espectros de RMN, se ha realizado en los tubos propios de la técnica empleando como disolventes dimetil sulfóxido deuterado, DMSO- $d_6$  (Euriso-Top 99.80%) y cloroformo deuterado,  $\text{CDCl}_3$  (Sigma Aldrich, 99.98%).

Para el procesado de los espectros se empleó el programa MestRe Nova.

- **Espectroscopia de IR:**

Para la realización de los espectros de ATR-IR se usó un espectrómetro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR.

### 3.4.- SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

#### 3.4.1.- SÍNTESIS DEL PRECURSOR (1)

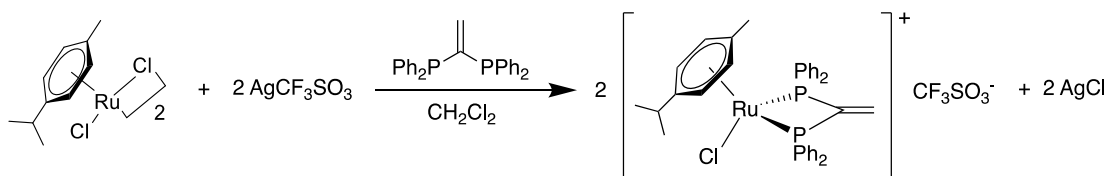


Ilustración 29: Obtención del precursor (1)

En un balón Schlenk de 50 cm<sup>3</sup>, envuelto en papel de plata, se añaden 200.0 mg de tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) (0.25 mmol) y 175.0 mg de triflato de plata (0.68 mmol), y se disuelven en la mínima cantidad de diclorometano seco. La disolución resultante se purga con N<sub>2</sub> durante 3-4 min. y se deja con agitación magnética durante 2 horas, observándose la aparición de un precipitado blanco, que resulta ser cloruro de plata.

En otro balón Schlenk se añaden 260.0 mg de vdpp (0.66 mmol) y con una cánula y algodón en una de las puntas, para evitar el paso del cloruro de plata formado, se trasvasa, con ayuda de la bomba de vacío, la primera disolución que contiene al precursor, al Schlenk donde está la vdpp.

La mezcla resultante se deja reaccionar con agitación magnética continua durante 24 horas y la suspensión de color morado oscuro se filtra en una placa porosa. El filtrado se añade gota a gota con ayuda de una pipeta pasteur en un balón de fondo redondo de 250 cm<sup>3</sup> sobre 175 mL de éter dietílico, observándose instantáneamente la aparición de un sólido de color amarillo.

Dicho sólido se recrystaliza en una mezcla de acetona (10 mL)/éter dietílico (10 mL), se filtra y se deja secar en un desecador.

Sólido color amarillo, Rendimiento: 15%

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 736.14, [[Ru{*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Me)(*i*Pr)}{Ph<sub>2</sub>PC(=CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>-*P,P'*}Cl][CF<sub>3</sub>]]<sup>+</sup>, 699.13 [[Ru{*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Me)(*i*Pr)}{Ph<sub>2</sub>PC(=CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>-*P,P*}][CF<sub>3</sub>]]<sup>+</sup>, 667,10[[Ru{*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Me)(*i*Pr)}{Ph<sub>2</sub>PC(=CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>-*P,P*}Cl]]<sup>+</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)** δ= 7.65-7.26 (m, 20H<sub>Ph-fosfina</sub>), 6.37 (m, 2H, H<sub>12</sub>), 5.94, 6.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 6.1, H<sub>3</sub>/H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>), 2.32 (m, 1H, <sup>3</sup>J (H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>) = 6.6, H<sub>8</sub>), 1.72 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 1.05 (d, 6H, <sup>3</sup>J (H<sub>9</sub>/H<sub>8</sub>) = 6.9, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (125.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)** δ= 151.67 (t, <sup>1</sup>J (PC<sub>11</sub>) = 27.6, C<sub>11</sub>), 139.06 (t, <sup>2</sup>J (PC<sub>12</sub>) = 8.1, C<sub>12</sub>), 133.66, 132.79 (t, <sup>2</sup>J (PC<sub>orto</sub>) = 4.84, 5.18, C<sub>o</sub>), 132.26, 131.74 (s, C<sub>p</sub>), 129.84, 128.64 (t, <sup>3</sup>J (PC<sub>meta</sub>) = 5.4, 5.5, C<sub>m</sub>), 129.84, 125.56 (t, <sup>1</sup>J (PC<sub>ipso</sub>) = 28.1, C<sub>i</sub>), 122.25, 119.72 (s, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 92.56, 91.74 (s, C<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>), 30.98 (s, C<sub>8</sub>), 22.27 (s, C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>), 18.05 (s, C<sub>1</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)** δ= 21.72 (s, 2P).

**IR-ATR (cm<sup>-1</sup>)** 1261, ν<sub>as</sub> (SO<sub>3</sub>); 1222, ν<sub>s</sub> (CF<sub>3</sub>); 1149, ν<sub>as</sub> (CF<sub>3</sub>); 1029, ν<sub>s</sub> (SO<sub>3</sub>).

### 3.4.2.- ADICIÓN DE LA MORFOLINA (2)

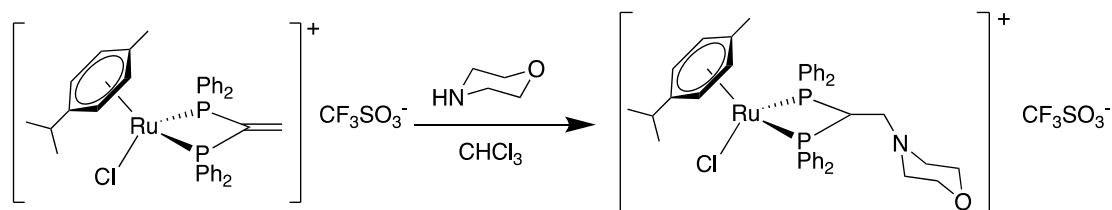


Ilustración 30: Reacción de adición de la morfolina (2)

En un balón Schlenk, se disuelven 40.0 mg (0.05 mmol) de precursor y se añaden 8.6 microlitros (0.098 mmol) de morfolina en la mínima cantidad de cloroformo seco. A continuación, la disolución se purga con nitrógeno durante 3 ó 4 minutos y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción, la mezcla resultante de color naranja oscuro se lleva a sequedad en el rotavapor en un balón de fondo redondo de 250 cm<sup>3</sup> y se añade Et<sub>2</sub>O (20 mL) hasta la rotura del aceite obtenido. Finalmente se pone en la línea de vacío durante 5 minutos, observándose la aparición de un sólido que se filtra a vacío.

Sólido amarillo oscuro. Rendimiento: 89%

**MS-(ESI-Q-q-TOF)** (m/z) 754.17 [Ru{p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Me)(tPr)}{Ph<sub>2</sub>PC(CH(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O))PPh<sub>2</sub>-P,P'}Cl]<sup>+</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)** δ= 7.69-7.45 (m, 20H<sub>Ph-fosfina</sub>), 6.22, 6.28 (d, 4H, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 6.0, H<sub>3</sub>/H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>), 5.01 (m, 1H, H<sub>11</sub>), 4.01 (a, 4H, H<sub>14</sub>/H<sub>16</sub>), 3.72 (a, 2H, H<sub>12</sub>), 3.25 (a, 4H, H<sub>13</sub>/H<sub>15</sub>), 2.67 (m, 1H, <sup>3</sup>J (H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>) = 6.81, H<sub>8</sub>), 1.97 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 1.02 (d, 6H, <sup>3</sup>J (H<sub>9</sub>/H<sub>8</sub>) = 6.85, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)** δ= 135.12, 132.63 (t, <sup>2</sup>J (PC<sub>orto</sub>) = 5.25, 4.80, C<sub>o</sub>), 132.92, 131.37 (s, C<sub>p</sub>), 129.48, 128.40 (t, <sup>3</sup>J (PC<sub>meta</sub>) = 5.3, 5.8, C<sub>m</sub>), 129.48, 125.99 (t, <sup>1</sup>J (PC<sub>ipso</sub>) = 21.88, C<sub>i</sub>), 116.84, 108.82 (s, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 94.75, 88.62 (s C<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>), 66.49 (s, C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub>), 57.65 (t, <sup>2</sup>J (PC<sub>12</sub>) = 4.3, C<sub>12</sub>), 53.50 (s, C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>), 52.46 (t, <sup>1</sup>J (PC<sub>11</sub>) = 22.92, C<sub>11</sub>), 32.03 (s, C<sub>8</sub>), 29.70 (a, C<sub>12</sub>), 22.62 (s, C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>), 19.03 (s, C<sub>1</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (121.5, MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)** δ= 21.55 (s, 2P).

**IR-ATR (cm<sup>-1</sup>)** 1256, ν<sub>as</sub> (SO<sub>3</sub>); 1219, ν<sub>s</sub> (CF<sub>3</sub>); 1149, ν<sub>as</sub> (CF<sub>3</sub>); 1028, ν<sub>s</sub> (SO<sub>3</sub>).

### 3.4.3.- ADICIÓN DE LA PIPERAZINA (1:2) (3)

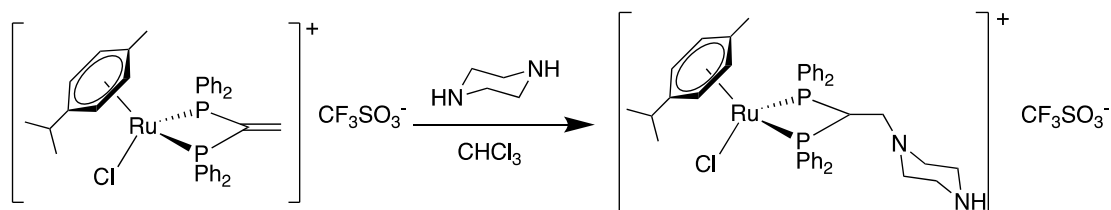


Ilustración 31: Reacción de adición de la piperazina (3)

En un balón Schlenk se disuelven, en cloroformo seco, 40.0 mg (0.05 mmol) de precursor y 8.5 mg (0.098 mmol) de piperazina. A continuación, se purga con corriente de  $\text{N}_2$  durante 3-4 min. y se deja reaccionar durante 24 horas con agitación magnética a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la suspensión obtenida se filtra a vacío.

Sólido ocre. Rendimiento: 49%

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 753.1875,  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(^i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}))\text{PPh}_2\text{-}P,P'\}\text{Cl}]^+$ ; 752.1880,  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(^i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}))\text{PPh}_2\text{-}P,P'\}\text{Cl}]^+$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 7.74-7.48 (m, 20H<sub>Ph-fosfina</sub>), 6.42, 6.56 (d, 4H,  $^3J$  (H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 6.0, H<sub>3</sub>/H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>), 5.01 (m, 1H, H<sub>11</sub>), 1.70 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 0.94 (d, 6H,  $^3J$  (H<sub>9</sub>/H<sub>8</sub>) = 8.81, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 135.13, 133.11 (a, C<sub>o</sub>), 132.80, 131.37 (s, C<sub>p</sub>), 129.35, 128.74 (a, C<sub>m</sub>), 130.45, 127.20 (t,  $^1J$  (PC<sub>ipso</sub>) = 30,57, 21.6, C<sub>i</sub>), 94.40, 89.47 (s, C<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>), 57.00 (m, C<sub>12</sub>), 52.76 (t,  $^1J$  (PC<sub>11</sub>) = 11.22, C<sub>11</sub>), 31.43 (s, C<sub>8</sub>), 22.60 (s, C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>), 18.13 (s, C<sub>1</sub>).

**$^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 22.84 (s, 2P).

**IR-ATR (cm<sup>-1</sup>)** 1259.43,  $\nu_{\text{as}}$  (SO<sub>3</sub>); 1225.34,  $\nu_{\text{s}}$  (CF<sub>3</sub>); 1151.25,  $\nu_{\text{as}}$  (CF<sub>3</sub>); 1030.74,  $\nu_{\text{s}}$  (SO<sub>3</sub>).



### 3.4.4.- ADICIÓN DE LA PIRROLIDINA (4)

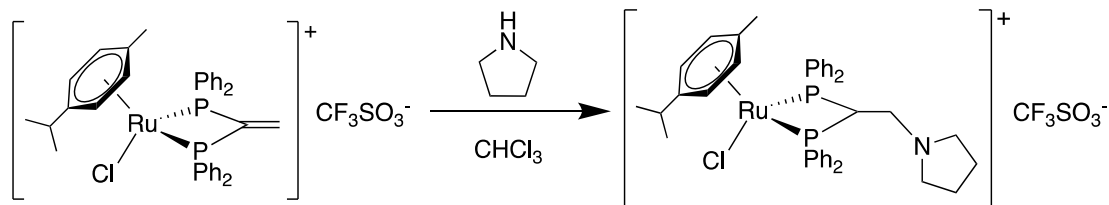
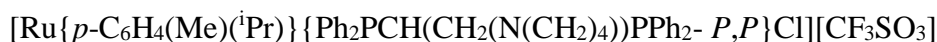


Ilustración 32: Reacción de adición de la pirrolidina (4)

En un balón Schlenk se disuelven 11 microlitros (0.13 mmol) de pirrolidina y 53.8 mg (0.0659 mmol) de precursor en la mínima cantidad de cloroformo seco, mientras se burbujea una corriente de  $\text{N}_2$  durante 4 min. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se agita durante un día. La disolución resultante se traspa a un balón de fondo redondo de 100  $\text{cm}^3$  y se lleva a sequedad en el rotavapor, obteniéndose un aceite anaranjado que se rompe con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Finalmente el sólido amarillo oscuro obtenido se filtra a vacío.

Sólido amarillo oscuro. Rendimiento: 46%

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 738.18,  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_2)_4))\text{PPh}_2\text{- }P,P\}\text{Cl}]^+$ .

**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz, Acetona,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**  $\delta$ = 7.89-7.40 (m, 20 $\text{H}_{\text{Ph-fosfina}}$ ), 6.37, 6.25 (d, 4H,  $^3J$  ( $\text{H}_3/\text{H}_4$ ) = 6.3,  $\text{H}_3/\text{H}_7$ ,  $\text{H}_4/\text{H}_6$ ), 5.09 (m, 1H,  $\text{H}_{11}$ ), 2.66 (m, 1H,  $\text{H}_8$ ), 1.85 (s, 3H,  $\text{H}_1$ ), 0.87 (d, 6H,  $^3J$  ( $\text{H}_9/\text{H}_8$ ) = 6.9,  $\text{H}_9/\text{H}_{10}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz, Acetona,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**  $\delta$ = 135.24-132.78 (t,  $^2J$  ( $\text{PC}_{\text{orto}}$ ) = 5.08,  $\text{C}_o$ ), 132.53-131.09 (s,  $\text{C}_p$ ), 129.10-128.30 (t,  $^3J$  ( $\text{PC}_{\text{meta}}$ ) = 5.16,  $\text{C}_m$ ), 130.18-127.17 (t,  $^1J$  ( $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ) = 30.38,  $\text{C}_i$ ), 116.78-107.24 ( $\text{C}_2/\text{C}_5$ ), 95.31, 88.47 ( $\text{C}_3/\text{C}_7$ ,  $\text{C}_4/\text{C}_6$ ), 53.88 (m,  $\text{C}_{11}$ ), 45.10 (s,  $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$ ), 23.59 (s,  $\text{C}_{15}/\text{C}_{16}$ ), 21.76 (s,  $\text{C}_9/\text{C}_{10}$ ), 17.96 (s,  $\text{C}_1$ ).

**$^{31}\text{P}$  (161.9 MHz, Acetona,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 20.93 (s, 2P).

**IR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ )** 1258,  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{SO}_3$ ); 1222,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ ); 1146,  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{CF}_3$ ); 1028,  $\nu_s$  ( $\text{SO}_3$ ).

### 3.4.5.- ADICIÓN DE LA 4-HIDROXIPIPERIDINA (5)

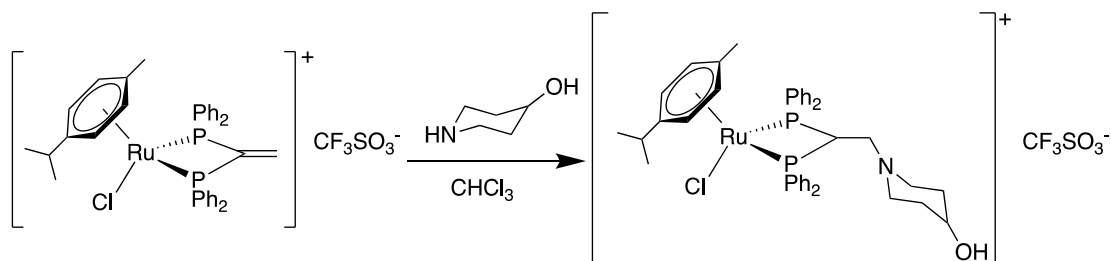


Ilustración 33: Reacción de adición de la 4-hidroxipiperidina (5)

En un balón Schlenk se disuelven, en cloroformo seco, 30.0 mg (0.037 mmol) de precursor y 7.4 mg (0.073 mmol) de 4-hidroxipiperidina. La disolución se purgada con corriente de  $\text{N}_2$  y se deja reaccionar durante 24 horas bajo agitación magnética. Una vez finalizada la reacción, la disolución se pasa a un balón de fondo redondo de  $100\text{ cm}^3$  y se lleva a sequedad en el rotavapor, rompiéndose el aceite así obtenido con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Finalmente el sólido se filtra a vacío.

Sólido amarillo oscuro. Rendimiento: 42%

**MS-(ESI-Q-q-TOF)** (m/z) 768.19, :  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(^i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}))\text{PPh}_2\text{- }P,P\}\text{Cl}]^+$ .

**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz, Acetona,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 7.96-7.56 (m, 20 $\text{H}_{\text{Ph-fosfina}}$ ), 6.32, 6.46 (d, 4H,  $^3\text{J}(\text{H}_3/\text{H}_4) = 6.25$ ,  $\text{H}_3/\text{H}_7$ ,  $\text{H}_4/\text{H}_6$ ), 5.03 (m, 1H,  $\text{H}_{11}$ ), 2.69 (m, 1H,  $\text{H}_8$ ), 1.97 (s, 3H,  $\text{H}_1$ ), 0.98 (d, 6H,  $^3\text{J}(\text{H}_9/\text{H}_8) = 6.91$ ,  $\text{H}_9/\text{H}_{10}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz, Acetona,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 135.00-133.06 (t,  $^2\text{J}(\text{PC}_{\text{orto}}) = 5.06$ ,  $\text{C}_o$ ), 132.41, 131.04 (s,  $\text{C}_p$ ), 128.95, 128.26 (t,  $^3\text{J}(\text{PC}_{\text{meta}}) = 5.19$ ,  $\text{C}_m$ ), 130.28, 127.44 (t,  $^1\text{J}(\text{PC}_{\text{ipso}}) = 31.23$ , 21.65,  $\text{C}_i$ ), 118.03, 105.96 ( $\text{C}_2/\text{C}_5$ ), 94.19, 89.25 ( $\text{C}_3/\text{C}_7$ ,  $\text{C}_4/\text{C}_6$ ), 66.90 (s,  $\text{C}_{15}$ ), 43.80 (s,  $\text{C}_{13}/\text{C}_{17}$ ), 35.2 (s,  $\text{C}_{14}/\text{C}_{16}$ ), 57.20 (m,  $\text{C}_{12}$ ), 31.58 ( $\text{C}_8$ ), 21.77 (s,  $\text{C}_9/\text{C}_{10}$ ), 17.60 (s,  $\text{C}_1$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 20.94 (s, 2P).

**IR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ )** 1255,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ; 1223,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ; 1153,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 1028,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .

### 3.4.6.- ADICIÓN DEL 1,2,4-TRIAZOL (6)

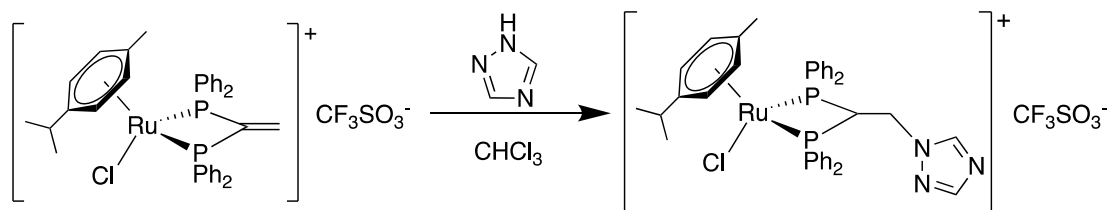
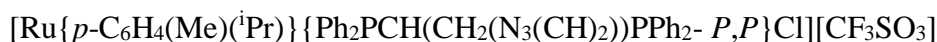


Ilustración 34: Reacción de adición del 1, 2, 4.triazol (6)

Se pesan 30.0 mg (0.037 mmol) de precursor y 5.1 mg (0.074 mmol) de 1, 2, 4-triazol y se disuelven en la mínima cantidad de CHCl<sub>3</sub> anhidro en un balón Schlenk. Se purga el balón con una corriente de N<sub>2</sub> durante 5 min. y se deja reaccionar 1 día. La disolución amarilla así obtenida se pasa a un balón de fondo redondo y se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido amarillo resultante se rompe con Et<sub>2</sub>O, se filtra a vacío y se seca en un desecador.

Sólido amarillo. Rendimiento: 52%

#### MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)

<sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz) δ= 8.03, (s, 2H, H<sub>14</sub>), 7.78-7.26 (m, 20H<sub>Ph-fosfina</sub>), 6.30 (a, 4H, H<sub>3</sub>/H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>), 5.71 (m, 1H, H<sub>11</sub>), 2.66 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 2.12 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 1.04 (d, 6H, <sup>3</sup>J (H<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)=6.75, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (MHz, DMSO, δ ppm, J Hz)

<sup>31</sup>P NMR (161.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) δ= 22.84 (s, 2P).

IR-ATR (cm<sup>-1</sup>) 1259.43, ν<sub>as</sub> (SO<sub>3</sub>); 1225.34, ν<sub>s</sub> (CF<sub>3</sub>); 1151.25, ν<sub>as</sub> (CF<sub>3</sub>); 1030.74, ν<sub>s</sub> (SO<sub>3</sub>).

### 3.4.7.- ADICIÓN DEL TETRAZOL (7)

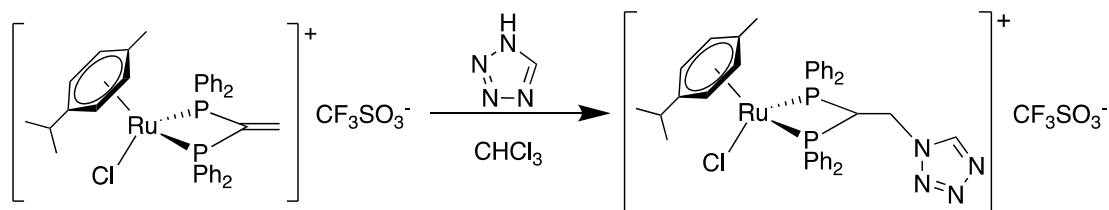


Ilustración 35: Reacción de adición del tetrazol (7)

Se introducen 30.0 mg (0.037 mmol) de precursor y 5.2 mg (0.074 mmol) de tetrazol en un balón Schlenk, se añade cloroformo seco hasta la completa disolución de ambos reactivos y se purga con corriente de  $\text{N}_2$ . La mezcla resultante se agita durante 24 horas, al cabo de las cuales se filtra a succión. Las aguas madres se pasan a un balón y se llevan a sequedad en el rotavapor y el aceite obtenido se trata con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Finalmente el sólido anaranjado resultante se separa por filtración.

Sólido anaranjado. Rendimiento: 42%

**MS-(ESI-Q-q-TOF)** (m/z) 737.1315,  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(^i\text{Pr})\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_2(\text{N}_4\text{CH}))\text{PPh}_2\text{- }P,P\}\text{Cl}]^+$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 9.34 (s, 1H,  $\text{H}_{13}$ ), 7.63-7.07 (m, 20 $\text{H}_{\text{Ph-fosfinas}}$ ), 6.25, 6.39 (d, 4H,  $^3J(\text{H}_3/\text{H}_4) = 6.1$ ,  $\text{H}_3/\text{H}_7$ ,  $\text{H}_4/\text{H}_6$ ), 2.18 (m, 1H,  $\text{H}_8$ ), 1.36 (s, 3H,  $\text{H}_1$ ), 0.84 (d, 6H,  $^3J(\text{H}_8) = 6.9$ ,  $\text{H}_9/\text{H}_{10}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (125.0 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 134.01, 132.51 (a,  $\text{C}_o$ ), 131.91, 131.66 (s,  $\text{C}_p$ ), 131.24, 129.21 (a,  $\text{C}_m$ ), 129.48, 128.83 (a,  $\text{C}_i$ ), 93.30, 88.83 ( $\text{C}_3/\text{C}_7$ ,  $\text{C}_4/\text{C}_6$ ), 22.36 (s,  $\text{C}_9/\text{C}_{10}$ ), 17.75 (s,  $\text{C}_1$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR (202.5 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 39.24 (s, 2P).

**IR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ )** 1259,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ; 1224.36,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ; 1153.48,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 1029.94,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .

### 3.4.8.- ADICIÓN DE LA PIPERAZINA (2:1) (8)

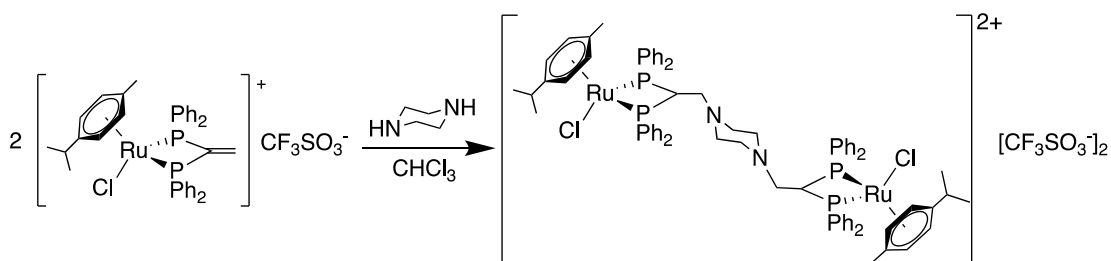


Ilustración 36: Reacción de adición de la piperazina (8)

80.0 mg (0.098 mmol) de precursor y 4.2 mg (0.05 mmol) de piperazina se disuelven en la mínima cantidad cloroformo seco en un balón Schlenk. Tras burbujear una corriente de nitrógeno sobre la disolución amarilla, se deja reaccionar 24 horas con agitación magnética y el sólido amarillo obtenido se separa por filtración.

Sólido amarillo. Rendimiento: 31%

**MS-(ESI-Q-q-TOF)** (m/z) 710.1430,  $[\text{Ru}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(i\text{Pr})\text{Cl}\}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}(\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2- P,P)\}]]^{2+}$

**$^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 7.74-7.35 (m, 20H<sub>Ph-fosfina</sub>), 6.49, 6.56 (d, 4H,  $^3J$  (H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 6.24, H<sub>3</sub>/H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>), 4.88 (m, 1H, H<sub>11</sub>), 1.70 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 0.94 (d, 6H,  $^3J$  (H<sub>9</sub>/H<sub>8</sub>) = 8.81, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz)**  $\delta$ = 135.14, 133.11 (a, C<sub>o</sub>), 132.80, 131.36 (s, C<sub>p</sub>), 129.35, 128.73 (t,  $^3J$  (PC<sub>meta</sub>) = 5.04, 3.92, C<sub>m</sub>), 130.76, 127.21 (t,  $^1J$  (PC<sub>ipso</sub>) = 21.31, C<sub>i</sub>), 117.63, 106.01 (s, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 94.40, 89.48 (s, C<sub>3</sub>/C<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>), 56.97 (m, C<sub>12</sub>) 52.77 (t,  $^1J$  (PC<sub>11</sub>) = 11.22, C<sub>11</sub>), 31.41 (s, C<sub>8</sub>), 22.60 (s, C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>), 18.13 (s, C<sub>1</sub>).

**$^{31}\text{P}$  NMR (161.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 22.84 (s, 2P).

**IR-ATR (cm<sup>-1</sup>)** 1257.77,  $\nu_{\text{as}}$  (SO<sub>3</sub>); 1225.29,  $\nu_{\text{s}}$  (CF<sub>3</sub>); 1151.22,  $\nu_{\text{as}}$  (CF<sub>3</sub>); 1030.06,  $\nu_{\text{s}}$  (SO<sub>3</sub>).

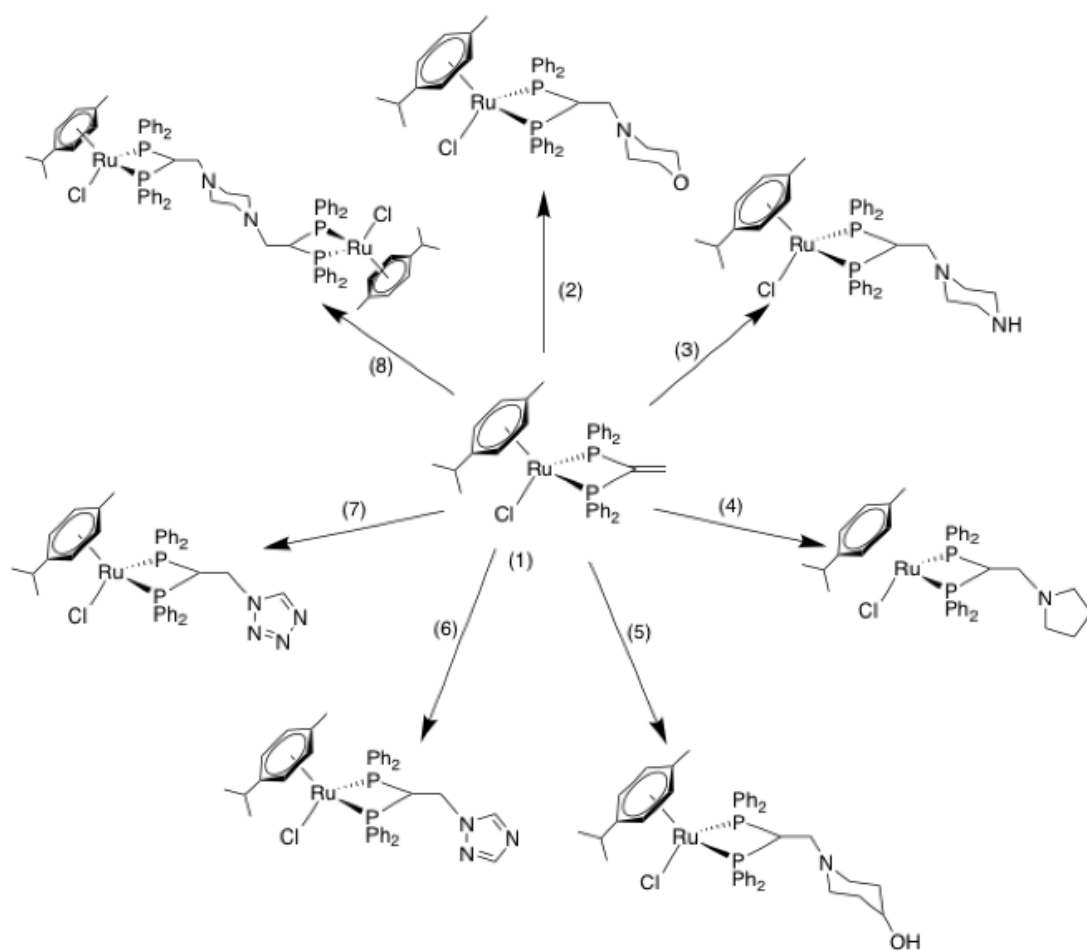


Ilustración 37: Esquema de los productos de adición obtenidos

## **4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **4.1.- DESCRIPCIÓN GENERAL**

A continuación se analizará la información obtenida, con las técnicas instrumentales de caracterización adecuadas, durante el proceso experimental.

Las técnicas empleadas son:

#### **4.1.1.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

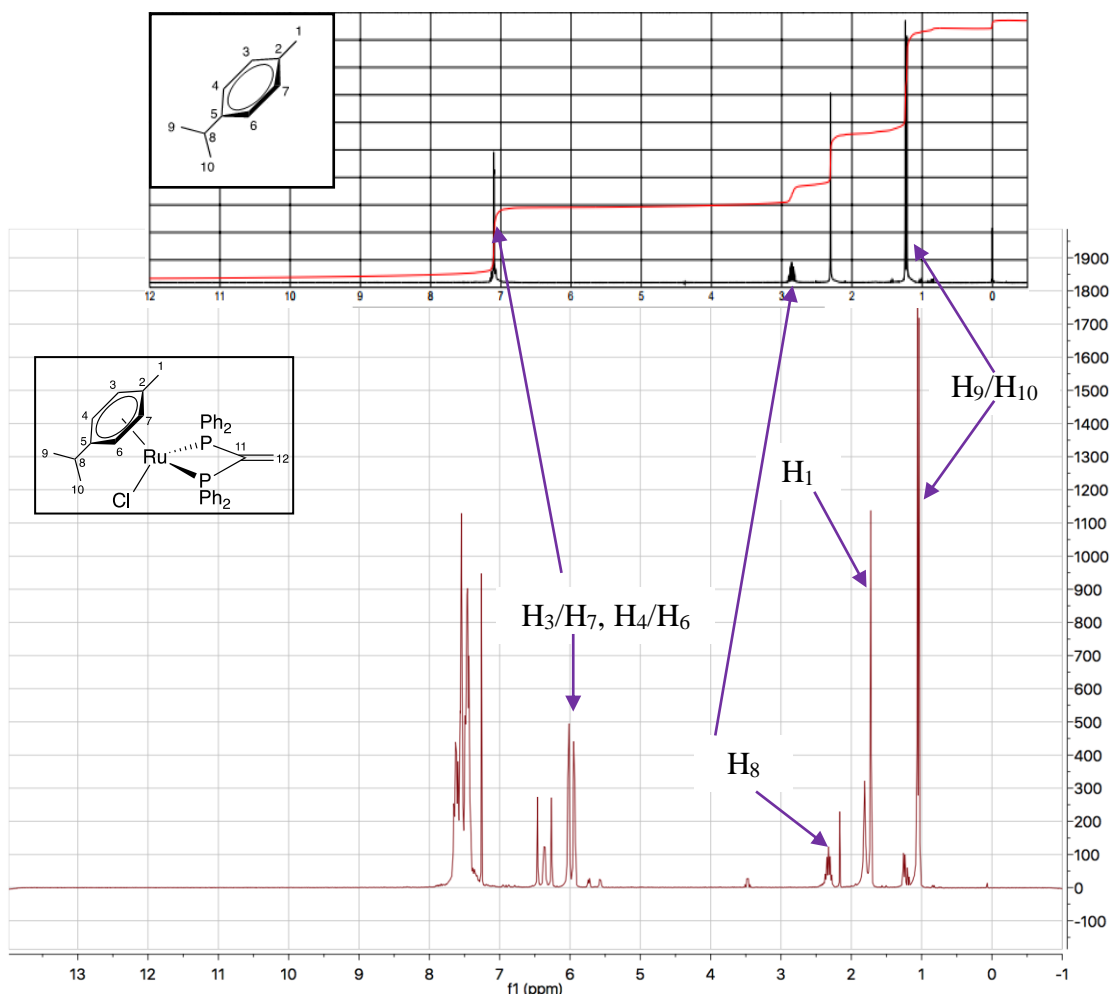
Es una técnica que convierte la muestra en iones gaseosos, que se mueven rápidamente en presencia de un potente campo magnético y se separan por su relación masa/carga ( $m/z$ ). Esta separación nos da información sobre la composición, las relaciones isotópicas de los átomos presentes en el complejo y de su estructura. La determinación estructural se realiza observando los iones moleculares  $[M^+]$  y de otros picos generados durante el bombardeo.

La interpretación e identificación de los picos se lleva a cabo mediante la comparación de lo obtenido con una simulación en el programan ChemDraw, donde se propone una fórmula molecular. Esto permite corroborar si la composición obtenida es la correspondiente al complejo buscado.

Resaltar que esta técnica ha sido de especial ayuda a la hora de confirmar la estructura del complejo dinuclear con la piperazina actuando como ligando puente, compuesto (8).

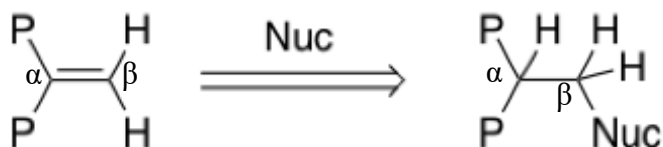
#### **4.1.2.- ESPECTROSCOPÍA DE RMN DE $^1\text{H}$**

Esta técnica resulta de mucha utilidad a la hora de llevar a cabo la caracterización de los compuestos organometálicos, en general y, cómo no, de los de este trabajo en particular. El estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en este caso nos permite, por un lado, demostrar la coordinación del ligando p-cimeno al metal, ya que las señales se desplazan respecto de su posición, en el espectro del ligando libre, en torno a un ppm debido al efecto del metal.



**Ilustración 38:** Comparación de las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del areno libre<sup>32</sup> y coordinado

Los espectros obtenidos con esta técnica permiten observar, también, que la señal correspondiente a los protones del doble enlace  $\text{C}=\text{CH}_2$  de la vdpp coordinada, que aparecen como un multiplete en torno a 6 ppm, una vez llevadas a cabo las adiciones, esta señal se desplaza fuertemente a campo alto, observándose además una nueva señal en torno a 5 ppm correspondiente al protón unido al carbono en alfa a los átomos de fósforo, confirmando que se ha producido correctamente la adición.



**Ilustración 39:** Variación del entorno del doble enlace después de la adición

<sup>32</sup> [www.sigmaaldrich.com/spain.html](http://www.sigmaaldrich.com/spain.html)



### 4.1.3.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$

Con el mismo principio teórico que el RMN de  $^1\text{H}$ , la resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  contempla los acoplamientos del isótopo de  $^{13}\text{C}$  con el núcleo del protón. Esta técnica permite la identificación de los carbonos presentes en la molécula y sirve de gran ayuda a la hora de su caracterización estructural. La asignación de señales es relativamente sencilla si se compara con las señales de las especies precursoras y se cuenta con la posibilidad de realizar los experimentos DEPT, donde los carbonos primarios y terciarios permanecen inalterados, mientras que los secundarios se invierten y los cuaternarios desaparecen.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  es un método muy eficaz para caracterizar los complejos con arenos, ya que los carbonos unidos al metal se desplazan unos 25 ppm a campo alto con respecto al ligando libre, debido al aumento del apantallamiento producido por la proximidad del metal.<sup>4</sup>

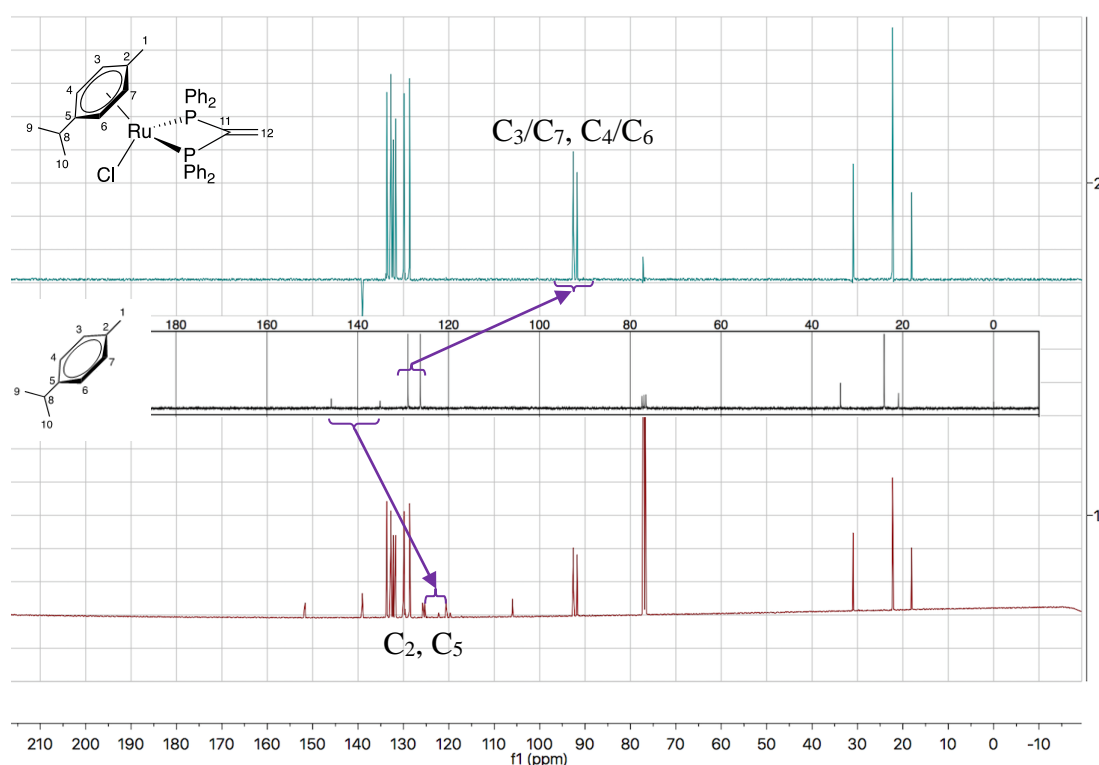
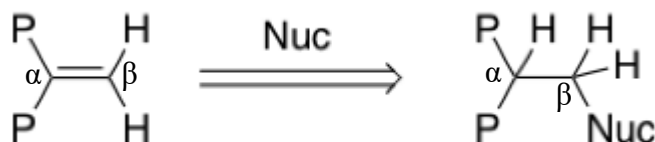


Ilustración 40: Comparación RMN  $^{13}\text{C}$  del areno coordinado y libre <sup>32</sup>

Además de confirmar la metalación del areno, esta técnica nos permite, al igual que el RMN de  $^1\text{H}$ , confirmar la adición de los diferentes nucleófilos, ya que en el espectro del precursor los carbonos del doble enlace aparecen como dos tripletes a campo bajo, en torno a 140 ppm, y en el DEPT, uno desaparece, carbono cuaternario, y el otro se invierte, carbono secundario.

En los complejos resultado de las adiciones, dichas señales se desplazan a campo alto unos 100 ppm por el cambio de hibridación y en el DEPT, ahora el carbono C<sub>11</sub> no sufre ningún cambio, mientras que el C<sub>12</sub> continua invertido.



**Ilustración 41: Variación del entorno del doble enlace después de la adición**

#### 4.1.4.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}

Esta técnica nos aporta mucha información para determinar la estructura de especies que contienen fosfinas como coligandos.

En el caso concreto de este trabajo, en primer lugar, permite confirmar la coordinación de la fosfina al átomo metálico, ya que dicha unión suele provocar un desplazamiento de la señal con respecto a su posición en el espectro de la fosfina libre<sup>33</sup>, un singlete a -2.9 ppm, y su coordinación varía el desplazamiento de la señal hasta aproximadamente los 22 ppm.

En segundo lugar, nos aporta valiosa información sobre la forma de actuación de la difosfina. Mientras que, tal y como acabamos de comentar, en la difosfina libre, ambos átomos de fósforo son equivalentes, cuando la difosfina se coordina, pueden darse dos situaciones diferentes, una en la que el ligando difosfina actúe como bidentado, o bien como puente entre dos centros metálicos o como quelato, situaciones ambas en las que se mantiene la equivalencia de los átomos de fósforo y por tanto, es de esperar una única señal singlete, y otra en la que actúe como monodentado, en la que ambos átomos de fósforo pierden dicha equivalencia, por lo que se registrarían dos señales doblete en el espectro, una desplazada a campo bajo debida a la coordinación de dicho átomo al metal.

<sup>33</sup> P.E. Garrou, *Chem. Rev.* 1981, 18, 229

## 4.2.- COMPLEJO DE PARTIDA

Por reacción del dímero con puentes cloro con la vdpp, se produce la rotura de los puentes y se forman dos monómeros iguales con la vdpp coordinada como ligando bidentado quelato.

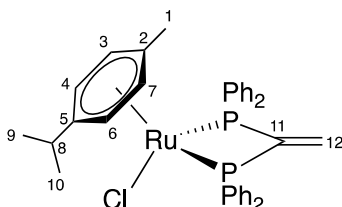


Ilustración 42: Monómero precursor (1)

En el espectro de masas del precursor, se obtiene un pico principal con una relación  $m/z$  de 736.14 uma.  $[[Ru\{p-C_6H_4(Me)(iPr)\}\{Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P,P\}Cl][CF_3]^+$ , otro de 699.13 uma. correspondiente al  $[[Ru\{p-C_6H_4(Me)(iPr)\}\{Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P,P\}][CF_3]^+$ , donde ha perdido un átomo de cloro y otro de 667.10 uma. que corresponde a  $[[Ru\{p-C_6H_4(Me)(iPr)\}\{Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P,P\}Cl]^+$ , donde se ha perdido el contraión triflato.

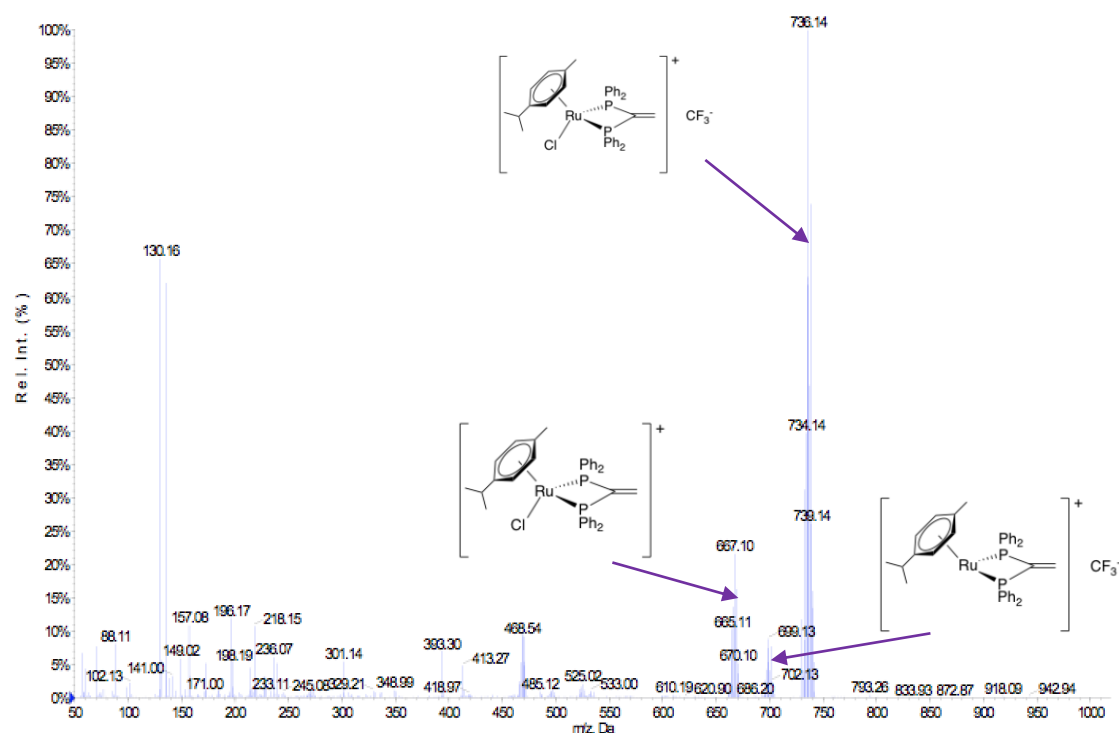


Ilustración 43: Espectro de masas del compuesto (1)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a campo bajo, en la región entre 7.65 y 7.26 ppm aparece un multiplete que integra por 20 protones y corresponde con los fenilos de las dos fosfinas enlazadas a cada átomo de fósforo.

A 6.37 ppm aparece un multiplete describiendo un sistema AA'XX' que integra por los dos protones vinílicos de la vdpp.

En cuanto a las señales del ligando p-cimeno, los protones  $\text{H}_3/\text{H}_7$  y  $\text{H}_4/\text{H}_6$  equivalentes dos a dos, aparecen como dos dobletes a 5.94 y 6.02 ppm [ $^3J(\text{H}_3/\text{H}_4) = 6.1\text{Hz}$ ] y la señal correspondiente al  $\text{H}_8$  aparece como un multiplete a 2.32 ppm.

A campo más alto aparecen las señales correspondientes a los tres metilos, un singlete a 1.72 ppm correspondiente a los 3 protones del metilo y un doblete a 1.05 ppm [ $^3J(\text{H}_9/\text{H}_8) = 6.9\text{Hz}$ ] que se asigna a los 6 protones de los dos metilos del isopropilo del p-cimeno.

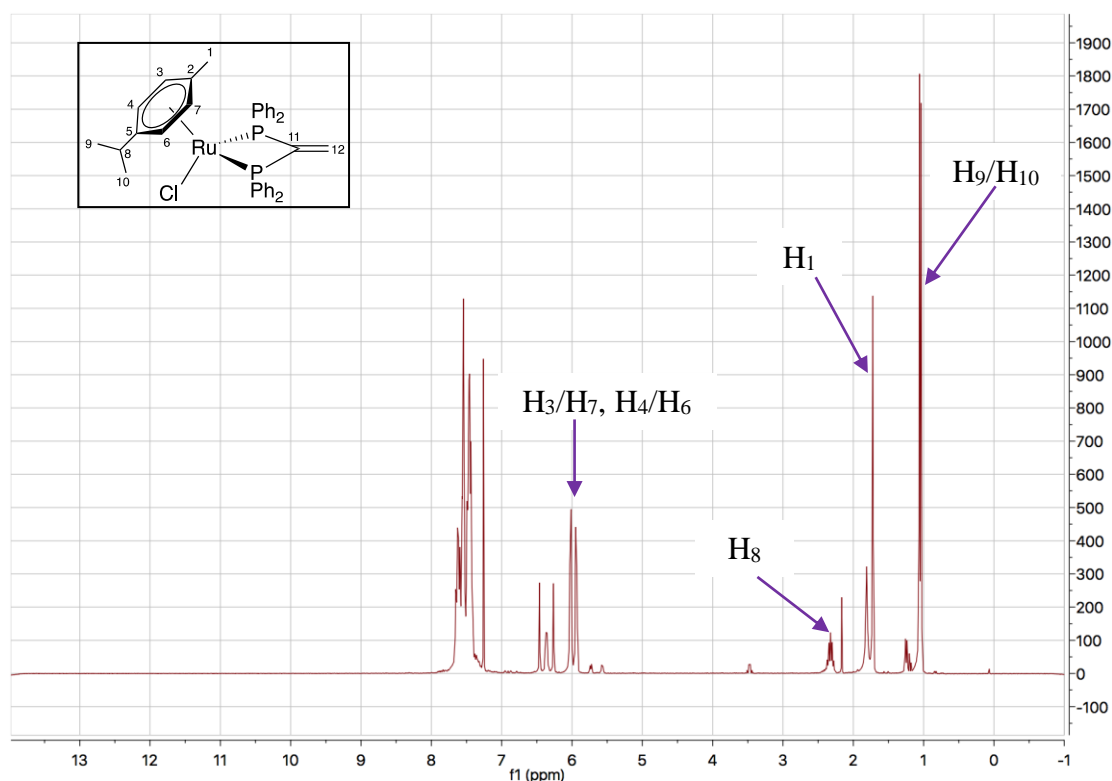


Ilustración 44: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del precursor (1)

En el RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  podemos observar que la señal del  $\text{C}_{11}$  aparece como un triplete a 151.67 ppm [ $^1J(\text{PC}_{11}) = 27.6 \text{ Hz}$ ] acoplado con los dos átomos de fósforo. Su posición a campo tan bajo se justifica por el hecho de que dicho carbono está unido a dos átomos de fósforo. A 139.06 ppm [ $^2J(\text{PC}_{12}) = 8.1 \text{ Hz}$ ] aparece otro triplete que corresponde al carbono enlazado a las dos fosfinas, es la señal más desapantallada por el efecto que tienen los fósforos sobre él.

Estas asignaciones se confirman en el DEPT, ya que la señal correspondiente al  $\text{C}_{11}$  desaparece y la correspondiente al  $\text{C}_{12}$  se invierte, por ser un carbono cuaternario y secundario, respectivamente.

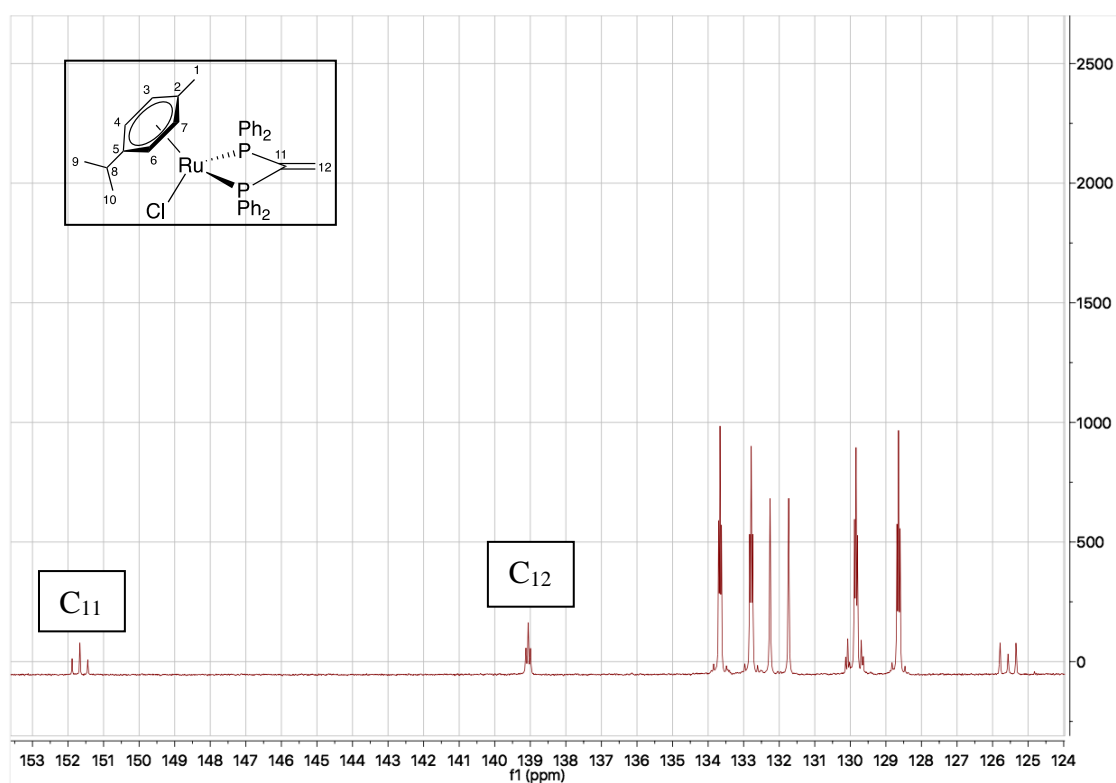
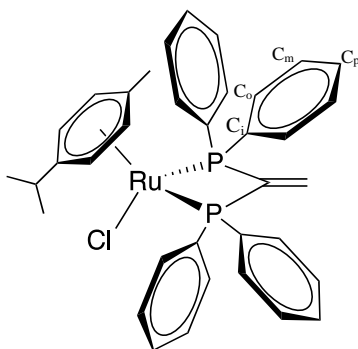
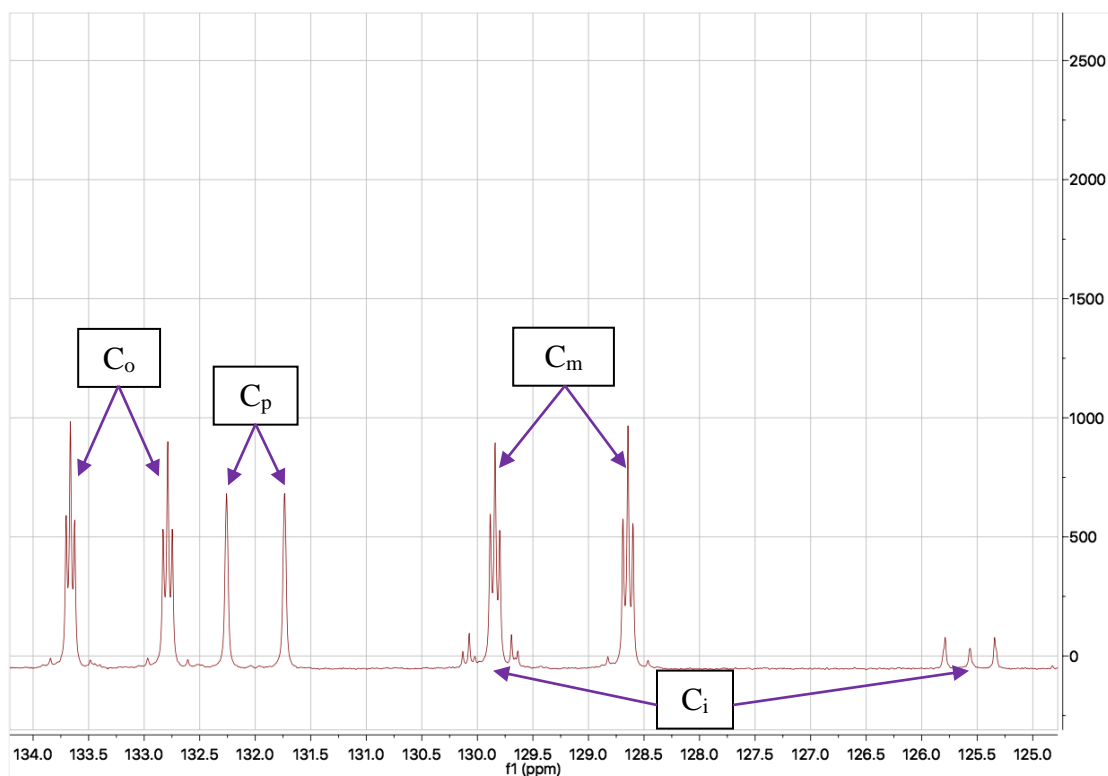


Ilustración 45: Espectro parcial del RMN de  $^{13}\text{C}$  del precursor (1) en  $\text{CDCl}_3$



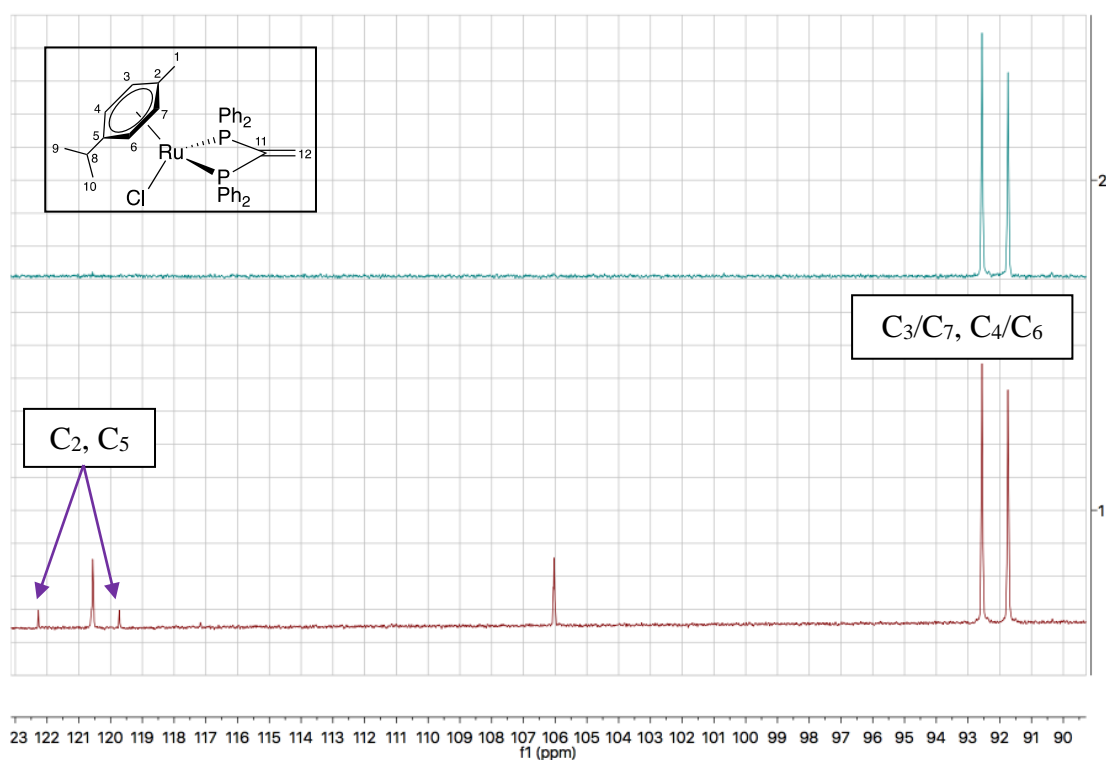
**Ilustración 46: Especificación de los fenilos de las fosfinas**

Tal y como muestra la figura, los dos átomos de fósforo son equivalentes, pero los anillos fenílicos no son los cuatro iguales, son equivalentes dos a dos, por ello, las señales de los carbonos de dichos anillos aparecen duplicadas, como consecuencia de la no equivalencia de los sustituyentes de ambos fósforos. En concreto aparecen dos tripletes a 133.66 y 132.79 ppm [ $^2J$  (PC<sub>orto</sub>) = 4.84 Hz] correspondientes a los C<sub>orto</sub> que acoplan con los dos átomos de  $^{31}\text{P}$ , dos singletes a 132.26 y 131.74 ppm para los C<sub>para</sub> y cuatro tripletes más a 129.84 y 128.64 ppm [ $^3J$  (PC<sub>meta</sub>) = 5.4 Hz] y [ $^1J$  (PC<sub>ipso</sub>) = 28.1 Hz], correspondientes a los C<sub>meta</sub> y los C<sub>ipso</sub> respectivamente.



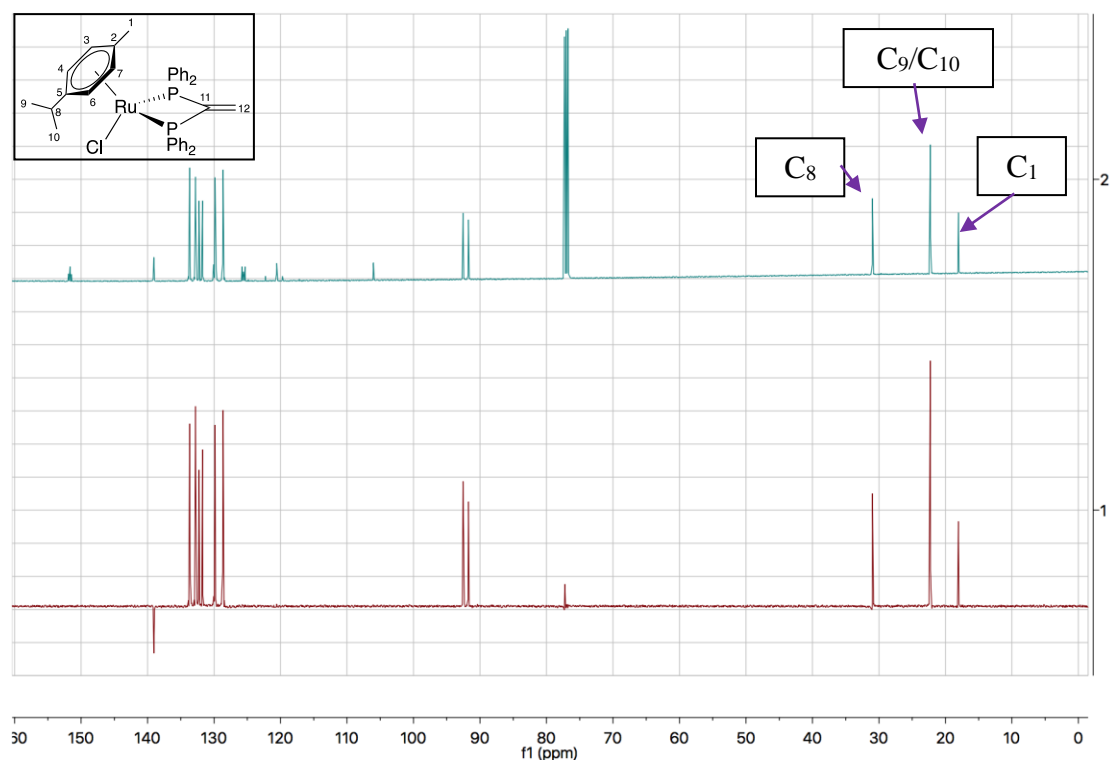
**Ilustración 47: Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$  del precursor (1) en  $\text{CDCl}_3$**

Las señales de los carbonos del anillo del p-cimemo aparecen en la zona entre 90 y 120 ppm como cuatro singletes, dos de los cuales a 122.25 y 119.72 ppm desaparecen en el DEPT y por ello se asignan a los carbonos cuaternarios del anillo C<sub>2</sub> y C<sub>5</sub>. Las otras dos señales a 92.56 y 91.74 ppm se corresponden con los otros cuatro carbonos equivalentes dos a dos C<sub>3</sub>/C<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub> no siendo posible asignarlas individualmente.



**Ilustración 48: Espectro parcial de <sup>13</sup>C del precursor (1) en CDCl<sub>3</sub>**

Por último a 30.98 ppm aparece un singlete que se asigna al C<sub>8</sub> y a campo todavía más alto los carbonos primarios, dos singletes a 18.05 y 22.27 ppm que corresponden al metilo y a los metilos del isopropilo del p-cimemo, respectivamente. El DEPT nos permite confirmar dicha asignación, ya que todas las señales permanecen.

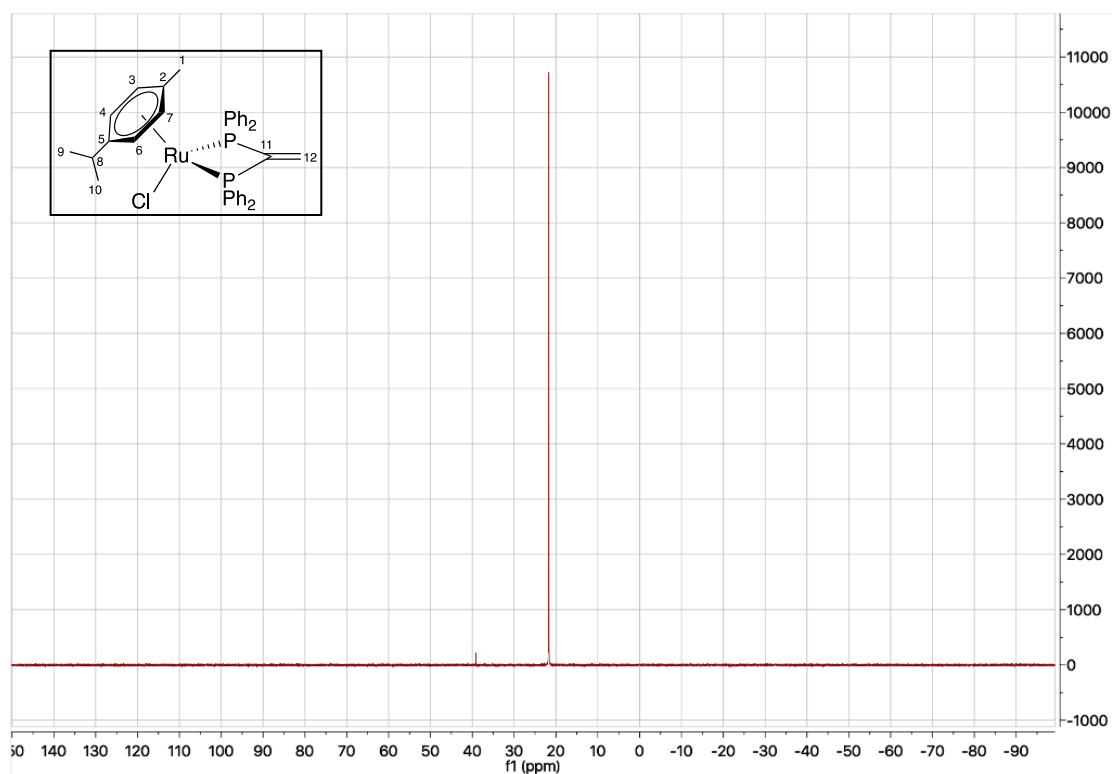


**Ilustración 49: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del precursor (1) y DEPT**

En cuanto al RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , sólo aparece un singlete a 21.72 ppm, de lo que se deduce que los dos átomos de fósforo son equivalentes entre sí y que la vdpp está actuando como ligando quelatante.

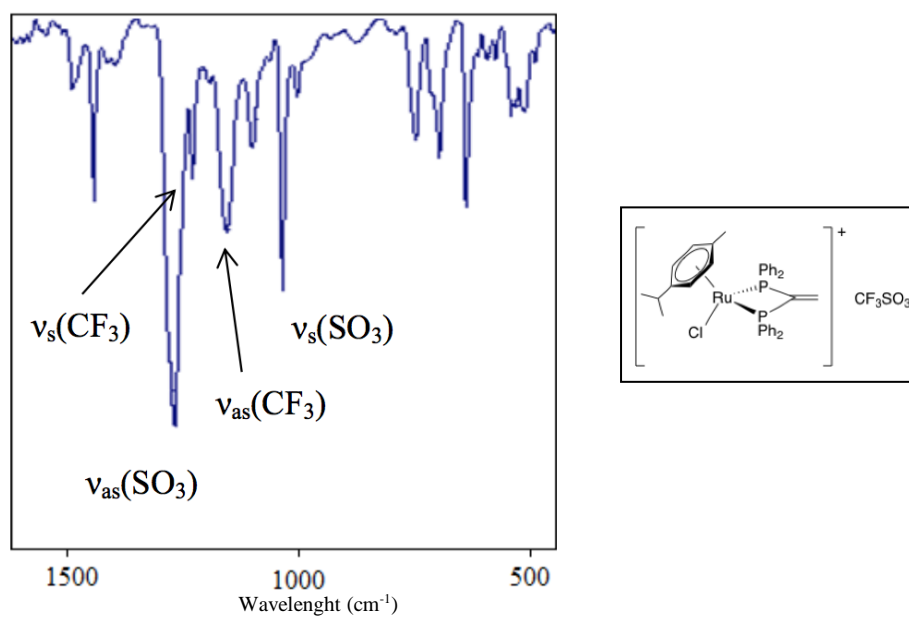
Tal y como ya hemos comentado anteriormente, el valor de dicho desplazamiento confirma también la coordinación de la fosfina al átomo metálico, ya que se encuentra desplazado a campo bajo 25 ppm respecto a su posición en el espectro de la fosfina libre.





**Ilustración 50: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del precursor (1)**

En el espectro de IR se pueden asignar las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas ( $\nu_s$ ) y antisimétricas ( $\nu_{as}$ ) del contraión triflato:  $1261\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ ;  $1222\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CF}_3)$ ;  $1149\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ;  $1029\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{SO}_3)$ , lo que nos ayuda a confirmar la presencia de dicho contraión.



**Ilustración 51: Espectro de IR del precursor (1)**

### 4.3.- COMPUESTOS DE ADICIÓN

La reacción del complejo precursor (1) con distintas aminas en relación molar 1:1, con exceso de nucleófilo en cloroformo, dio lugar a los compuestos (2) - (7).

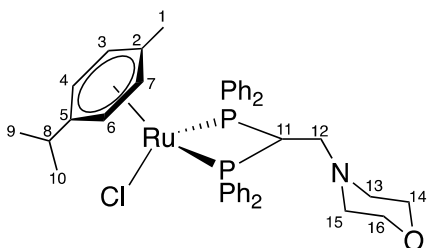


Ilustración 52: Adición de la morfolina (2)

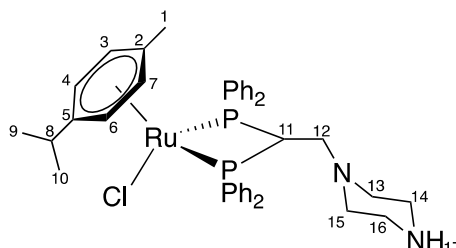


Ilustración 53: Adición de la piperazina (3)

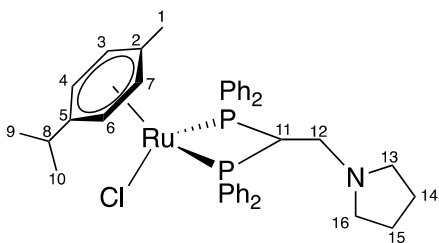


Ilustración 54: Adición de la pirrolidina (4)

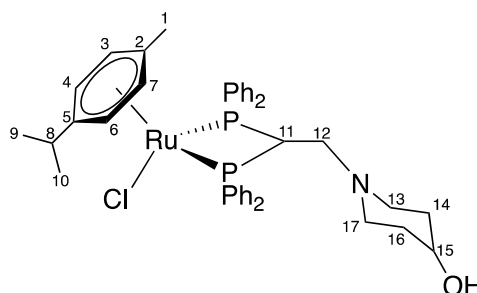


Ilustración 55: Adición de la 4-hidroxipiperidina (5)

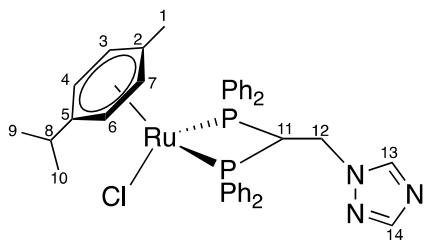


Ilustración 56: Adición del 1, 2, 4-triazol (6)

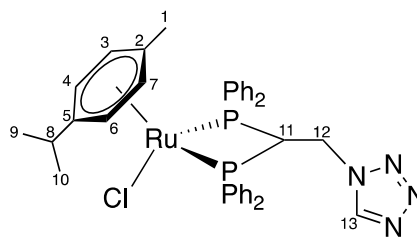
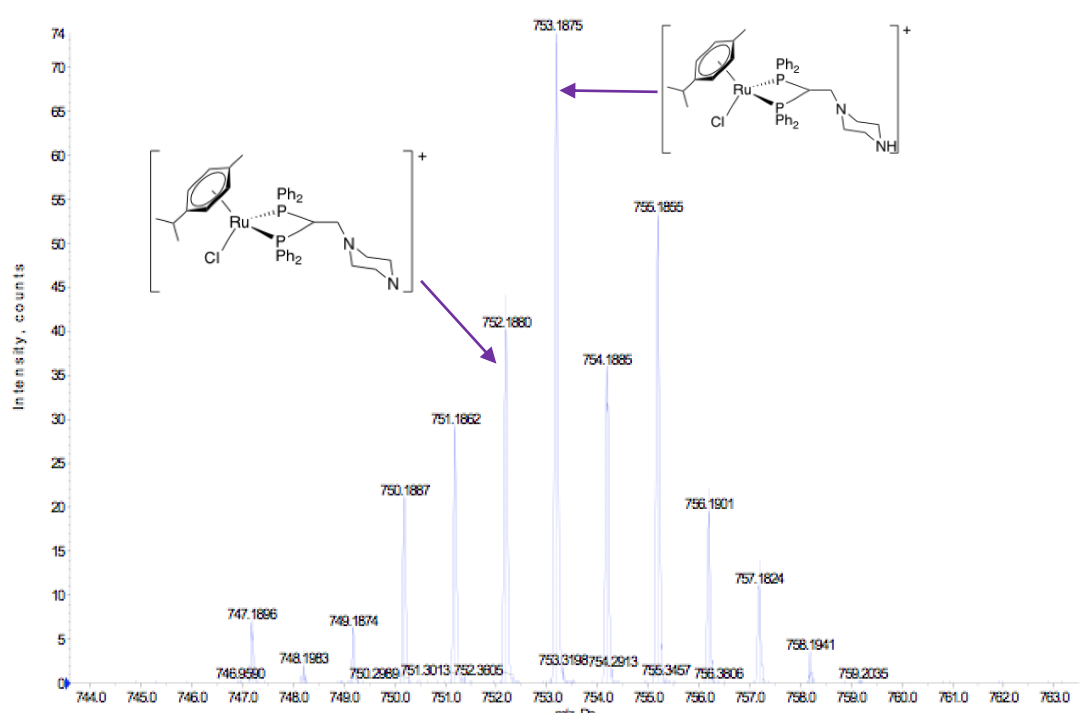


Ilustración 57: Adición del tetrazol (7)

Los espectros de masas nos permiten demostrar que se ha llevado a cabo la adición, así, por ejemplo, para el complejo de adición de la piperazina, (**3**), se observan dos picos, uno debido al ion molecular  $[M^+]$  a una relación  $m/z$  de 753.1875 uma. del  $[\text{Ru}\{\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{iPr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}))\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}\text{Cl}]^+$ , donde ha perdido el contraión y otra de 752.1880 uma. del  $[\text{Ru}\{\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{iPr})\}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}))\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}\text{Cl}]^+$ , se ve que ha perdido el protón del nucleófilo.

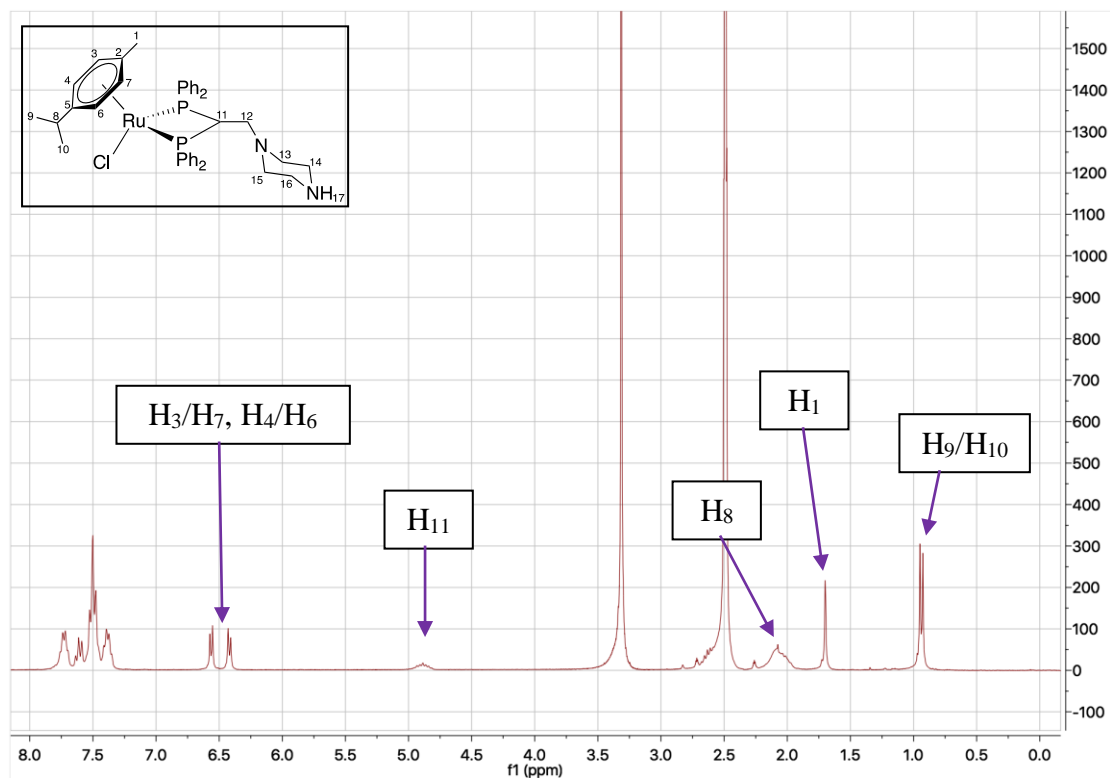


**Ilustración 58:** Espectro de masas del compuesto (**3**)

En el resto de complejos adicionados nombrados anteriormente, sólo se ha conseguido identificar el pico correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  del complejo sin el contraión triflato.

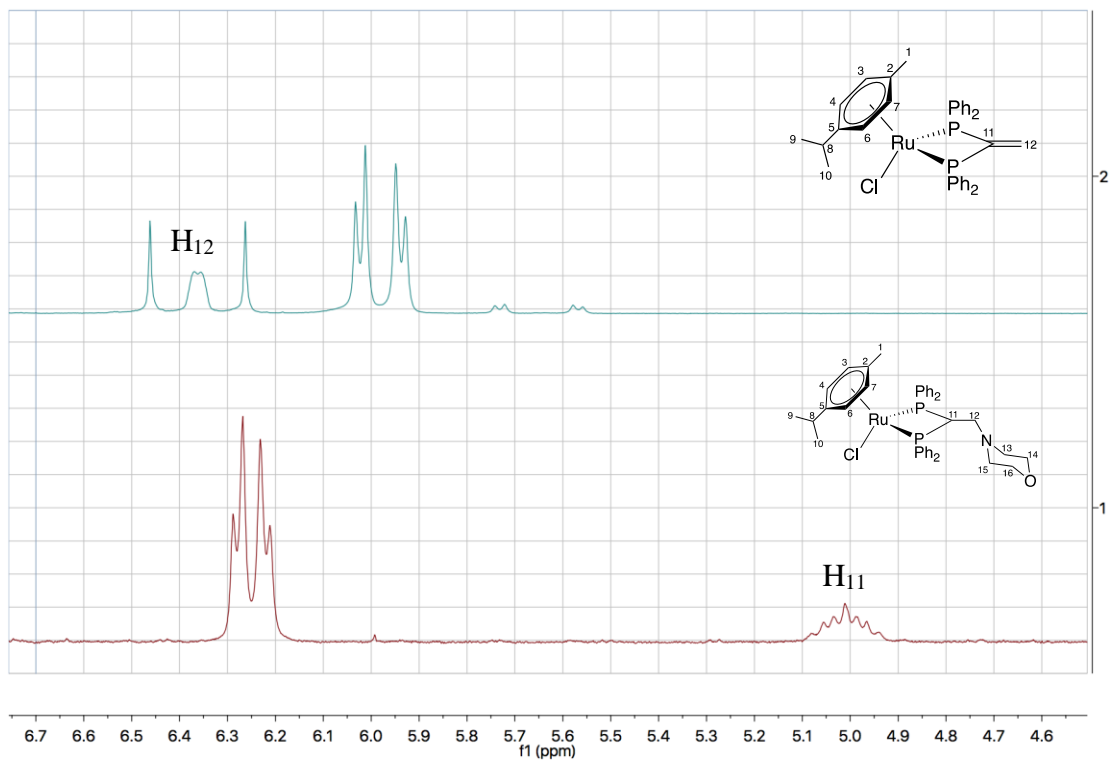
En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  las señales correspondientes a los protones de los fenilos de las fosfinas no muestran diferencias significativas con las señales equivalentes en el espectro del precursor (**1**).

En cuanto a las señales del p-cimeno, las de los protones  $\text{H}_3/\text{H}_7$  y  $\text{H}_4/\text{H}_6$  equivalentes dos a dos, aparecen como dos dobletes en torno a 6 ppm y la señal correspondiente al  $\text{H}_8$  aparece como un multiplete cerca de 2 ppm. A campo más alto aparecen las señales correspondientes a los tres metilos, un singlete a *ca.* 1.7 ppm correspondiente a los 3 protones del metilo y un doblete a *ca.* 1 ppm que se asigna a los 6 protones de los dos metilos del isopropilo del p-cimeno. Por lo que las señales son también muy parecidas a las que aparecían en el espectro del precursor.



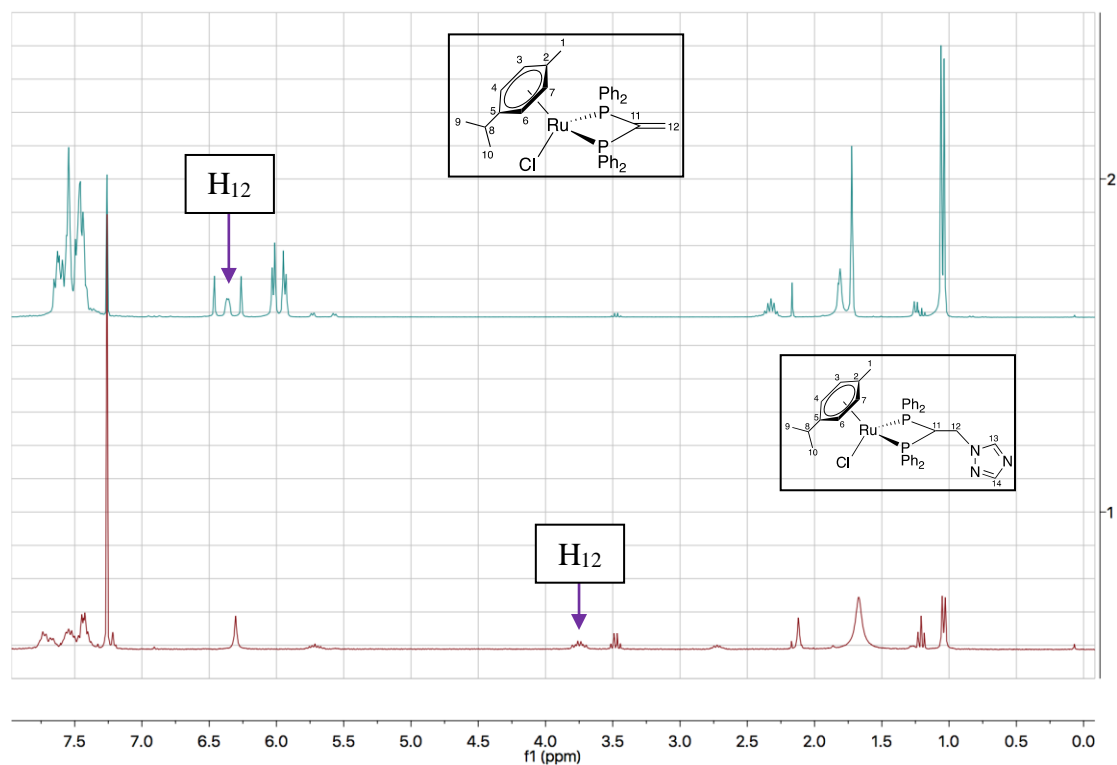
**Ilustración 59: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto (3)**

Llevada a cabo la adición se producen varios cambios significativos en el espectro con respecto al del precursor. En primer lugar, la aparición de un multiplete que integra por un protón a, aproximadamente, 5 ppm correspondiente al  $\text{H}_{11}$ , que por supuesto no existía en el precursor. Su posición a campo bajo se justifica por el hecho de que dicho carbono está unido a dos átomos de fósforo. La presencia de dichos átomos y de un grupo metileno vecinal provocan los lógicos y esperados acoplamientos, cuyo resultado final es una señal ancha característica que se repite en todos los compuestos de adición.



**Ilustración 60:** Comparación de parte del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto (1) y (2), en  $\text{CDCl}_3$

Por otro lado se produce la desaparición del multiplete a 6.37 ppm correspondiente a los dos protones vinílicos de la vdpp ya que la hibridación de este carbono,  $\text{C}_{12}$ , cambia durante la reacción de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ , y ello se refleja en la posición de la señal de resonancia de estos dos protones que pasan a dar una señal a campo alto, en concreto en el caso del compuesto (6) aparece como una señal ancha a 3.75 ppm, pero no en todos los compuestos se llega a diferenciar ya que se solapa con las señales de los protones de las aminas adicionadas.



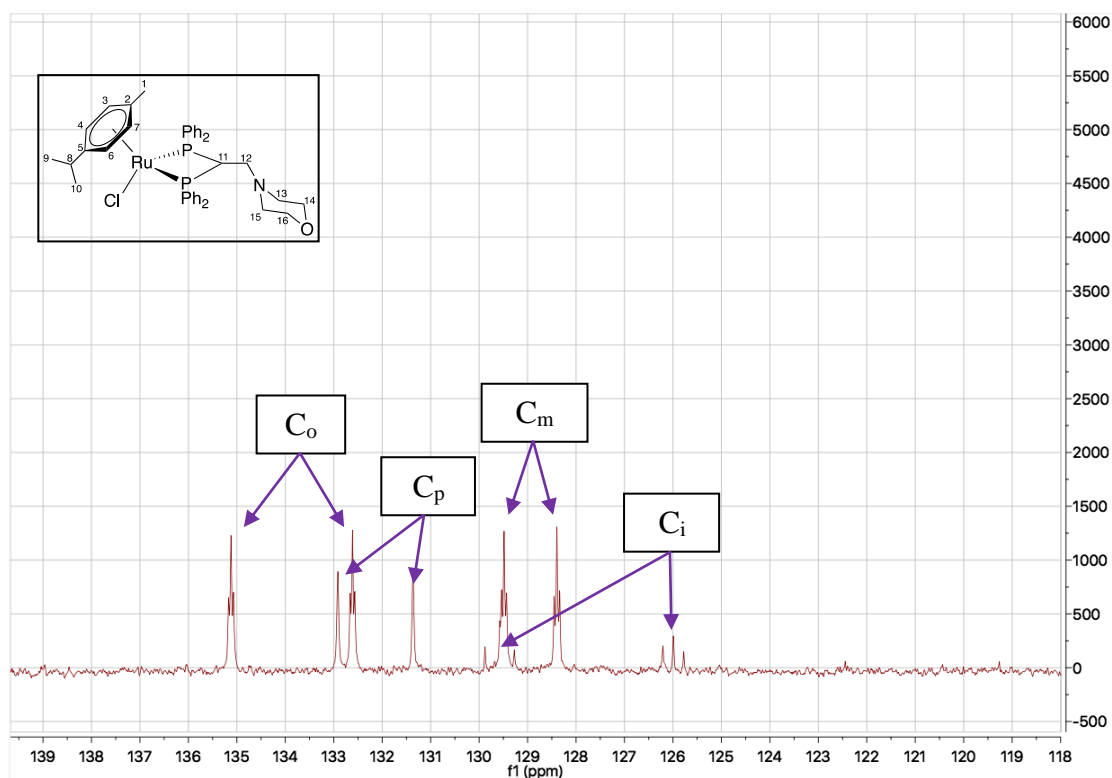
**Ilustración 61: Comparación del RMN de  $^1\text{H}$  del precursor (1) y del compuesto (6)**

En algún caso se ha podido asignar las resonancias correspondientes a los fragmentos adicionados, concordando en posición y multiplicidad con las señales que cabe esperar para la estructura propuesta. Por ejemplo en el caso del compuesto (2) destaca la presencia de las señales correspondientes a la morfolina a 4.01 ppm aparece una señal ancha correspondiente a los protones  $\text{H}_{14}/\text{H}_{16}$ , equivalentes entre sí y a 3.25 ppm otra señal ancha correspondiente a los protones  $\text{H}_{13}/\text{H}_{15}$ , también equivalentes entre sí.

Nuevamente, tenemos varias zonas en el espectro de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de los compuestos que pueden ser analizadas en función de las distintas partes de la molécula.

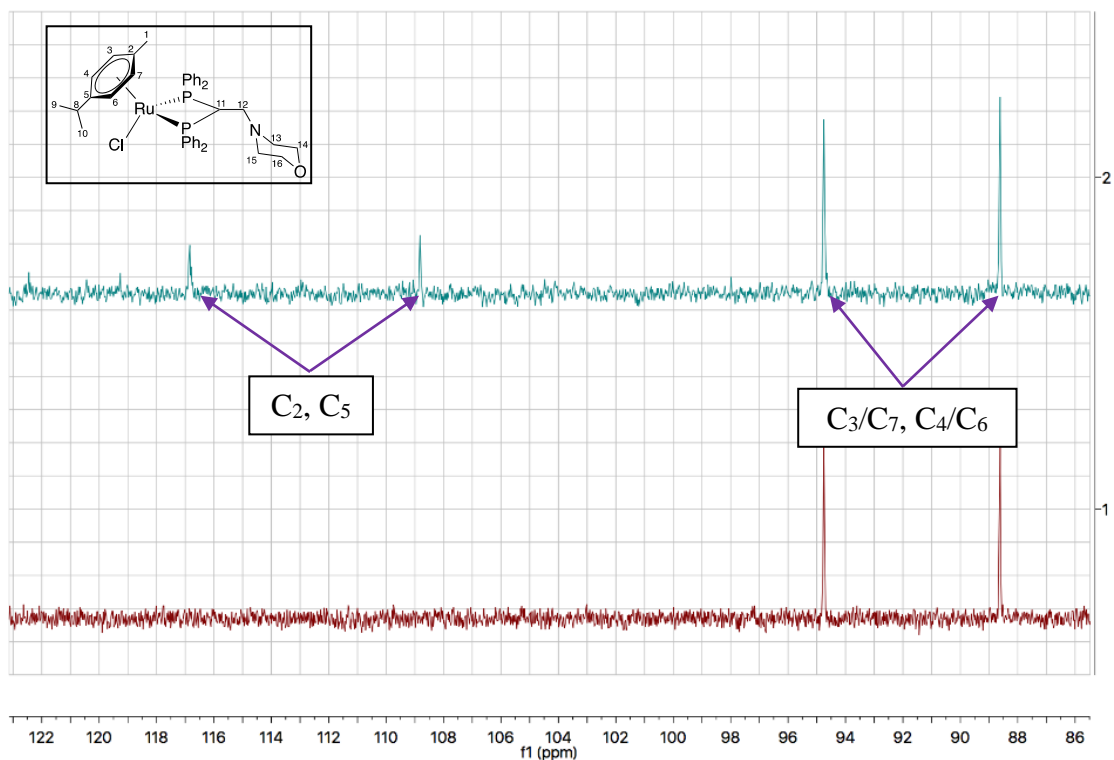
Las señales correspondientes a las fosfinas y al p-cimeno aparecen en todos ellos con el mismo desplazamiento que en el complejo precursor con una variación mínima. Esto es coherente con una reacción de adición sobre el enlace vinílico, que apenas afecta a los otros coligandos.

A modo de ejemplo analizaremos en detalle el espectro del complejo con la morfolina, (2). Los carbonos fenílicos de las fosfinas aparecen como dos tripletes a 135.12 y 132.63 ppm [ $^2J$  ( $PC_{orto}$ ) = 5.25 Hz] correspondientes a los  $C_{orto}$  que acoplan con los dos átomos de  $^{31}P$ , dos singletes a 132.92 y 131.37 ppm para los  $C_{para}$  y cuatro tripletes más a 129.48 y 128.40 ppm [ $^3J$  ( $PC_{meta}$ ) = 5.3 Hz] y a 129.48 y 125.99 ppm [ $^1J$  ( $PC_{ipso}$ )=21.88 Hz] correspondientes a los  $C_{meta}$  y los  $C_{ipso}$  respectivamente.



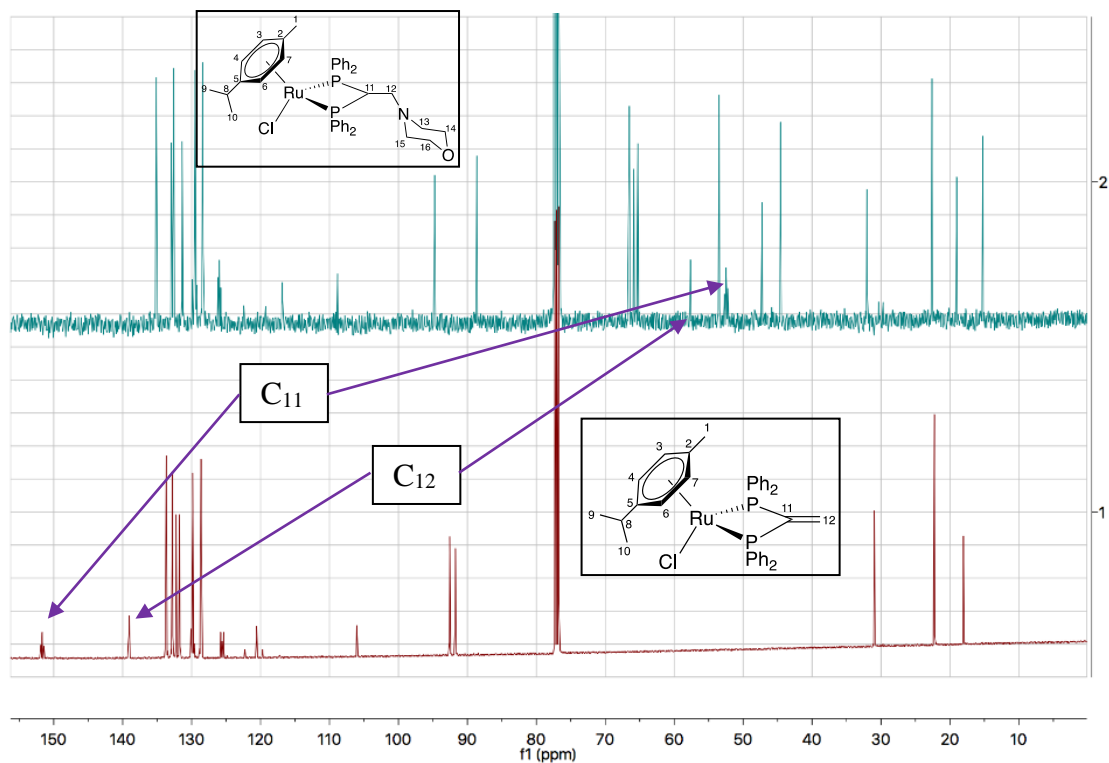
**Ilustración 62:** Espectro parcial de RMN de  $^{13}C$  del compuesto (2) en  $CDCl_3$

Las señales de los carbonos del anillo del p-cimemo aparecen nuevamente en la zona entre 90 y 120 ppm como cuatro singletes, dos correspondientes a los carbonos cuaternarios  $C_2$  y  $C_5$  a 116.84 y 108.82 ppm que desaparecen en el DEPT y otras dos señales que se corresponden con los otros cuatro carbonos equivalentes dos a dos  $C_3/C_7$  y  $C_4/C_6$ , que aparecen a 94.75 y 88.62 ppm, no siendo posible asignarlas individualmente.



**Ilustración 63:** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto (2) y su DEPT

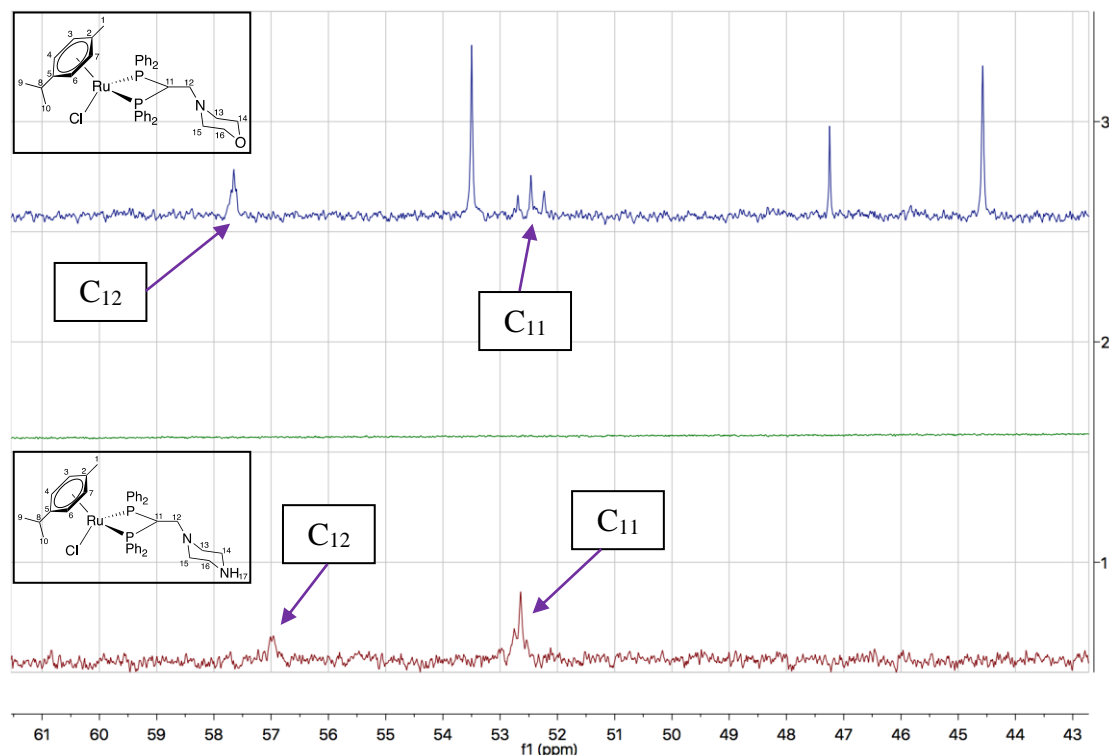
Las señales correspondientes a los átomos  $\text{C}_{11}$  y  $\text{C}_{12}$  sí cambian notablemente, se encuentran ahora en la zona de átomos de carbono saturados, apareciendo como dos tripletes, en torno a 50 ppm. El desplazamiento de estas señales a *ca.* en torno a 100 ppm confirma el cambio de hibridación y, por lo tanto, la estructura propuesta.



**Ilustración 64:** Comprobación del desplazamiento de los carbonos  $\text{C}_{11}$  y  $\text{C}_{12}$  una vez producida la adición

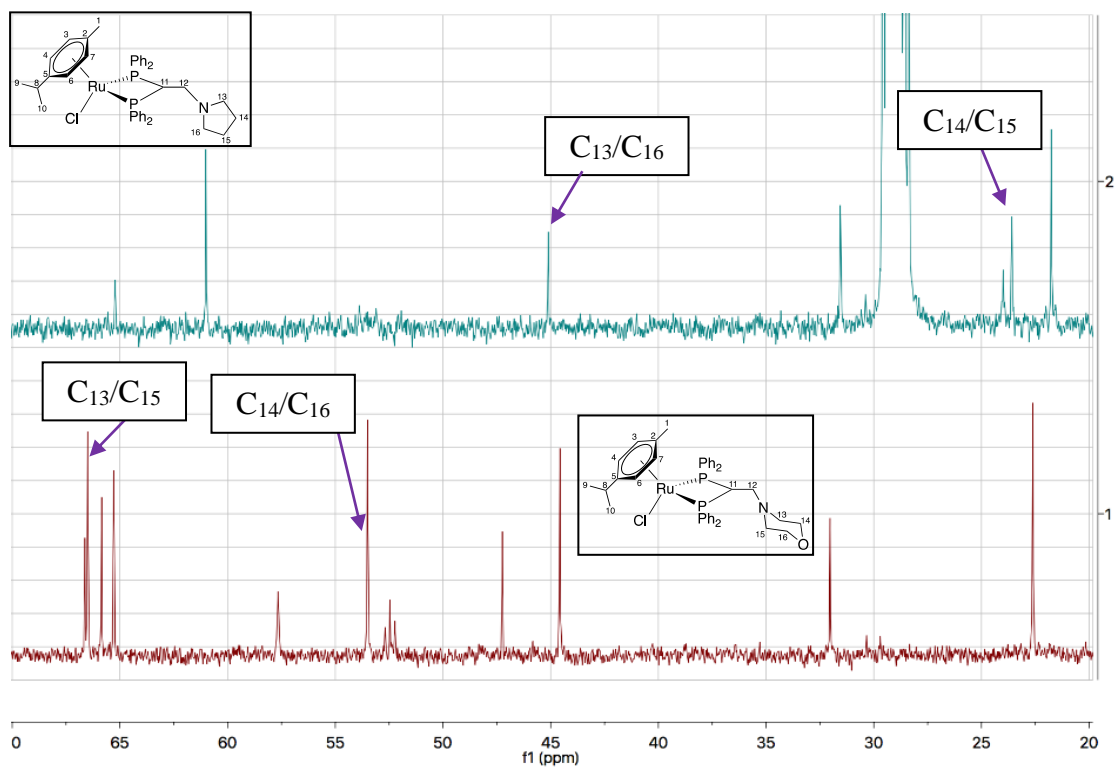


Por ejemplo, en el caso del compuesto **(2)** (arriba en la imagen) aparecen el C<sub>11</sub> a 52.46 ppm [<sup>1</sup>J (PC<sub>11</sub>) = 22.92 Hz] y el C<sub>12</sub> a 57.65 ppm [<sup>2</sup>J (PC<sub>12</sub>) = 4.3 Hz], respectivamente, tal y como se observa en la figura. El espectro DEPT confirma la asignación por la inversión que presenta la señal a 57,65 ppm. También se puede comprobar en el compuesto **(3)** (abajo en la imagen), donde el C<sub>11</sub> aparece a un desplazamiento de 52.76 ppm y el C<sub>12</sub> a 57.00 ppm.



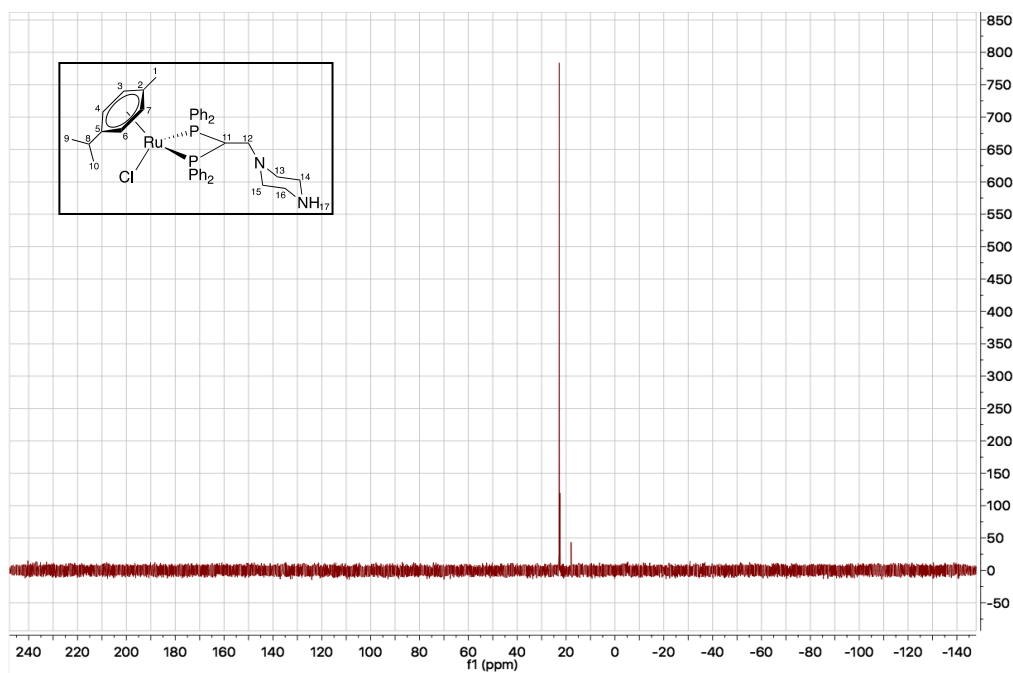
**Ilustración 65:** Espectro parcial de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto **(2)** en CDCl<sub>3</sub> y **(3)** en DMSO

El resto de los compuestos presentan espectros similares, con las esperadas diferencias resultado de la adición de los diferentes nucleófilos. En algunos hemos podido asignar algunas de las resonancias correspondientes a estos fragmentos adicionados, corroborando las estructuras propuestas. Así en el caso del compuesto **(2)** a 53.50 ppm aparece un singlete que corresponde, al ser equivalentes, al C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> y a 66.49 ppm otro single correspondiente, por la misma razón, al C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub>. En el caso del compuesto **(4)**, aparecen las mismas señales, un singlete a un desplazamiento de 45.10 ppm debido al C<sub>13</sub>/C<sub>16</sub>, que no podemos diferenciar, y a 23.59 ppm otro singlete motivo del C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> también equivalentes.



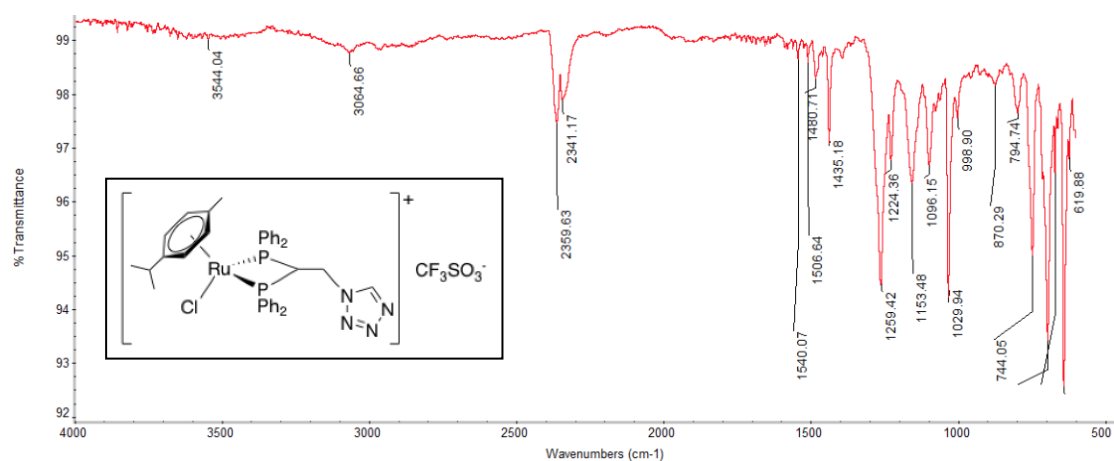
**Ilustración 66:** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto (4) en acetona y del compuesto (2) en  $\text{CDCl}_3$

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  demuestran inequívocamente la coordinación de los dos átomos de fósforo al rutenio en todos los complejos, puesto que en todos los casos se observa el desplazamiento a campo bajo de las señales de los núcleos de  $^{31}\text{P}$  respecto a su posición en los correspondientes ligandos libres. Los espectros muestran un único singlete que aparece desplazado entre 22.84-20.93 ppm.



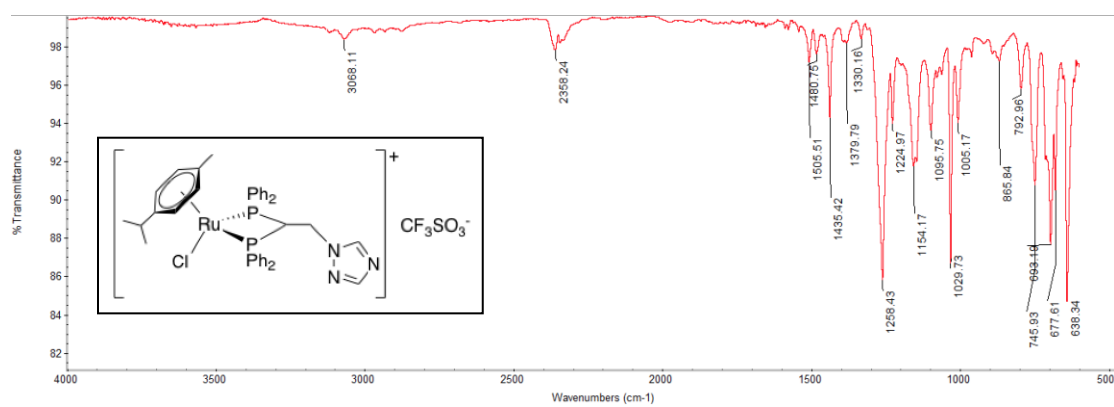
**Ilustración 67:** RMN de  $^{31}\text{P}$  del compuesto (2)

En los espectros de IR, al igual que en el complejo precursor se pueden asignar las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas ( $\nu_s$ ) y antisimétricas ( $\nu_{as}$ ) del contraión triflato. Así por ejemplo, para el complejo (**7**) se observan las siguientes cuatro bandas a una frecuencia de  $1259.42\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ ;  $1224.36\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CF}_3)$ ;  $1153.48\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ;  $1029.94\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{SO}_3)$ .



**Ilustración 68: Espectro de IR del compuesto (7)**

Para el complejo (**6**) se observan las mismas bandas, a una frecuencia muy similar, a  $1259.43\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ ;  $1225.34\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CF}_3)$ ;  $1151.25\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ;  $1030.74\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{SO}_3)$ .



**Ilustración 69: Espectro de IR del compuesto (6)**

### 4.3.1.- ADICION DE LA PIPERAZINA (2:1)

La reacción del complejo precursor (1) con piperazina en relación molar 2:1 en cloroformo dio lugar al compuesto (8).

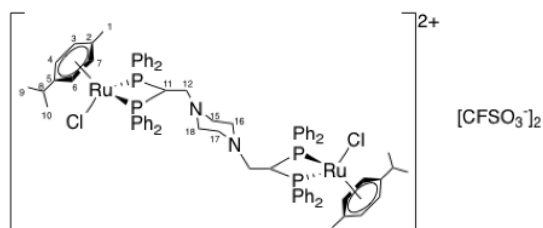


Ilustración 70: Adición de la piperazina como ligando puente (8)

El espectro de masas del complejo  $[\text{Ru}\{\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{iPr})\text{Cl}\}_2\{\text{m-Ph}_2\text{P}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-P,P})\}]^{2+}$  es de gran importancia ya que es el que nos permite diferenciarlo del monómero, la adición de la piperazina en proporción 1:2. En este caso se forma un dímero que tiene como puente a la piperazina, unida por sus dos extremos. El dímero tiene una relación masa/carga, que es diferente que en el caso del monómero, de 710.14 uma., exactamente la del dímero, ya que la masa es de 1420.29 g/mol y la carga es  $2^+$ . Cumpliéndose este requisito, se confirma la formación del dímero.

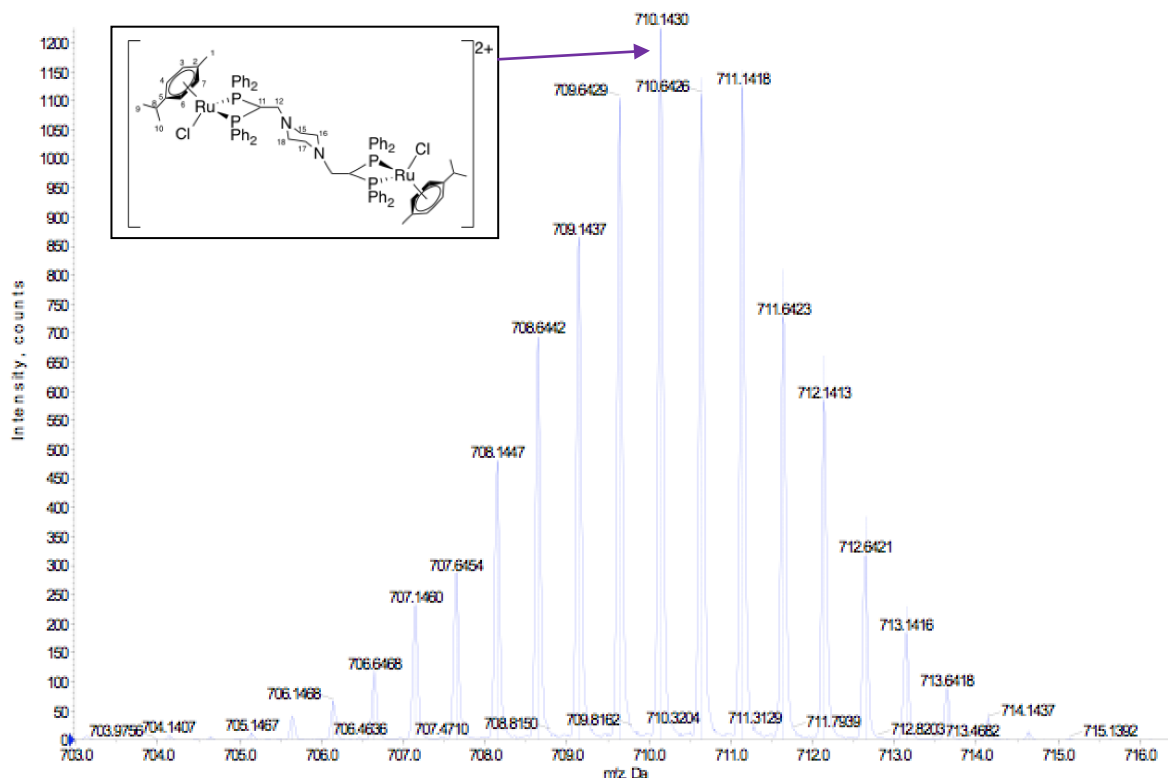
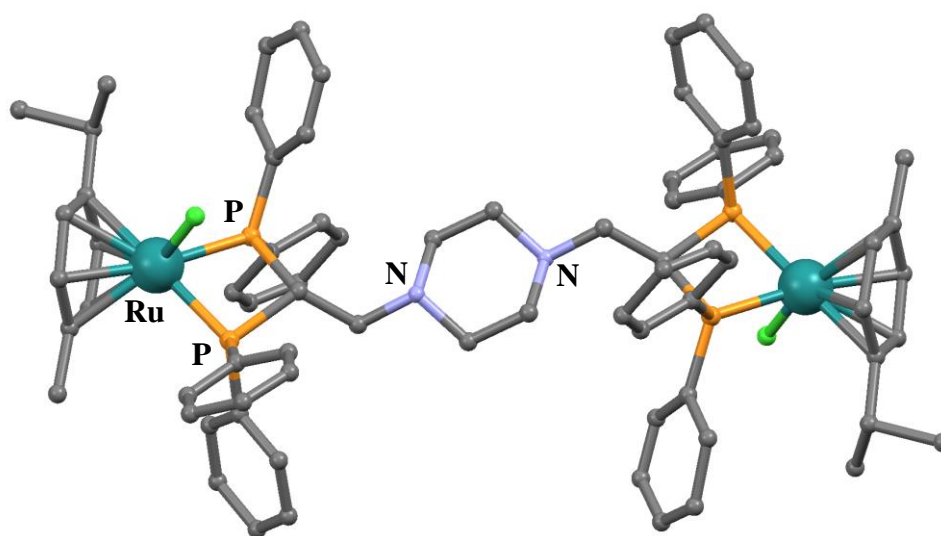


Ilustración 71: Espectro de masas del compuesto (8)

El IR y el RMN  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  no nos permiten diferenciar este compuesto de la adición (**3**), en el que la piperazina actúa como ligando terminal. En el caso de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  las señales que corresponden al anillo de la piperazina nos podrían ayudar a diferenciarlos, pero no se han conseguido identificar todas.

Por último, en el grupo de investigación en el que se ha realizado este trabajo se ha conseguido resolver con éxito una estructura por difracción de RX de este complejo y esta confirma lo predicho por el espectro de masas.



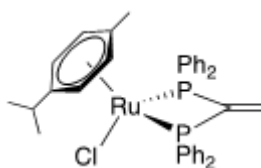
**Ilustración 72: Estructura por difracción de RX del compuesto (8)**

Tal y como se observa en la figura, hay dos centros metálicos correspondientes a dos átomos de Ru(II) (esferas verdes oscuras grandes), con un areno coordinado cada uno. En amarillo se ven los 4 átomos de fósforo presentes en la molécula, equivalentes entre sí, enlazados 2 a cada átomo de rutenio. Hay 4 anillos fenílicos, diferentes entre sí 2 a 2, ya que la proximidad espacial hacia el metal y hacia el areno, hace que se diferencien ligeramente. En el medio de la imagen se puede observar el ligando piperazina actuando como puente, resaltados en lila los dos átomos de nitrógeno.

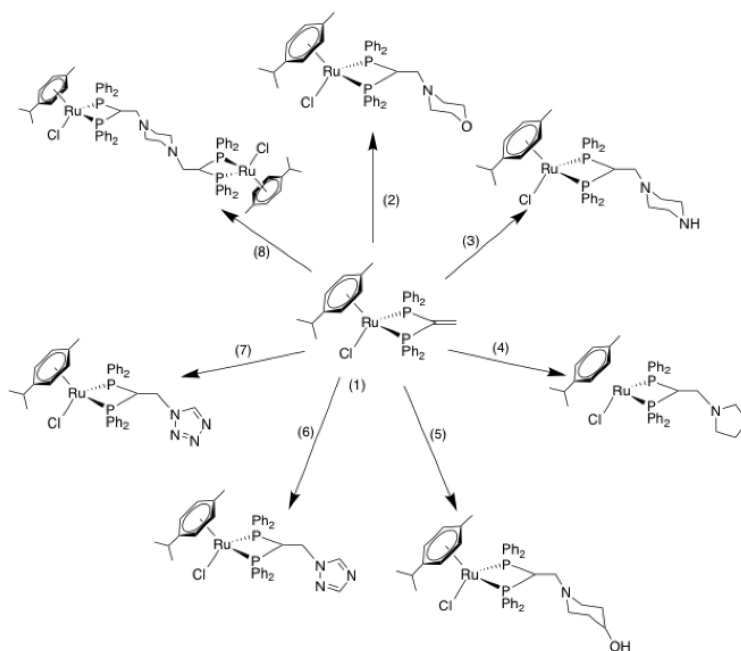


## CONCLUSIONES

1. La reacción del precursor tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II) con la difosfina terciaria 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) en proporción estequiométrica 1:1 conduce a la obtención de un complejo en el que la difosfina entra a formar parte de la esfera de coordinación del rutenio, actuando como ligando bidentado quelato, continuando el ligando p-cimeno unido al centro metálico y completando la esfera de coordinación un ligando cloro, confirmado con las técnicas de caracterización adecuadas. El complejo presenta una estructura pseudo-tetraédrica, llamada semi-sándwich.

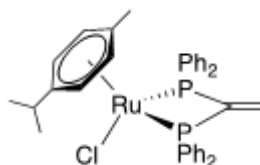


2. El doble enlace de la vdpp libre es poco propenso a sufrir ataques nucleófilos, mientras que si está coordinada a un centro metálico, por polarización del doble enlace y por alivio de la tensión del carbono en alfa a los átomos de fósforo, permite llevar a cabo reacciones de adición nucleófila. De este modo, una vez coordinada al centro metálico de Ru(II) del complejo precursor (**1**), se han llevado a cabo reacciones de adición conjugada, que conducen a la obtención de nuevas especies organometálicas con fosfinas funcionalizadas.
3. Los reactivos que se han adicionado al doble enlace de la fosfina son de diferente naturaleza, en concreto han sido las especies, morfolina, piperazina, pirrolidina, 4-hidroxipiperidina, 1, 2, 4-triazol y tetrazol.

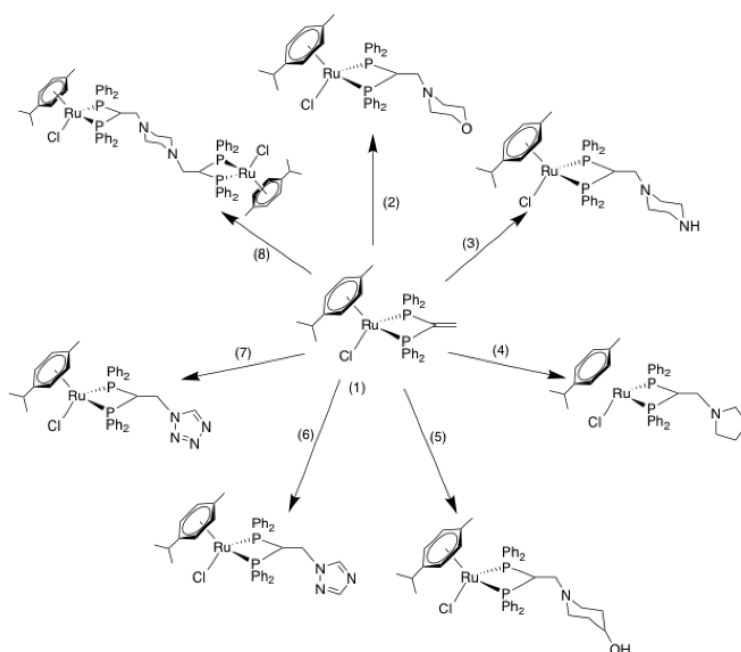


## CONCLUSIONES

1. A reacción do precursor tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II) coa difosfina terciaria 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) en proporción estequiométrica 1:1 conduca á obtención dun complexo no que a difosfina entra a formar parte da esfera de coordinación do rutenio, actuando como ligando bidentado quelato, continuando o ligando p-cimeno unido ao centro metálico e completando a esfera de coordinación un ligando cloro, confirmado coas técnicas de caracterización adecuadas. O complexo presenta unha estrutura pseudo-tetraédrica, chamada semi-sándwich.



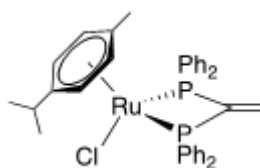
2. O dobre enlace da vdpp libre é pouco propenso a sufrir ataques nucleófilos, mentres que se está coordinada a un centro metálico, por polarización do dobre enlace e por alivio da tensión do carbono en alfa aos átomos de fósforo, permite levar a cabo reaccións de adición nucleófila. De este modo, unha vez coordinada ao centro metálico de Ru(II) do complexo do precursor (1), leváronse a cabo reaccións de adición conxugada, que conducen á obtención de novas especies organometálicas con fosfinas funcionalizadas.
3. Os reactivos que se adicionaron ao dobre enlace da fosfina son de diferente natureza, en concreto foron as especies, morfolina, piperazina, pirrolidina, 4-hidroxipiperidina, 1, 2, 4-triazol y tetrazol.





## CONCLUSIONS

1. The reaction of the precursor tetrachlorobis (p-cimene) diruthenium (II) with tertiary diphosphine 1,1-bis (diphenylphosphino) ethene (vdpp) in stoichiometric ratio 1: 1 behavior to obtain a complex in which the diphosphine becomes part of the Ruthenium coordinating sphere, acting as a bidentate chelate ligand, continuing or ligating p-cimene together with the metal center and completing a coordinating sphere and chlorine ligand, confirmed with appropriate characterization techniques. The complex has a pseudo-tetrahedral structure, called a semi-sandwich.



2. The double bond of the free vdpp is little prone to undergo nucleophilic attacks, whereas if it is coordinated to a metal center, by polarization of the double bond and by alleviating the carbon tension in alpha to the phosphorus atoms, it allows to carry Nucleophilic addition reactions. Thus, once the Ru (II) metallic center of the precursor complex (1) has been coordinated, conjugate addition reactions have been carried out, leading to the production of new organometallic species with functionalized phosphines.
3. Reagents added to the phosphine double bond are of a different nature, in particular species, morpholine, piperazine, pyrrolidine, 4-hydroxypiperidine, 1, 2, 4-triazole and tetrazole.

