

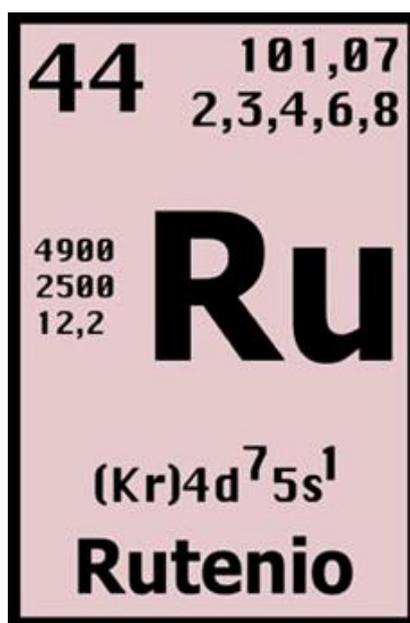
## Facultade de ciencias

Grado en Química

**Compuestos organometálicos de rutenio derivados de *p*-cimeno**

Compostos organometálicos de rutenio derivados de *p*-cimeno

Organometallic ruthenium compounds derived from *p*-cymene



**Directores:** Alberto Fernández López

Digna Vázquez García

Raquel Ron López

Curso 2017/2018 - Convocatoria Junio



***“Elige un trabajo que te guste y no  
tendrás que trabajar en tu vida”***

***-Confucio-***



# INDICE

Resumen. ....	1
Resumo. ....	2
Summary. ....	3
1. Introducción.....	5-24
1.1. Compuestos organometálicos.....	7-10
1.1.1. Compuestos ciclometalados.....	8-10
1.2. Factores que afectan a la ciclometalación.....	10-19
1.2.1. Átomo central; el metal.....	10-13
1.2.2. Ligando orgánico.....	13-19
▪ Naturaleza átomo dador .....	13-16
▪ Naturaleza carbono ciclometalado.....	16-17
▪ Factores estéricos que influyen en la ciclometalación .....	17-18
▪ Tamaño del anillo ciclometalado.....	18-19
1.3. Síntesis.....	19-20
1.4. Reactividad. ....	20-22
1.5. Aplicaciones.....	22-24
2. Antecedentes y objetivos. ....	25-27
3. Procedimiento experimental. ....	29-40
3.1. Disolventes y reactivos.....	31-32
3.1.1 Disolventes. ....	31
3.1.2 Reactivos. ....	32
3.2. Montajes. ....	32-33
3.3. Técnicas de caracterización.....	33-34
▪ Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{31}\text{P}$ .....	33
▪ Espectrometría de masas .....	33
▪ Espectroscopía Infrarroja .....	34
3.4. Síntesis de los compuestos. ....	34-41
3.4.1 Síntesis de los ligandos a-c.....	34-36
▪ Ligando a .....	35
▪ Ligando b .....	36
▪ Ligando c .....	36

3.4.2. Síntesis del compuesto ciclometalados 1a-1c.....	36-39
▪ Compuesto 1a .....	38
▪ Compuesto 1b .....	38-39
▪ Compuesto 1c .....	39
3.4.3. Prueba de reactividad de compuesto ciclometalado 1a.....	39-40
4. Discusión de resultados.....	41-72
4.1. Técnicas de caracterización.....	43-46
4.1.1. Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ .....	43
4.1.2. Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ .....	44
4.1.3. Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ .....	45
4.1.4. Espectrometría de masas [ESI].....	45
4.1.5. Espectroscopía Infrarroja.....	46
4.2. Estudio de los ligandos a,b y c.....	47-56
4.2.1. Ligando a.....	47-50
4.2.2. Ligando b.....	50-52
4.2.3. Ligando c.....	52-56
4.3. Estudio de los compuestos ciclometalados 1a,1b,1c.....	56-70
4.3.1. Compuesto ciclometalado 1a.....	57-61
4.3.2. Compuesto ciclometalado 1b.....	61-65
4.3.3. Compuesto ciclometalado 1c.....	65-70
4.4. Estudio del compuesto 2a.....	70-72
5. Conclusiones. ....	75
Conclusión.....	76
Conclusions.....	77

## Tabla de abreviaturas

<sup>t</sup>Bu terc-butil

cm centímetros

d (RMN) doblete

dd (RMN) doblete

t (RMN) triplete

td (RMN) triplete

m (RMN) multiplete

s (RMN) singulete

m intensidad media

dmsO dimetilsulfóxido

g gramos

ESI ionización con electrospray

aprox. aproximadamente

Hz Hertzio

*J* constante de acoplamiento (en Hz)

M átomo de un metal

M<sup>+</sup> ión molecular

m/z masa/carga

MHz megahertzio

mL mililitros

mmol milimol

NaOAc acetato sódico

ppm partes por millón

PPh<sub>3</sub> trifenilfosfina

uma unidad de masa atómica

Rto. Rendimiento

RMN Resonancia Magnética Nuclear

FAB Fast Atom bombardement

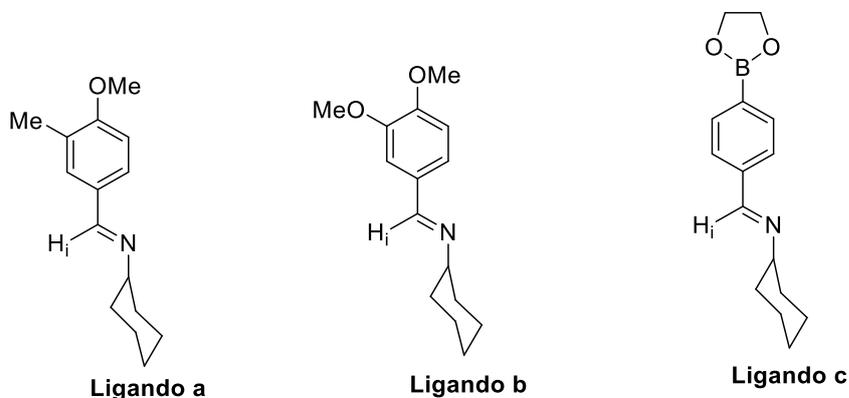
DEPT Distortion Enhancement by Polarization Transfer

CDCl<sub>3</sub> Cloroformo deuterado

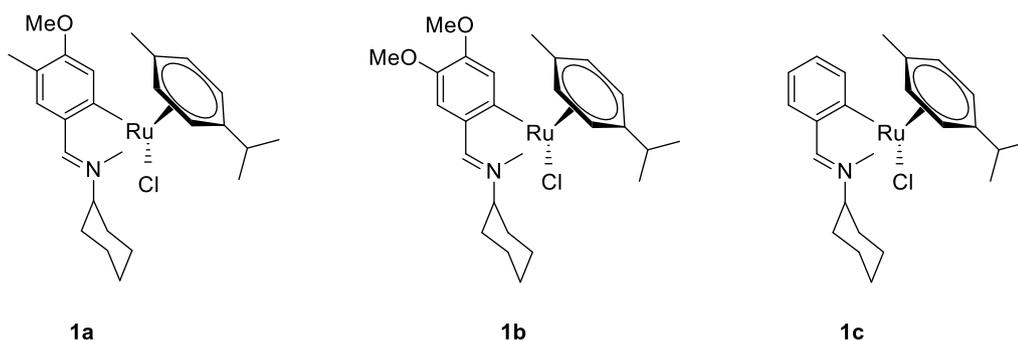


## Resumen

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y caracterización de las siguientes bases de Schiff y sus correspondientes derivados ciclometalados de rutenio.

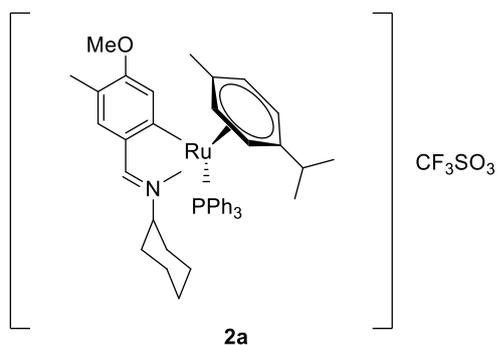


El tratamiento de los ligandos **a-c** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presencia de una base, condujo a la obtención de sus respectivos compuestos ciclometalados **1a-1c** en los que las bases de Schiff actúan como ligandos bidentados [C,N].



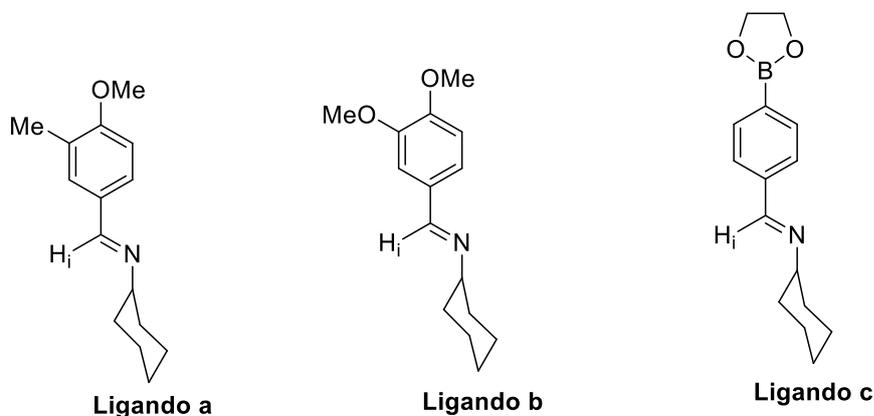
En el caso del ligando **c**, la reacción de ciclometalación con la sal metálica de rutenio empleada, cataliza la pérdida del sustituyente borónico del anillo fenílico de la imina.

Se ha estudiado la reactividad del compuesto ciclometalado **1a** con el ligando trifenilfosfina, obteniéndose el derivado **2a**, en el que el ligando fosfina reemplaza al cloro en la esfera de coordinación del rutenio.

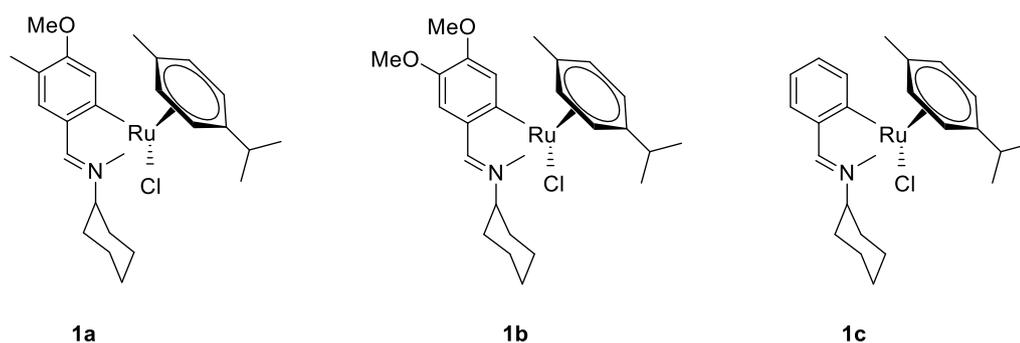


## Resumo

O presente traballo centrase no estudo e na caracterización estrutural das seguintes bases de Schiff e os seus correspondentes derivados ciclometalados de rutenio.

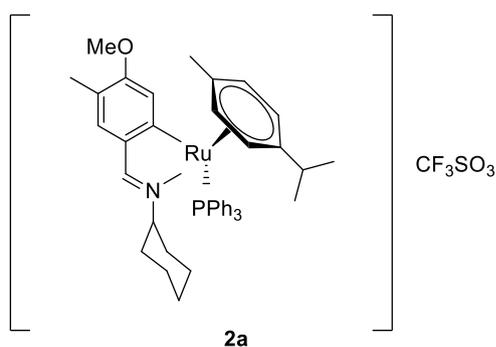


O tratamento dos ligando a-c con tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II) en presenza duna base, levou á obtención dos seus respectivos compostos ciclometalados 1a-1c nos que as bases de Schiff actúan como ligandos bidentados [N,C].



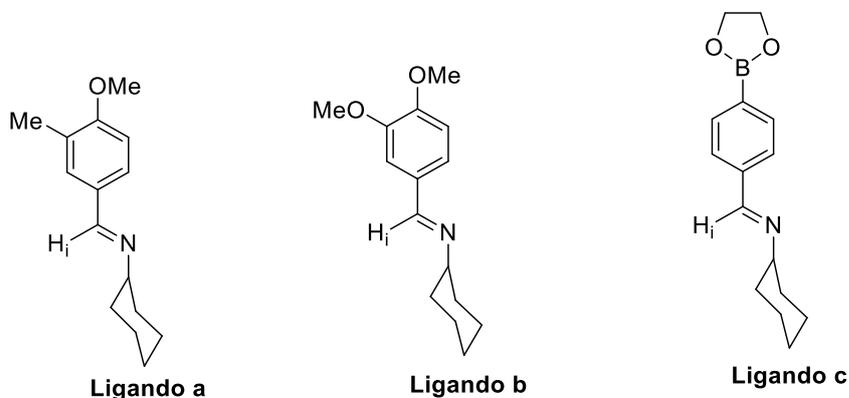
No caso do ligando **c**, a reacción de ciclometalación coa sal metálica de rutenio empregada, cataliza a perda do sustituinte borónico do anel fenílico da imina.

Estudouse a reactividade do composto ciclometalado **1a** co ligando ligando trifenilfosfina, obténdose o derivado **2a**, no que o ligando fosfina substitúe ó cloro na esfera de coordinación do rutenio.

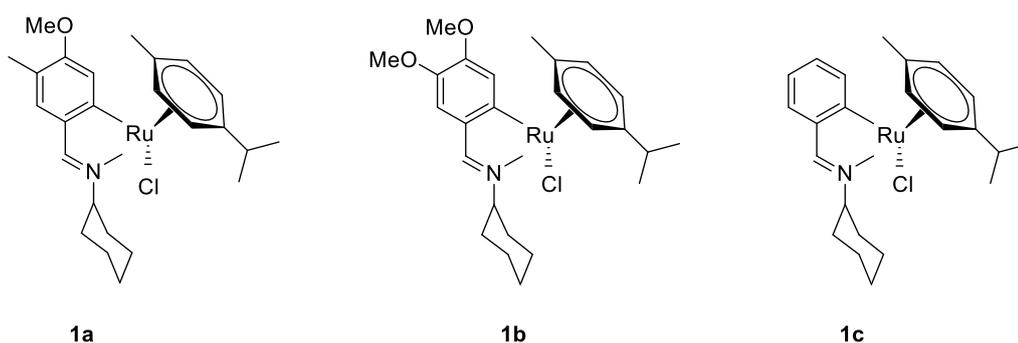


## Summary

This study focuses on the synthesis and characterization of the following Schiff bases and their corresponding cyclometallated ruthenium derivatives.

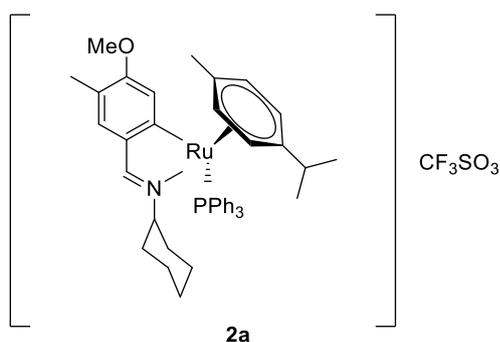


Ligands **a-c** were treated with **terachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II)** in presence of a base to obtain their respective cyclometallated compounds, **1a-1c**, where the Schiff bases acted as **[C,N]** bidentate ligands .



In the case of ligand **c**, the cyclometallation reaction with the ruthenium salt catalyzed the loss of the boronic substituent in the imine phenyl ring.

The reactivity of the cyclometallated compound **1a** with triphenylphosphine was also studied in order to obtain the derivative **2a**, in which the phosphine ligand replaced the chlorine within the coordination sphere of the ruthenium.





# **INTRODUCCIÓN**



# 1. INTRODUCCIÓN

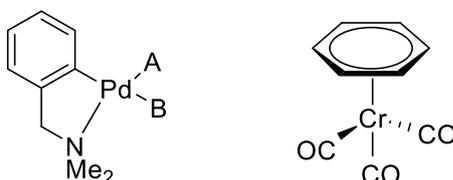
## 1.1 Compuesto Organometálico

Un compuesto organometálico es aquel que presenta al menos un enlace (Metal-Carbono) entre un átomo de un metal y un ligando orgánico

Para considerarse organometálico el enlace debe ser con un átomo más electropositivo que el carbono, incluidos por ejemplo los de elementos como el P o el Si, a pesar de no ser metales.

Los enlaces M-C pueden ser sencillos, como es el caso del enlace metal-Alquilo (dadores  $\sigma$ ), o ir aumentando su complejidad, como es el caso del enlace entre el metal y ligandos más complejos como por ejemplo carbenos, arenos, alilos... en donde hay una contribución  $\pi$  al enlace.

Hay una gran variedad de ligandos orgánicos que pueden formar parte de una especie organometálica; la complejidad estructural y de enlace aumenta cuando un mismo ligando puede presentar diferente hapticidad (número de átomos contiguos de carbono del ligando unidos al metal), como es el caso del ligando areno que puede actuar como monohaptoligando o hexaptoligando, donando un único electrón o seis electrones respectivamente.<sup>1</sup>



Con respecto al centro metálico, existen compuestos organometálicos de todos los elementos de la tabla periódica que poseen una menor electronegatividad que el carbono, como ya he mencionado anteriormente, pero los más destacados son los de los metales de transición<sup>2</sup>.

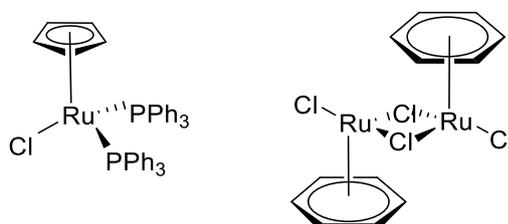
En particular, en el presente trabajo nos vamos a centrar en los compuestos organometálicos que presentan como centro metálico al rutenio, en concreto al rutenio en estado de oxidación +2.

<sup>1</sup> D. Astruc, *Química Organometálica*, Barcelona, Reverté, **2003**, Cap.11

<sup>2</sup> D. Astruc, *Química Organometálica*, Barcelona, Reverté, **2003**, Introducción.

La mayoría de los compuestos organometálicos de rutenio presentan una estructura del tipo semi-sandwich<sup>3 4</sup>, muy típica de las especies organometálicas. En dichos complejos hay presentes ligandos de tipo areno ( $C_6R_6$ ) y ciclopentadienilo ( $C_5R_5$ )<sup>5</sup> capaces de estabilizar al centro metálico.

En muchos compuestos de estructura semi-sandwich el metal se encuentra en un entorno *pseudooctaédrico*, en el que el anillo se coordina de forma penta- o hexahapto al metal, ocupando tres posiciones faciales limitando, de este modo, el número de isómeros; y otros tres ligando ocupan las restantes posiciones. Sin embargo, por simplicidad, se suele considerar que dichos ligandos ocupan una única posición de coordinación dirigida hacia el centroide del anillo, tal y como se puede ver en los siguientes ejemplos.



### 1.1.1 compuestos ciclometalados

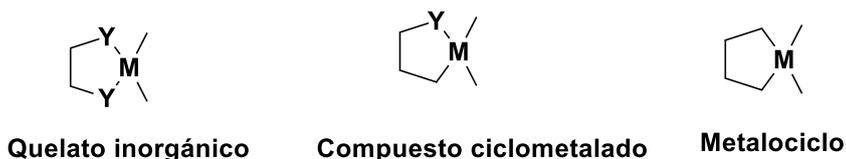
Un compuesto ciclometalado es un compuesto organometálico que presenta un anillo quelato que contiene dos enlaces contiguos, uno de ellos entre el centro metálico y un átomo de carbono del ligando orgánico (enlace  $\sigma$ ) y el otro, covalente dativo, entre dicho centro metálico y un heteroátomo del ligando.

Los compuestos ciclometalados sólo presentan un enlace metal-carbono a diferencia de los metalociclos, que presentan más de un enlace M-C; la presencia de este enlace M-C permite diferenciarlos de los quelatos inorgánicos, en los cuales la unión metal-ligando se forma a través de dos o más heteroátomos.

<sup>3</sup> J. Stone, D. Jago, A. Sobolev, M. Spackman, G. Koutsantnis, *Australian Journal of Chemistry*, **2018**, 71(4), 289-294.

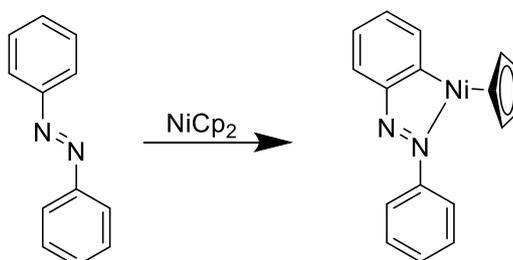
<sup>4</sup> J. Devagi, F. Dallewer, P. Kalaivani, R. Prabhakaran, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 854, 1-14.

<sup>5</sup> S. Gueckel, Josef B. G. Gluyas, S. El-Tarhuni, Alexandre N. Sobolev, M. W. Whiteley, Jean-Francois, Halet, C. Lapinte, M. Kaupp, Paul J. Low, *Organometallics*, **2018**, 37 (9), 1432-1445

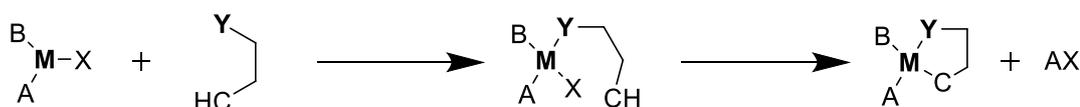


**M = metal de transición, Y = Átomo dador**

El primer compuesto ciclometalado conocido fue obtenido por Kleinman y Dubeck a partir de azobenceno y niqueloceno en 1963<sup>6</sup>



La vía más común para la preparación de estas especies es la reacción de ciclometalación, que transcurre en dos pasos bien diferenciados<sup>7</sup> como podemos ver en el siguiente esquema; en primer lugar, se produce la interacción del átomo dador y el metal dando lugar a un compuesto de coordinación, y a continuación, se produce el ataque del metal a un enlace C-H, formándose así el enlace M-carbono, y la consiguiente pérdida del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente adecuado.



**M = Metal de transición, Y = Atomo donador**

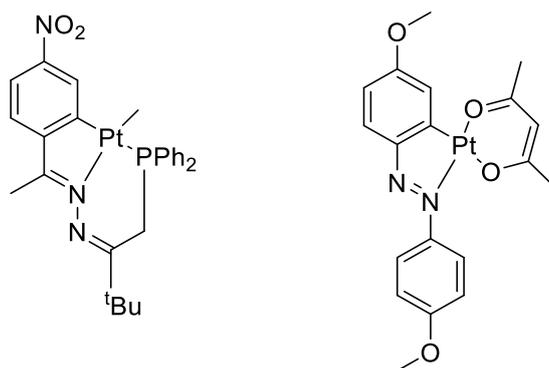
La reacción de ciclometalación más habitual es la orto-metalación<sup>8,9</sup> en la que el metal se encontraba unido al ligando orgánico a través de la posición *orto* de un anillo aromático sustituido.

<sup>6</sup> J. P. Kleinman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 86, 1544

<sup>7</sup> J. Dehand, M. Pfeffer; *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 327.

<sup>8</sup> S. Kaucherla, M. Lorentzen, V. Snieckus, K. B. Joergenseu, *Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 83, 3590-3598.

<sup>9</sup> K. Raza, K. Mitra, A. Shettar, U. Basu, P. Kondaiah, A. R. Chakravarty, *Dalt. Trans.*, **2016**, 45(33), 13234-13243.



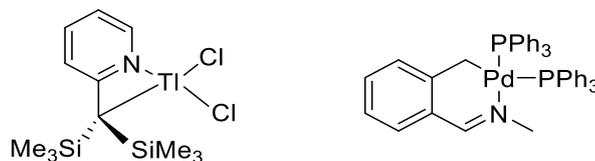
Pero en la actualidad, sabemos que esta también puede producirse sobre carbonos no aromáticos; por este motivo se sustituyó el término *orto*-metalación por el de ciclometalación<sup>10</sup>.

El presente trabajo de fin de grado se ha centrado en el estudio de la síntesis y caracterización de compuestos organometálicos, en concreto compuestos ciclometalados derivados de ligandos bases de Schiff con rutenio, obtenidos mediante una reacción de ciclometalación.

## 1.2- Factores que afectan a la ciclometalación

### 1.2.1- Átomo central: el metal

Principalmente suelen ser los metales de transición de los grupos 6,7,8,9 y 10 cuyas configuraciones más abundantes son la  $d^6$  y  $d^8$ <sup>11 12</sup>. los que dan lugar a la formación de este tipo de especies.



Pero también se conocen compuestos ciclometalados de otros elementos de transición<sup>13 14</sup>, y también existen compuestos ciclometalados de elementos de los grupos principales<sup>15</sup>.

<sup>10</sup> S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215

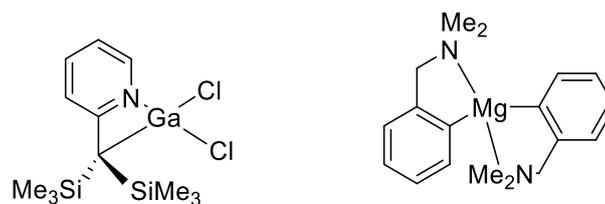
<sup>11</sup> Elumarai Kumaran, Weng Kee Leong, *Organometallics*, **2012**, 31(13), 4849-4853.

<sup>12</sup> A. Fizia, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schattebrug, W.R. Thiel, *Chemistry-A European Journal*, **2017**, 23 (58), 14563-14575.

<sup>13</sup> M. Galajov, A. Galindo, C. García, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Parra, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8399-8406.

<sup>14</sup> J. wessing, Ch. Goebel, B. Weber, Ch. Gemel, R. A. Fischer, *Inorganica Chemistry*, **2017**, 56(6), 3517-3525.

<sup>15</sup> M. Rauch, G. Parkin, *Journal of the American Chem. Society*, **2017**, 139(50), 18162-18165.



Como hemos comentado anteriormente, en el presente trabajo se han preparado especies ciclometaladas que contienen rutenio como átomo metálico, por lo que nos vamos a centrar en él.

El rutenio es un metal situado en el grupo 8 de la tabla periódica y perteneciente a la segunda serie de transición, su número atómico es el 44.

Una de las principales características de este metal es que presenta una gran variedad de estados de oxidación, once en total, desde el -2 al +8<sup>16</sup> <sup>17</sup>. Los estados de oxidación más frecuentes son; 0, +2, +3 y +4, pero los compuestos más abundantes son principalmente los de Ru(II) y Ru(III).

En el presente trabajo nos hemos centrado en el estudio de compuestos ciclometalados de rutenio cuyo estado de oxidación es +2.

Las especies de rutenio muestran una preferencia por la geometría octaédrica<sup>18</sup> y pseudotetraédrica<sup>19</sup> <sup>20</sup>, predominando esta última

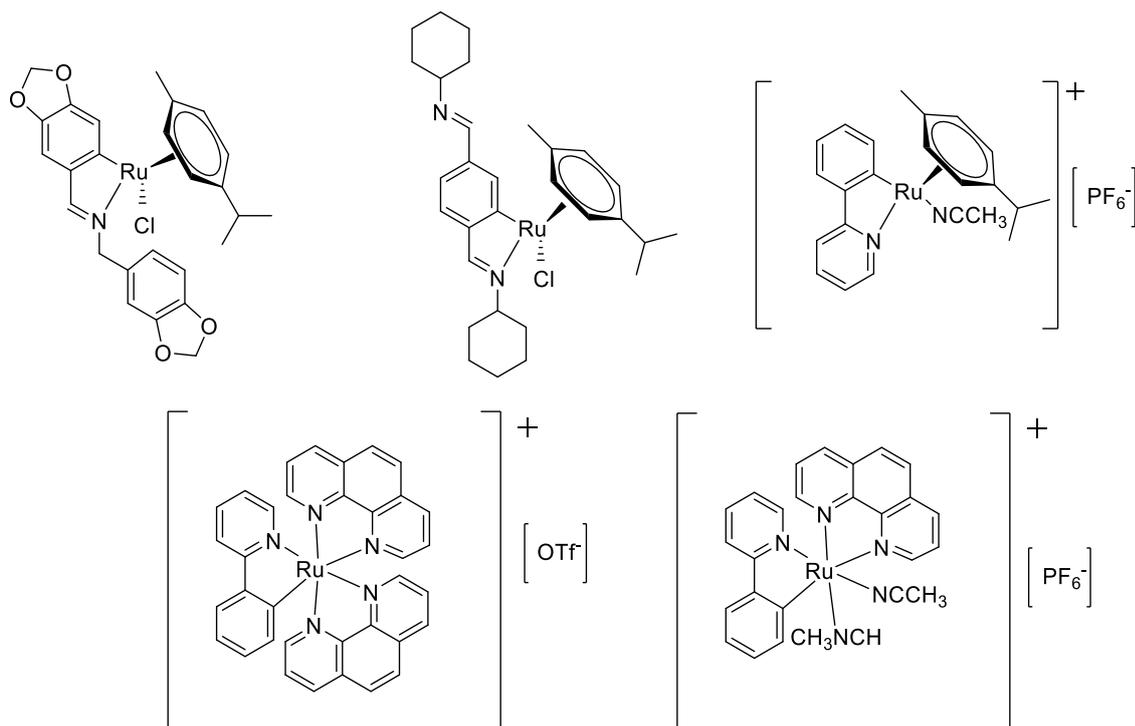
<sup>16</sup> B.M Trost, F.D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem Rev.*, **2001**, 101(7), 2067-2096.

<sup>17</sup> T.Naota, H. Takaya, S. Murahashi., *Chem Rev.*, **1998**, 98, 2599

<sup>18</sup> T. C. Motley, L. Troian-Gautier, M. K. Bernneman, G.J. Meyer, *Inorganic chemistry*, **2017**, 56 (21), 13579-13592.

<sup>19</sup> T. Zhou, L. Li, B. Li, H.Song, B. Wang, *Organometallics*, **2018**, 37(3), 467-481.

<sup>20</sup> Chin Wai-Hong, Cheng Wai-Man, Chong Man-Chun, S. Nerman H-Y, W. Ian D., L. Wa-Hung, *Organometallics*, **2018**, 37, 1034-1039.

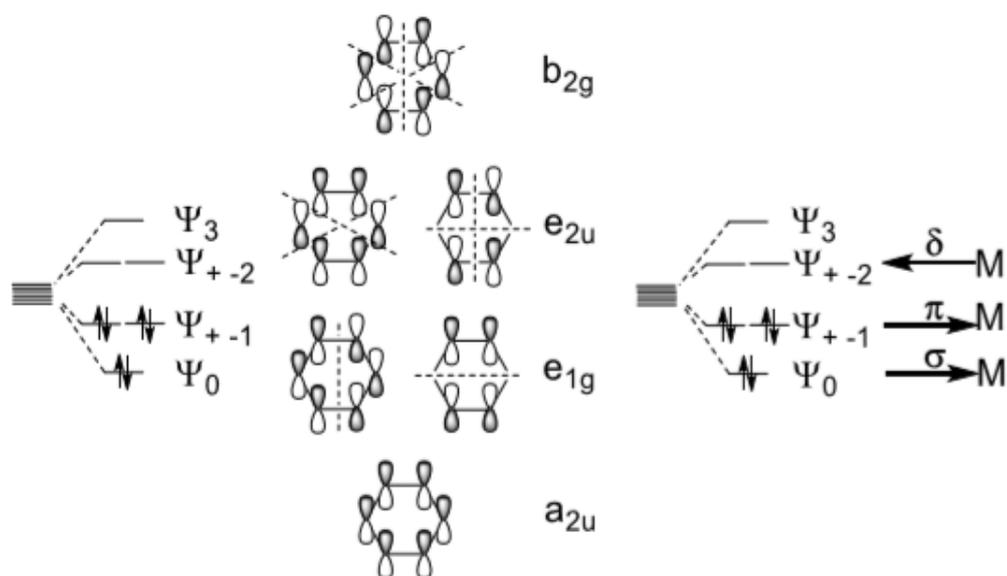


Los compuestos objeto de estudio del presente trabajo son de geometría pseudotetraédrica. La estructura es de tipo semi-sándwich con un ligandos *p*-cimeno (tipo areno): el *p*-cimeno es un ligando aromático que actúa como hexaptoligando y se considera donador de 6 electrones al metal. Una vez coordinado, el ligando mantiene la planaridad del anillo fenílico.<sup>21</sup>

El enlace con el *p*-cimeno en este caso tiene tres componentes y puede explicarse de la siguiente manera con el siguiente esquema:

- Donación  $\sigma$  del ligando hacia un orbital u combinación de orbitales, de simetría adecuada del metal.
- Donación  $\pi$  del ligando al metal
- Retrodonación  $\delta$  del metal hacia orbitales vacantes de los ligandos.

<sup>21</sup> Crabtree, Robert H. Fajarnés, Eduardo Peris. (1997), *Química organometálica de los metales de transición*, Castellón de la Plana, Universitat Jaume I.



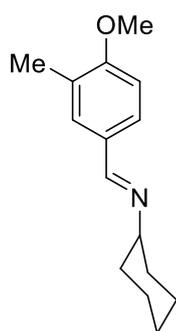
Al enlazarse el metal al ligando *p*-cimeno este pierde la aromaticidad, ya que cede densidad electrónica al centro metálico, y por otro lado, podemos observar que recibe densidad electrónica del metal, la cual va a un orbital antienlazante del ligando.

En cuanto al enlace que establece el metal con el anillo fenólico del ligando ciclometalado, puede considerarse que este es fundamentalmente un enlace  $\sigma$ , aunque probablemente exista una cierta interacción  $\pi$  con dicho anillo.

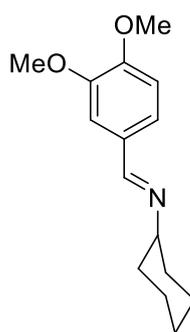
### 1.2.2-Ligando Orgánico

Los ligandos orgánicos que se pueden coordinar al rutenio para formar compuestos ciclometalados son muchos y muy variados, pero nos vamos a centrar en los ligandos tipo bases de Schiff, que fueron los empleados en este trabajo.

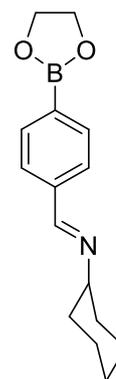
Las bases de Schiff que se han utilizado son las representadas a continuación, y se obtienen mediante condensación entre la ciclohexilamina y los siguientes aldehídos; 3,4-dimetoxibenzaldehído, 4-metoxi-3-metilbenzaldehído y ácido 4-(1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzaldehído.



Ligando a

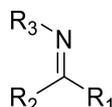


Ligando b

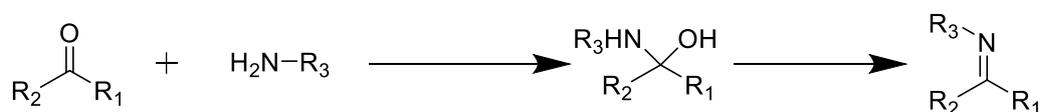


Ligando c

Esta clase de compuestos fueron descubiertos por Hugo Schiff en 1864, y debido a su versatilidad y su sencilla preparación y altos rendimientos en su síntesis, el estudio de su química es de gran interés. Su estructura general es la siguiente;



Estas bases se originan por la condensación de un grupo carbonilo de un aldehído o una cetona con una amina primaria, en donde los reactivos deben estar en cantidades estequiométricas<sup>2223</sup>. Cabe comentar que las bases de Schiff formadas con amoníaco son muy inestables, ya que se hidrolizan con mucha facilidad. Por otro lado, cuando los sustituyentes R son aromáticos, las iminas formadas son más estables que cuando son sustituyentes alifáticos.



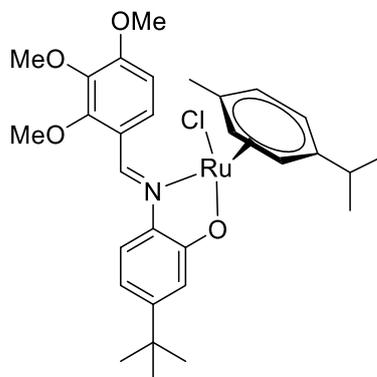
El agua formada en esta reacción es un subproducto, al eliminarla del medio el equilibrio se desplaza a favor de la formación de producto final (base de Schiff).

Este tipo de reacciones de condensación pueden ser catalizadas en medio ligeramente ácido aunque, generalmente, esta reacción está tan favorecida que no necesita catálisis ácida.

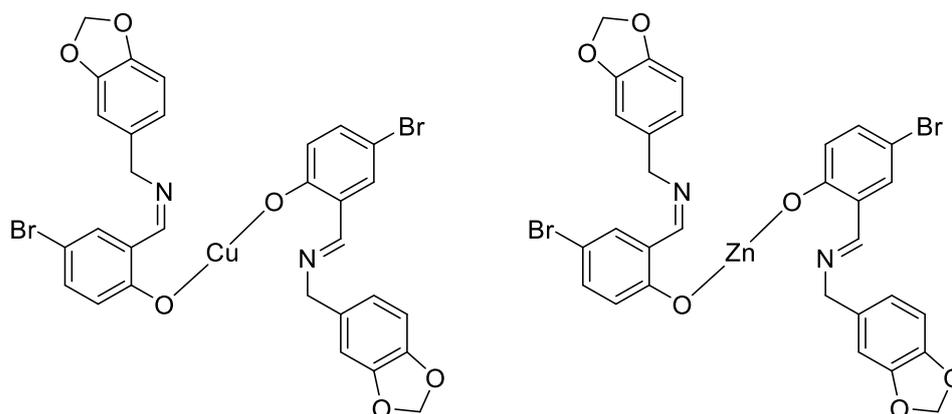
<sup>22</sup> J. Valentová, S. Verényi, P. Herich, P. Barau, A. Bilková, J. Kozisek, L. Habalo, *Inorganica Chem. Acta*, **2018**, 480, 16-26.

<sup>23</sup> R.W.Dapson, *Biotechnic and Histochemistry*, **2016**, 91(8), 522-531.

Se pueden obtener bases de Schiff muy diversas en función de los sustituyentes que presenten tanto la amina como los compuestos carbonílicos de partida. Cuando las bases de Schiff presentan uno o dos átomos donadores cerca del grupo azometino (C=N) se pueden comportar como ligandos quelatantes.



Las bases de Schiff forman complejos estables con la mayoría de los metales de transición<sup>24</sup> y pueden presentar diferentes funcionalidades.



Por ejemplo, se conocen actividades antibacterianas de las bases de Schiff contra importantes bacterias como *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Aspergillus Niger*<sup>25</sup>

También se conocen compuestos derivados de bases de Schiff con propiedades y antifúngicas<sup>26</sup> entre otras muchas.

<sup>24</sup> J. Devis, M. Yadar, An. Kumar, As. Kumar, *Chemical Papers*, **2018**, 13, 1336-9075.

<sup>25</sup> N. Riyar, R. Sharma, S. Srivastava V. K. Srivastava, *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, **2016**, 5, 59-64.

<sup>26</sup> Promada Kumar Das, R. Sahu, B. Garnaik, *Journal of Applied Chemistry*, **2016**, 9, 24-30.

## Naturaleza del átomo donador

La presencia de un átomo donador en el ligando orgánico influye tanto en la estabilidad del compuesto formado como en su reacción de formación.

Hay compuestos ciclometalados con grupos donadores como el fósforo<sup>27</sup>, oxígeno<sup>28</sup><sup>29</sup>, o incluso sistemas  $\pi$ <sup>30</sup> <sup>31</sup>, pero el grupo de compuestos más abundante son los que contienen N como átomo donador, como ocurre con las bases de Schiff del presente trabajo.

Los ligandos con este átomo donador presentan una gran facilidad para formar tanto compuestos de coordinación como ciclometalados: cabe destacar que el N es un heteroátomo muy básico (cabeza de grupo), al descender en un grupo disminuye la basicidad del heteroátomo, ya que el tamaño de los orbitales moleculares donde se encuentran los pares electrónicos se hace mayor, lo que provoca la disminución de la densidad electrónica del enlace y por lo tanto la estabilidad del complejo formado.

## Naturaleza del carbono metalado

En la reacción de ciclometalación influyen tanto factores electrónicos como estéricos que afectan al átomo de carbono a metalar.

Atendiendo a factores electrónicos, generalmente la reacción será más favorable en un carbono con hibridación  $sp^2$ ; presente en un anillo fenílico<sup>32</sup>, olefinas<sup>33</sup> u otros carbonos no aromáticos<sup>34</sup> <sup>35</sup>

Por norma general la facilidad de metalación transcurre de la siguiente manera:



<sup>27</sup> V. Adovasio, P. Diversi, G. Inghosso, A. Lucherini, F. Marchetti, M. Nardelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1992**, 23, 3385.

<sup>28</sup> J. Devis, M. Yadar, An. Kumar, As.Kumar, *Chemical Papers*, **2018**, 13, 1336-9075.

<sup>29</sup> R.Giri, J-Q Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14082

<sup>30</sup> K. Peveling, M.Schurmann, R.Ludwig, k. Jurkschat ; *Organometallics*, **2001**, 20, 4654

<sup>31</sup> J. Cámpora, J.A. López, P.Palma, P.del Rio, E. Carmona, P. Valerga, C.Graiff, A. Tiripicchio; *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4116

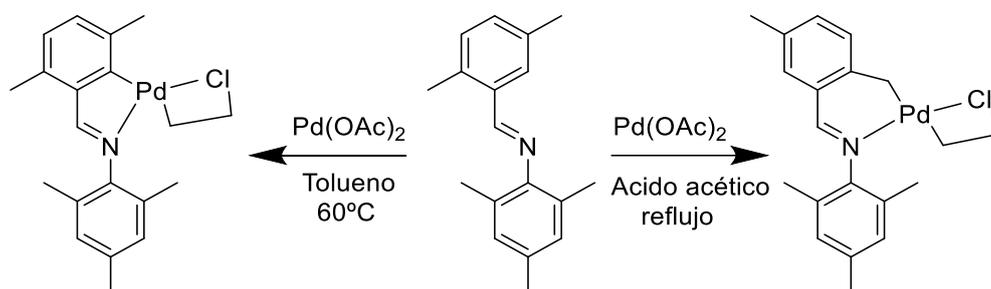
<sup>32</sup> Christopheer J. Sumby, Peeter J. Steel, *Organometallics*, **2003**, 22(12), 2358-2360.

<sup>33</sup> J. Chen, C. Shin, H. H-Y Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, **2012**, 31, 1817

<sup>34</sup> M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger, *J. Dupont; Polyhedron*, **2003**, 22, 1665

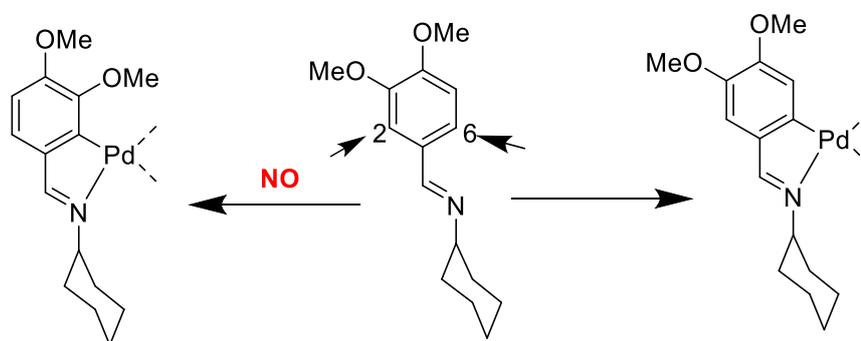
<sup>35</sup> T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170

Pero variando las condiciones de reacción se ha conseguido favorecer la metalación de un carbono con hibridación  $sp^3$  frente a un carbono  $sp^{2}$  <sup>36 37</sup>



### Factores estéricos que influyen en la ciclometalación

Respecto a los factores estéricos se observa que la metalación de un anillo bencilidénico disustituido por un grupo metoxilo en las posiciones 3 y 4 se produce exclusivamente en el carbono 6 y no en el 2<sup>38</sup> a pesar de que ambas posiciones son *orto* respecto al carbono unido al sustituyente que contiene al heteroátomo, posición 1. Esto es debido a la rotación de los grupos metilo en torno al enlace (C-O) que bloquea estéricamente la posición dos.



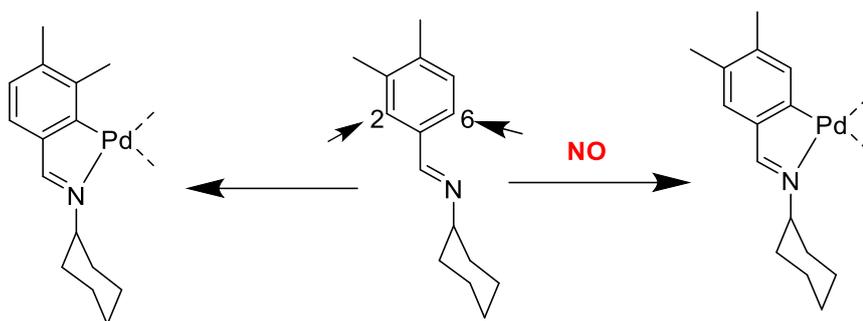
Buscando en la bibliografía ejemplos de metalaciones en un anillo bencilidénico pero disustituido en las posiciones 3,4 por un grupo metilo, se observa que la metalación se produce en el carbono 2; parece que el grupo metilo al ser menos voluminoso que el metoxilo no impide el ataque al carbono 2<sup>39</sup>

<sup>36</sup> D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Organometallics* **2010**, 29, 3303-3307.

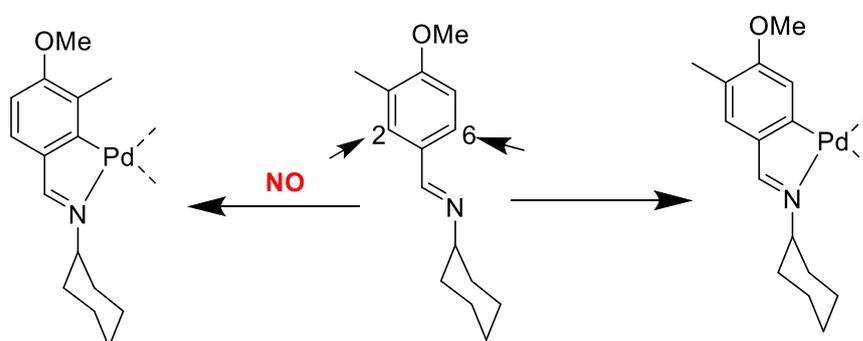
<sup>37</sup> D. J. Cárdenas, A. M. Echevarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882.

<sup>38</sup> J.M. Vila, A.Suárez, M.T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso ; *Polyhedron*, **1987**, 6, 1003.

<sup>39</sup> J.M. vila, M.T. Pereira, A. Suarez, E. Gayoso, M. Gayoso; *Synth. React, Inorg. Met-Org. Chem.*,**1986**, 16, 499

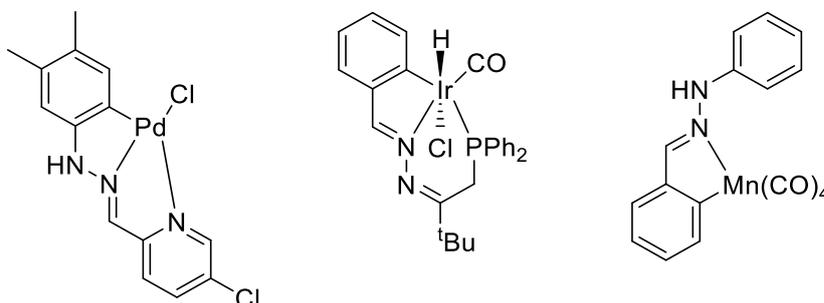


Pero en ocasiones, el resultado no se puede explicar solo atendiendo a factores estéricos, como pasa en el caso en el que el anillo bencilidénico está sustituido en la posición 4 por un grupo metoxi y en la 3 por un grupo metilo, la metalación ocurre en el carbono 6 y no en el 2, esto puede ser debido a efectos electrónicos<sup>40</sup>



### Tamaño del anillo ciclometalado

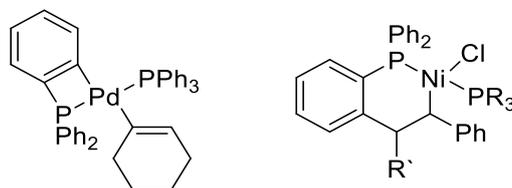
La formación de un anillo metalado de cinco miembros es mucho más favorable que la obtención de anillos de cualquier otro tamaño<sup>41</sup> ya que estos presentan una elevada estabilidad.



<sup>40</sup> A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J.M. Ortigueira, T. Pereira, J.J. Fernandez, J.M. Vila, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598,1

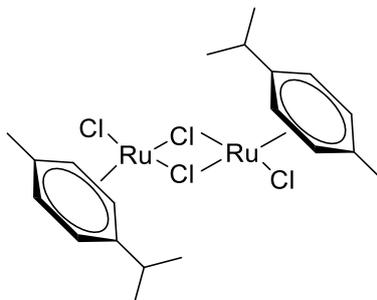
<sup>41</sup> A. Zucca, M. A. Cinelle, M.V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manssero, M. Sansoni, *Organometallics.*, **2000**, 19, 4295

Se ha encontrado en la bibliografía que también hay casos en los que la ciclometalación tiene lugar en sistemas de cuatro<sup>42</sup> y seis<sup>43</sup> miembros, pero preferentemente la ciclometalación conduce a anillos de cinco miembros.



### 1.3- Síntesis

Una de las especies de rutenio más ampliamente utilizados para preparar compuestos derivados del rutenio es el  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimeno})]_2$ , que es la sal metálica utilizada en la elaboración de los compuestos del presente trabajo.



En esta especie, el enlace entre el rutenio y el carbono del areno (*p*-cimeno) es prácticamente inerte, por lo tanto, este suele permanecer inalterado frente a las reacciones de sustitución de ligandos<sup>44</sup> que es el tipo de reacción más empleada para preparar los derivados de este compuesto.

La reacción con el nuevo ligando supone la ruptura del enlace cloro puente de compuesto de partida.

En cuanto a los compuestos ciclometalados, que son los que nos interesan, existen varias vías de obtención; intercambio iónico<sup>45</sup>, transmetalación, adición oxidante<sup>46</sup> entre otras, aunque la más empleada y la utilizada en el desarrollo de este trabajo es la **reacción de ciclometalación**; como ya he explicado al inicio.

<sup>42</sup> H. Rim Park, H. YunKyoung, *Molecular Crystal and liquid Crystal*, **2012**, 563, 246-256.

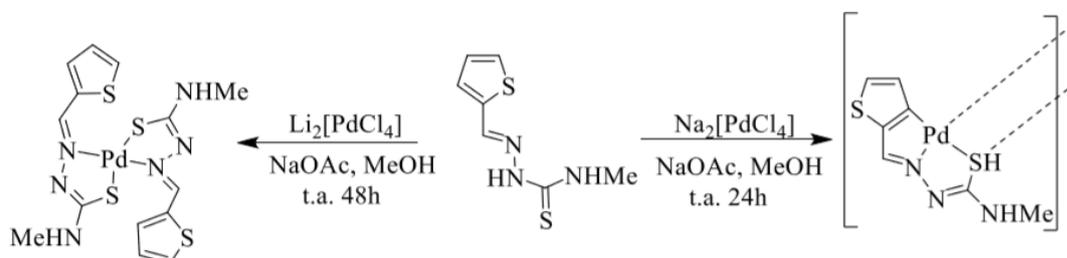
<sup>43</sup> S. Shrivants, M. Indulkha, Th. Ranjeesh, Dr J. Coudhury, *Chemistry European Journal*, **2017**, 53, 13051-13057.

<sup>44</sup> D. Astruc, *Química Organometálica*, Barcelona, Reverté, **2003**, Cap.5.

<sup>45</sup> M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Konten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11822.

<sup>46</sup> A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85

Para que la reacción de ciclometalación transcurra con éxito y obtener un buen rendimiento, hay que elegir de manera adecuada el agente metalante, ya que influye en la naturaleza del producto final, en función de este se podrían originar compuestos ciclometalado o compuestos de coordinación.<sup>47</sup>



También es importante tener en cuenta la naturaleza del disolvente; éste debe disolver de forma adecuada los reactivos empleados, pero también puede aumentar la electrofilia en la esfera de coordinación del metal promoviendo la creación de vacantes dentro de esta y facilitando así que se produzca la metalación.

Disolventes como el metanol o el diclorometano mejoran el desarrollo de este tipo de reacciones.

Por último, hay que tener en cuenta la temperatura y el tiempo de reacción, si la temperatura o el tiempo no son los adecuados pueden provocar que no se llegue a formar el compuesto ciclometalado y obtener así un compuesto de coordinación o por el contrario, puede provocar la reducción del metal por completo dificultando su síntesis.

## 1.4- Reactividad

Los diversos tipos de reacciones que pueden sufrir los compuestos ciclometalados pueden ser clasificadas dentro de estos tres apartados:

1. Reacciones que afectan al enlace Metal-carbono
2. Reacciones que afectan al enlace Metal-Heteroátomo (átomo donador)
3. Reacciones que afectan al enlace Metal-coligando de la esfera de coordinación del metal

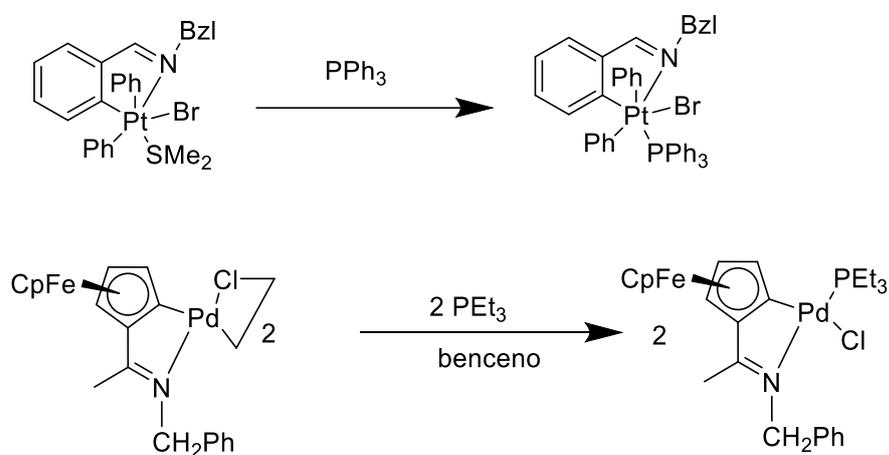
Nos vamos a centrar en las reacciones que afectan al enlace Metal-coligando de la esfera de coordinación, ya que en el presente Tfg se llevó una prueba de reactividad de este tipo en la que se intercambié un coligando cloro por una trifenilfosfina;

<sup>47</sup> R. M. Ceder, J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276(1), C31-C32.

## Reacciones que afectan al enlace Metal y otro coligando de la esfera de coordinación

Los compuestos ciclometalados pueden experimentar con relativa facilidad las reacciones de intercambio de sus coligandos.

Estas pueden ser de intercambio simple de un coligando de la esfera de coordinación por otro entrante <sup>48</sup>, o también, si los complejos ciclometalados presentan coligandos puente, muchos ligandos monodentados neutros producen la ruptura de estos enlaces puente dando lugar a complejos mononucleares.<sup>49</sup>

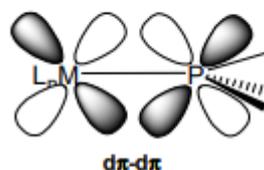
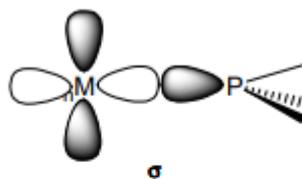


En nuestro caso en concreto, el ligando que se intercambia es un cloro por una **trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>)**.

La trifenilfosfina es un ligando  **$\pi$  aceptor y  $\sigma$  dador**, este tipo de ligandos estabilizan los estados de oxidación más bajos de los átomos del metal, ya que son capaces de aceptar la carga que le ceden éstos.

<sup>48</sup> Sh. A. Begum, Ar. H. Chowdhury, Sh. Ghosh, D. A. Tocher, E. Rosenberg, K. Hardcastle, Sh.E. Kabir, *Inorganic Chim. Acta*, **2018**, 478, 25-31.

<sup>49</sup> I. Marcos, V. Ojea, D. Vázquez-García, J.J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torre, J. Lado, J. M. Vila, *Dalton Transaction*, **2017**, 46, 16845-16860.



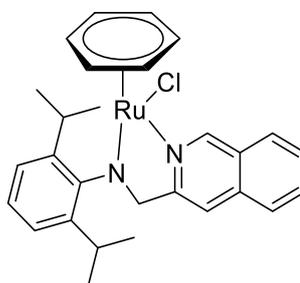
## 1.5- Aplicaciones de los compuestos ciclometalados

El interés por el estudio de los compuestos de rutenio ha aumentado en los últimos años; a parte de la facilidad de síntesis y la estabilidad que estos compuestos presentan, se han descubierto aplicaciones para ellos en el campo de la medicina, síntesis orgánica y catálisis, entre otras.

Algunos compuestos de rutenio presentan propiedades como agentes contra el cáncer.

Tras la realización de estudios de toxicidad *in vitro* se demostró que los organometales de rutenio eran mucho menos tóxicos que otros compuestos anticancerígenos<sup>50</sup> El primer investigador en emplearlos de este modo fue Tocher<sup>51</sup>.

Hoy en día se han diseñado compuestos semi-sándwich de rutenio (II) e imino-piridilo que presentan una citotoxicidad selectiva para células cancerígenas<sup>52</sup>

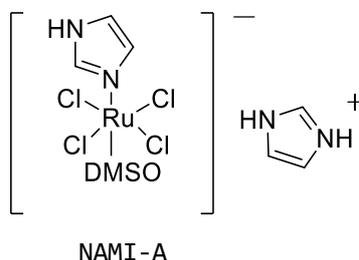


<sup>50</sup> G. Gasser, I.Ott, N. Metzlez-Nolte, *Med. Chem.*, **2011**, 54, 3.

<sup>51</sup> L. D.Dale, J. H.Tocher, T.M. Dyson, D.I.Edwards, D.A. Tocher, *Anti-Cancer Drug Des.*, **1992**, 7, 3.

<sup>52</sup> M. Tian, J. Li, Sh. Zhang, L. Guo, X. He. Zhang, Z. Lui; *Chemical Communications*, **2017**, 53, 12810-12813.

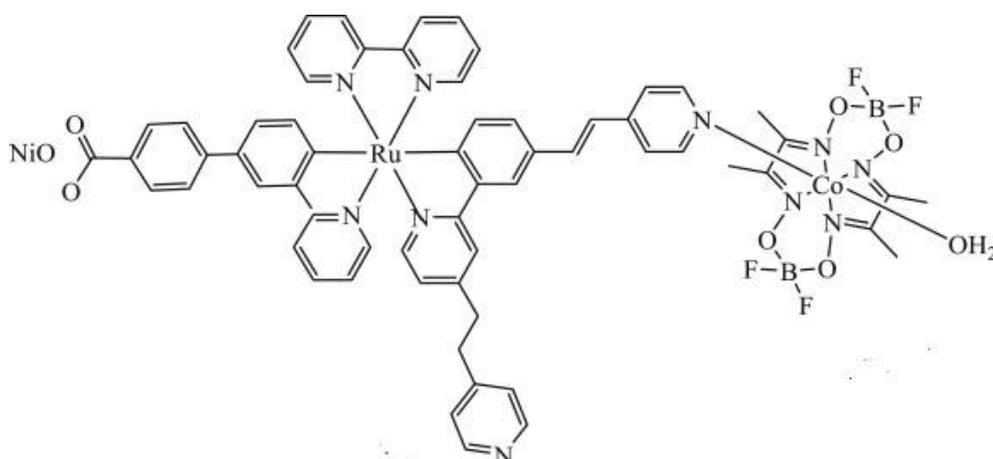
Dos compuestos muy importantes ya que se encuentran en fases avanzadas de estudio clínico son el NAMI-A y el Kp1019. El primero de ellos da una muy buena sensibilidad frente a tumores metastásicos.<sup>53</sup>



Aunque la mayoría de compuestos de rutenio con estas propiedades son de Ru (II), se han sintetizado algunos compuestos de rutenio (III) con propiedades anti carcinogénicas<sup>54</sup>.

El mecanismo empleado por estos compuestos aún nos está demasiado claro, algunos estudios desvelan que no tiene diana principal al ADN y se unen fuertemente a proteínas<sup>55</sup>.

Otra aplicación de los compuestos de rutenio encontrada en la bibliografía es que en la actualidad se ha creado un fotocátodo de NiO basado en un fotosensibilizador de un compuesto ciclometalado bifuncional de rutenio, unido a un componente de cobaloxima como catalizador, creado para la reducción del agua con luz visible para producir hidrógeno<sup>56</sup>.



Una importante aplicación para los compuestos ciclometalados de rutenio, es su uso como precursores de compuestos orgánicos en diferentes reacciones, esto es debido a que

<sup>53</sup> Chr. Gaiddon, M. Pfeffer, *European Journal of inorganic Chemistri*, **2017**, 2017, 1639-1654.

<sup>54</sup> R. Kumar, A. Yadar, A. Ratnam, S.Kumar, M.Bala, D. Sur, Sh.Narang, U.P. Singh; *European Journal of inorganic Chemistri*, **2017**, 5334-5343.

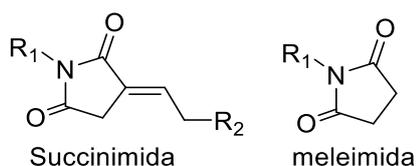
<sup>55</sup> M. Ravera, S. Baracco, C. Cassino, D. Colangelo, G. Bagni, G. Sava, D Osello, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 984

<sup>56</sup> I. O mae, *Journal of Organimetalic Chemisty*, **2017**, 841, 12-30.

el enlace M-C es bastante reactivo y puede experimentar procesos de inserción de diferentes moléculas<sup>57</sup>.

Otro uso muy generalizado de los complejos de rutenio es su uso como catalizadores altamente efectivos para un gran número de reacciones orgánicas, algunos ejemplos encontrados son:

La preparación de compuestos de succinimida por reacción de acoplamiento de derivados de maleimida con olefinas de fórmula  $\text{CH}_2\text{:CHR}^2$  ( $\text{R}^2$  = grupo orgánico) en presencia de compuestos de rutenio como catalizador.<sup>58</sup>



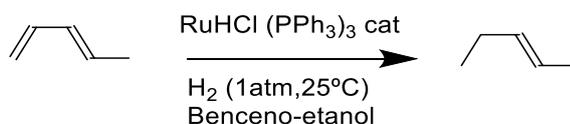
$\text{R}_1$  = grupo orgánico de  $\text{C}_{1-24}$

$\text{R}_2$  = ácido carboxílico  $\text{C}_{1-13}$

Los dímeros de acrilonitrilo, empleados en la síntesis de nylon 66, se preparan mediante el tratamiento de  $\text{H}_2\text{C:CHCN}$  en presencia de un complejo de rutenio como el Ru-cicloocta-1,5-dieno-benceno como catalizador en un sistema libre de disolvente<sup>59</sup>.

Pero el uso más extendido de los compuestos de rutenio como catalizadores, es su uso para catalizar la hidrogenación de diferentes substratos como alquenos<sup>60</sup>, la hidrogenación de cetonas<sup>61</sup>, u olefinas funcionalizadas.

Aunque son mucho más eficaces catalizando la hidrogenación quimioselectiva de poliolefinas, (se usa  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  como catalizador<sup>62</sup>).



<sup>57</sup> A.D. Ryabov; *Synthesis*, **1985**, 3, 233

<sup>58</sup> M. Miura, T. Sato, T. Morita, M. Akita; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **2017**, JP 2017210466

<sup>59</sup> S. Komiya, A. Fukuoka, M. Hirano; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1997**, JP 09286769

<sup>60</sup> M.Viji, N. Tyagi, N. Naithani, D. Ramaiah; *New Journal of chemistry*, **2017**, 41, 12736-12745.

<sup>61</sup> Hirohito Oooka, Tsu. Inoue; *PCT. Int. Appl.*, **2006**, WO 2006090979.

<sup>62</sup> T.Naota, H.Takaya, S Murahashi., *Chem Rev.*, **1998**, 98, 2599

## **ANTECEDENTES**



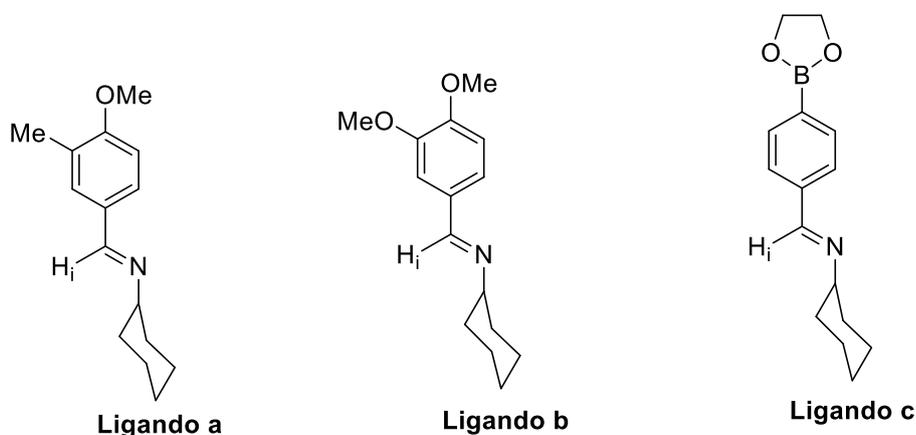
## 2. Antecedentes y objetivos

El grupo en el cual se desarrolló este trabajo se dedica, desde sus comienzos, al estudio de la síntesis, caracterización estructural y reactividad, de una amplia variedad de compuestos organometálicos, fundamentalmente de Pd(II), Pt(II) y Ru(II), derivados de ligandos orgánicos como bases de Schiff, hidrazonas o tiosemicarbazonas.

Por otro lado, en los últimos años se ha estudiado ampliamente la potencial utilidad de complejos organometálicos de Ru(II) como posibles agentes antitumorales que pudieran sustituir al casi ubicuo *cis*-platino, minorando sus efectos secundarios.

Atendiendo a estos antecedentes, se consideró que la síntesis de compuestos de Ru(II) de estructura similar a los que han mostrado actividad farmacológica, pero introduciendo un ligando ciclometalado en su composición podría suponer un buen objetivo para realizar un trabajo de fin de grado.

Atendiendo a estos antecedentes se plantearon como objetivos para el presente trabajo el estudio de la síntesis y caracterización estructural de compuestos ciclometalados de rutenio(II), derivados de las siguientes bases de Schiff:



Al mismo tiempo con este trabajo se pretende que el estudiante repase y afiance muchas de las competencias adquiridas durante el Grado en Química, poniendo especial interés en las competencias relacionadas con el trabajo experimental en un laboratorio de síntesis organometálica y técnicas de caracterización estructural, con la iniciativa personal, capacidad de observación y pensamiento crítico. Todas ellas competencias fundamentales que permitirán al alumno integrarse con garantías en su futura vida profesional.



## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**



## 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1- Disolventes y reactivos

#### 3.1.1- Disolventes

Se han empleado los disolventes listados a continuación, purificados en su caso tal y como se indica.

- Coloroformo (Panreac, 99,9%)
- Metanol (Scharlau, 99%)\*
- Diclorometano (Panreac, 99,5%)\*\*
- Tolueno (Scharlau, 99%)
- Cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3\text{-d}$  (SDS, 99,8%\*\*\*)
- Dimetilsulfóxido deuterado  $\text{DMSO-d}^6$  (SDS, 99,8%\*\*\*)

\*Se empleó previa deshidratación por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmósfera de argón.

\*\* Se empleó previa deshidratación sobre hilo de sodio bajo atmósfera de argón.

\*\*\* Para la realización de los espectros de los compuestos se emplearon los disolventes deuterados indicados.

#### 3.1.2- Reactivos

##### - Aldehidos

- 3,4-dimetoxi-benzaldehido (Aldrich 99%)
- 4-metoxi-3-metilbenzaldehido (Aldrich 99%)
- Acido 4-formilfenilborónico (Aldrich 99%)

#### - Aminas

- Ciclohexilamina (Fluka, 99,5%)

#### - Sales inorgánicas

- Acetato sódico (Fluka, 99,5%)
- Tetraclorobis (*p*-cimeno) dirutenio (II) (Johnson Mathey 40% Ru)

#### - Otros reactivos empleados

- Etilenglicol (Panreac, 99%)
- Trifluorometanosulfonato de plata (Aldrich, 99%)
- Trifenilfosfina (Fluka, 97%)

### 3.2- Montajes

Para la obtención de los ligandos utilizados en la realización de este trabajo, preparados por condensación entre el aldehído correspondiente y ciclohexilamina, se ha utilizado un Dean-Stark modificado.

**DEAN-STARK;** Es una pieza de vidrio utilizada en química sintética para recolectar o eliminar (en nuestro caso eliminar) agua del medio de reacción.

En la síntesis de los ligandos de este trabajo se usará un Dean-Stark modificado.



Imagen1: Dean-Stark modificado



Imagen2: I Dean Stark normal.

### 3.3- Técnicas de caracterización

Para caracterizar los compuestos sintetizados se han empleado como técnicas la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ , espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo.

- **Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$**

Se ha utilizado un espectrofotómetro BUNKER AV-300F (300MHz para  $^1\text{H}$ , 75,5 MHz para  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  y 121.5 MHz para  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ ). En algún caso concreto se ha necesitado mayor resolución de espectros y se han empleado espectrofotómetros AV400 o AV500.

- **Espectrometría de masas**

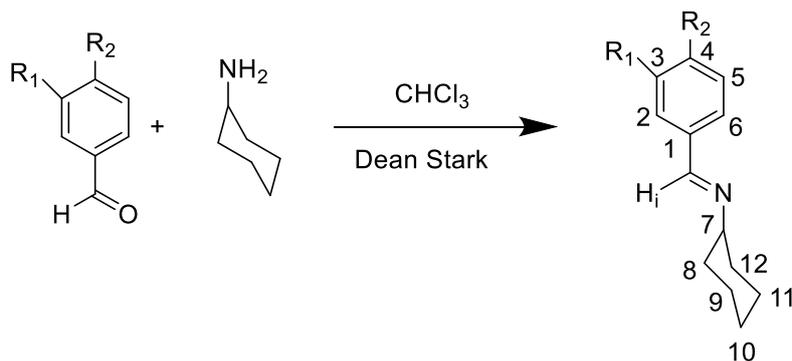
Los espectros ESI fueron realizados en un espectrómetro de masas ESI-Q-q\_TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Boisystems.

- **Espectroscopia infrarroja**

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 de los ligandos a-c



a:  $R_1 = \text{Me}_d$ ;  $R_2 = \text{OMe}$

b:  $R_1 = \text{OMe}_a$ ;  $R_2 = \text{OMe}_b$

c:  $R_1 = \text{H}$   $R_2 =$

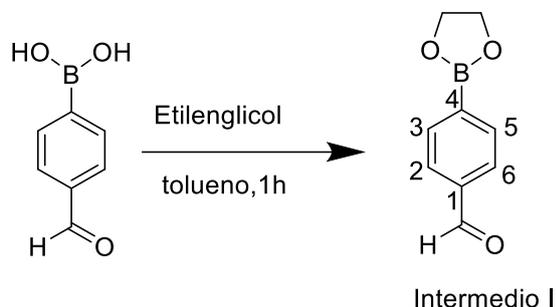
Para la síntesis de las bases de Schiff se introducen en un balón de 100 cm<sup>3</sup> las cantidades apropiadas de ciclohexilamina y el aldehído correspondiente (Tabla 1) junto con 20 ml de cloroformo. La mezcla de reacción se refluxe durante 24 horas con agitación magnética constante en un montaje Dean-Stark modificado.

Una vez pasado este tiempo se para el reflujo, se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y posteriormente se elimina el disolvente a presión reducida. En los tres casos se obtiene un aceite marrón que solidifica al enfriar.

En el caso del ligando **c**, antes de llevar a cabo la condensación del ácido 4-formilfenilborónico con la ciclohexilamina, se realiza una protección previa del grupo borónico (Intermedio I): para ello se pesa 0,500 g (3,330 mmol) del ácido 4-formilfenilborónico y se añaden a un balón de 250 cm<sup>3</sup> junto con 0,228 mL de etilenglicol (4,26 mmol) y 20 ml de tolueno. La suspensión blanca resultante se deja refluir durante 20 horas. Finalizado este tiempo, la disolución incolora obtenida se lleva a sequedad y se obtiene un sólido blanco, con un rendimiento del 85%, cuya caracterización se indica a continuación.

**RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm):** 10.05 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 7.98 (d, 2H, H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub>H<sub>2</sub></sub>=<sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub></sub>= 8.1 Hz), 7.87 (d, 2H, H<sub>2</sub>/H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub></sub>=<sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>= 8.1 Hz), 4.41 (s, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-).

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=O) 1698 m



**Tabla 1. Cantidades de reactivos empleados en la síntesis de los ligandos a-c.**

	<b>Ciclohexilamina (ml)</b>	<b>Ciclohexilamina (mmol)</b>	<b>Aldehído (g)</b>	<b>Aldehído (mmol)</b>
<b>Ligando a</b>	0,690	6,039	1,00	6,660
<b>Ligando b</b>	0,760	6,652	0,970	5,840
<b>Ligando c</b>	0,160	1,400	0,252	1,432

**Ligando a:**

**Producto:** Sólido de color marrón.

**Rendimiento:** 85%

**RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm):** 8.21 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 7.61 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.45 (dd, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)= 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) = 1.6 Hz), 6.81 (d, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)= 8.4 Hz), 3.83 (s, 3H, OMe), 3.14 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 2.26 (s, 3H, Me<sub>d</sub>), 1.80-1.20 (m, 10H, ciclohexil).

**RMN <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} (δ, ppm):** 160,0 (C<sub>4</sub>), 158.7 (C=N), 130,0 (C<sub>2</sub> o C<sub>6</sub>), 129.4 (C<sub>1</sub>), 128.2 (C<sub>2</sub> o C<sub>6</sub>), 127.3 (C<sub>3</sub>), 109.8 (C<sub>5</sub>), 70.4 (C<sub>7</sub>), 55.7 (OMe), 34.9, 26.0, 25.3 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>), 16.5 (Me)

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=N) 1641 m

**Masas (ESI positivo): m/z= 232.17 [L]<sup>+</sup>**

**Ligando b:**

---

**Producto:** Sólido de color marrón.

**Rendimiento:** 90%

**RMN <sup>1</sup>H (δ,ppm):**8.19 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 7.42 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.13 (d, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)= 8.1 Hz), 6.84 (d, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)=8, 1Hz), 3.92 (s, 3H, OMe<sub>a</sub> o OMe<sub>b</sub>), 3.88 (s, 3H, OMe<sub>a</sub> o OMe<sub>b</sub>), 3.15 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 1.80-1.20 (m, 10H, ciclohexil).

**RMN <sup>13</sup>C (δ, ppm):**158.0 (C=N), 150.9 (C3 o C4), 149.2 (C3 o C4), 129.8 (C1) 122.7 (C2 o C6), 110.3 (C2 o C6), 108.8 (C5), 69.8 (C7), 55.9 (OMe<sub>a</sub> o OMe<sub>b</sub>), 55.8 (OMe<sub>a</sub> o OMe<sub>b</sub>), 36.6, 26.0, 25.6 (C8, C9, C10, C11, C12)

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=N) 1635 m

**Masas (ESI positivo): m/z= 247.15 [L]<sup>+</sup>**

**Ligando c:**

---

**Producto:** Sólido de color marrón.

**Rendimiento:** 88,6%

**RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm):**8.33 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 7.74 (m, 4H, H<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>,H<sub>5</sub>), 4.38 (s, 4H, H<sub>etilen</sub>), 3.02 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 1.80-1.20 (m, 10H, Ciclohexil)

**RMN <sup>13</sup>C (δ, ppm):**158.6 (C=N), 139.1 (C1), 134.9 (C3, C5), 127.3 (C2, C6), 70.1 (C7), 66.0 (Etilenglicol), 34.3, 25.6, 24.8 (C8, C9, C10, C11, C12).

**FT-IR ( cm<sup>-1</sup>):** ν(C=N) 1695 m

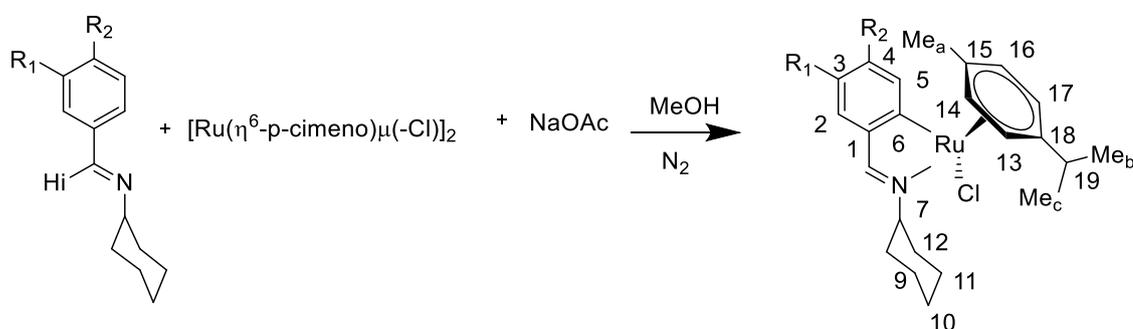
**Masas (ESI positivo):m/z= 232.15 [L]<sup>+</sup>**

### 3.4.2- Síntesis de los compuestos ciclometalados 1a-1c

La síntesis de los compuestos ciclometalados que se presentan a continuación se llevaron a cabo empleando técnicas Schlenck bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, detallamos el procedimiento.

En un tubo Schlenk de 100 cm<sup>3</sup> se añaden las cantidades necesarias del ligando base de Schiff correspondiente, acetato de sodio y la sal metálica tetraclorobis (*p*-cimeno) dirutenio (II), en 20 ml de metanol seco (Tabla 2). Se burbujea sobre la mezcla de reacción una corriente de N<sub>2</sub> durante unos 5 minutos y a continuación se pone a calentar con agitación constante en un baño de silicona a 34°C durante 24h.

Una vez pasado este tiempo se retira el tubo del baño, se deja enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite que se tritura con unos 5 mL éter, dando lugar a la obtención de un sólido que se separa por filtración a vacío.



**1a:** R1 = Me<sub>d</sub>; R2 = OMe

**1b:** R1 = OMe<sub>a</sub>; R2 = OMe<sub>b</sub>

**1c:** R1 y R2 = H

**Tabla 2. Cantidades de reactivos empleados en la síntesis de los compuestos ciclometalados 1a-1b.**

	<b>Ligando (mg)</b>	<b>Ligando (mmol)</b>	<b>AcONa (mg)</b>	<b>AcONa (mmol)</b>	<b>Tetraclorobis-(<i>p</i>-cimeno)dirutenio (II) (mg)</b>	<b>Tetraclorobis-(<i>p</i>-cimeno)dirutenio (II) (Mmol)</b>
<b>1a</b>	117,300	0,506	76,400	0,931	146,300	0,240
<b>1b</b>	81,000	0,327	53,000	0,646	103,400	0,170
<b>1c</b>	127,100	0,494	80,910	0,986	151,000	0,247

## Ciclometalado 1a

---

**Producto:** Sólido naranja.

**Rendimiento:** 47,6 %

**$^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,ppm):** 7.99 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 7.56 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.14 (s, 1H,  $\text{H}_2$ ), 5.79 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 5.70 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 5.12 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 4.81 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 4.01 (m, 1H,  $\text{H}_7$ ), 3.91 (s, 3H, MeO), 2.36 (m, 1H,  $\text{H}_{19}$ ), 2.07 (s, 3H, Me<sub>d</sub>), 2.03 (s, 3H, Me<sub>a</sub>), 2-1.2 (m, 10H, ciclohexil), 0.98 (d, 3H, Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>,  $^3\text{J}(\text{MeH}_{19}) = 6.8 \text{ Hz}$ ), 0.72 (d, 3H, Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>,  $^3\text{J}(\text{MeH}_{19}) = 6.8 \text{ Hz}$ ).

**$^{13}\text{C}$  RMN ( $\delta$ ,ppm):** 186.9 (C6), 167.6 (C=N), 157.9 (C4), 138.0 (C1), 130.2 (C2), 120.4 (C3), 119.1 (C5), 102.8 (C15), 100.9 (C18), 90.9 (C13,C14,C16 y C17), 89.7 (C13,C14,C16 y C17), 79.0 (C13,C14,C16 y C17), 79.3 (C13,C14,C16 y C17), 72.7 (C7), 55.2 (OMe), 34.8 y 33.6 (C8,C9,C10,C11,C12), 30.7 (Me<sub>d</sub>), 26.2, 25.8, 25.9 (C8,C9,C10,C11 y C12), 23.1 (C19), 21.1 (Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>), 18.7 (Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>), 15.7 (Me<sub>a</sub>).

**FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ )** =  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1528 m

**ESI-MS :( $m/z$ )**= 466.17 [ $\text{M}(-\text{Cl})$ ]<sup>+</sup>

## Ciclometalado 1b

---

**Producto:** Sólido amarillo.

**Rendimiento:** 25%

**$^1\text{H}$  RMN(ppm, DMSO- $d_6$ ):** 8.05 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 7.57 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.05 (s, 1H,  $\text{H}_2$ ), 5.82 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 6.2 \text{ Hz}$ ), 5.73 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 5.14 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 4.83 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{cym}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{\text{cym}}\text{H}_{\text{cym}}) = 5.8 \text{ Hz}$ ), 4.04 (m, 1H,  $\text{H}_7$ ), 3.98 (s, 3H, OMe<sub>a</sub>), 3.65 (s, 3H, OMe<sub>b</sub>), 1.95 (s, 3H, Me<sub>a</sub>), 0.99 (d, 3H, Me<sub>b</sub> o Me<sub>c</sub>,  $^3\text{J}(\text{MeH}_{19}) = 5.9 \text{ Hz}$ ), 0.75 (d, 3H, Me<sub>b</sub> o Me<sub>c</sub>,  $^3\text{J}(\text{MeH}_{19}) = 5.9 \text{ Hz}$ ).

**$^{13}\text{C}$  RMN ( $\delta$ ,ppm):** 181.3 (C6), 168.6 (C=N), 148.9 (C4), 144.6 (C1), 137.9 (C3), 126.2 (C2), 111.7 (C5), 102.5 (C15), 100.1 (C18), 91.2 (C13,C14,C16 y C17), 89.9 (C13,C14,C16 y C17), 79.9 (C13,C14,C16 y C17), 79.4 (C13,C14,C16 y C17), 72.1 (C7), 55.6 (OMe a y b), 34.6 y 33.2 (C8,C9,C10,C11,C12), 26.3, 25.4, 25.2 (C8,C9,C10,C11 y C12), 23.8 (C19), 22.7 (Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>), 20.8 (Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>), 18.6 (Me<sub>a</sub>).

**FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ )**=  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1538 m

**ESI-MS: (m/z)= 482.15 [M(-Cl)]<sup>+</sup>**

### **Ciclometalado 1c**

---

**Producto:** Sólido marrón.

**Rendimiento:** 90%

**<sup>1</sup>H RMN (δ, ppm):** 8.09 (d, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) = 7.5 Hz), 8.04 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 7.37 (dd, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 1.6 Hz), 7.10 (td, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>3</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>) = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) = 1.5 Hz), 6.95 (td, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) = 1.5 Hz), 5.62 (d, 1H, H<sub>cym</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>cym</sub>H<sub>cym</sub>) = 6.0 Hz), 5.58 (d, 1H, H<sub>cym</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>cym</sub>H<sub>cym</sub>) = 6.0 Hz), 4.9 (d, 1H, H<sub>cym</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>cym</sub>H<sub>cym</sub>) = 6.2 Hz), 4.07 (d, 1H, H<sub>cym</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>cym</sub>H<sub>cym</sub>) = 6.1 Hz), 4.05 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 1.06 (d, 3H, Me<sub>b</sub> o Me<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J(MeH<sub>19</sub>) = 6.9 Hz), 0.79 (d, 3H, Me<sub>b</sub> o Me<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J(MeH<sub>19</sub>) = 6.9 Hz).

**<sup>13</sup>C RMN (δ, ppm):** 187.3 (C<sub>6</sub>), 169.1 (C=N), 145.6 (C<sub>1</sub>), 138.8 (C<sub>4</sub>), 129.4 y 128.5 (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>), 122.1 (C<sub>2</sub>), 103.2 (C<sub>15</sub>), 101.6 (C<sub>18</sub>), 96.3 (C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>17</sub>), 91.5 (C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>17</sub>), 90.2 (C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>17</sub>), 80.7 (C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>17</sub>), 73.4 (C<sub>7</sub>), 35.2 y 33.7 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>), 26.2, 26.0, 24.7 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>), 23.14 (C<sub>19</sub>), 22.2 (Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>), 21.2 (Me<sub>c</sub> o Me<sub>b</sub>), 18.8 (Me<sub>a</sub>).

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>) = ν(C=N) 1543 m**

**ESI-MS:(m/z)= 422.14[M(-Cl)]<sup>+</sup>**

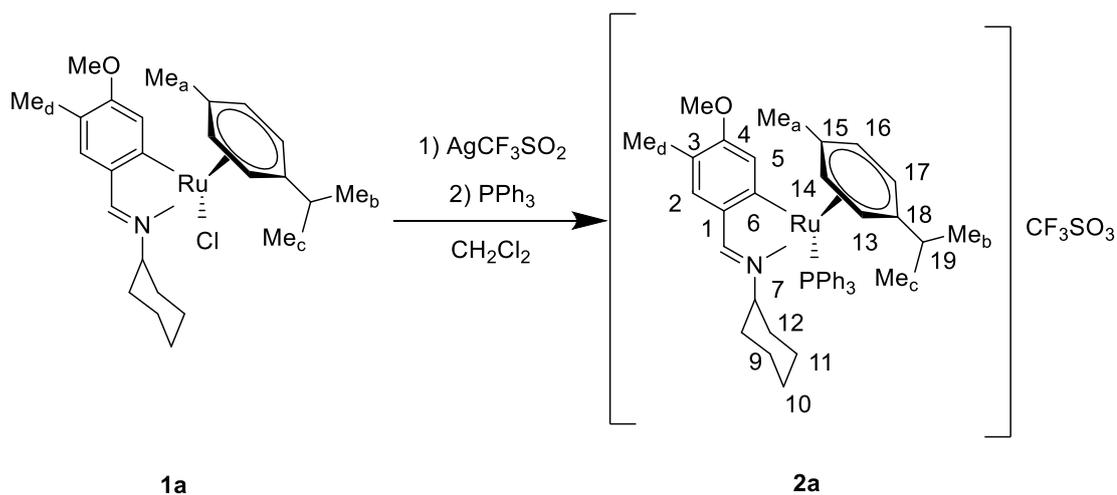
### **3.4.3- Prueba de reactividad del compuesto ciclometalado 1a**

La síntesis del compuesto ciclometalado **2a** que se presentan a continuación se llevó a cabo empleando técnicas Schlenck bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación detallamos el procedimiento.

En un balón Schlenck de 50 cm<sup>3</sup> se añaden 11.3 mg (0,022 mmol) del compuesto ciclometalado **1a**, junto con 26.0 mg (0,101 mmol) de triflato de plata y 20 mL de diclorometano seco. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente, aislada de la luz, durante 50 minutos. Al cabo de ese tiempo se observa la formación de cloruro de plata en el fondo del balón. La mezcla resultante se filtra con cánula bajo nitrógeno a otro balón

Schlenck, con el fin de separar el cloruro de plata formado, y a continuación se le añade a dicha disolución 5 mg (0,019 mmol) de trifenilfosina.

Tras 24 horas con agitación constante a temperatura ambiente, se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un residuo de color azul (compuesto **2a**), que no se purifica y se caracteriza directamente.



**Producto:** Aceite azul.

$^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\delta$ , ppm): 44,47

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## 4. DISCUSION DE RESULTADOS

### 4.1. Técnicas de caracterización

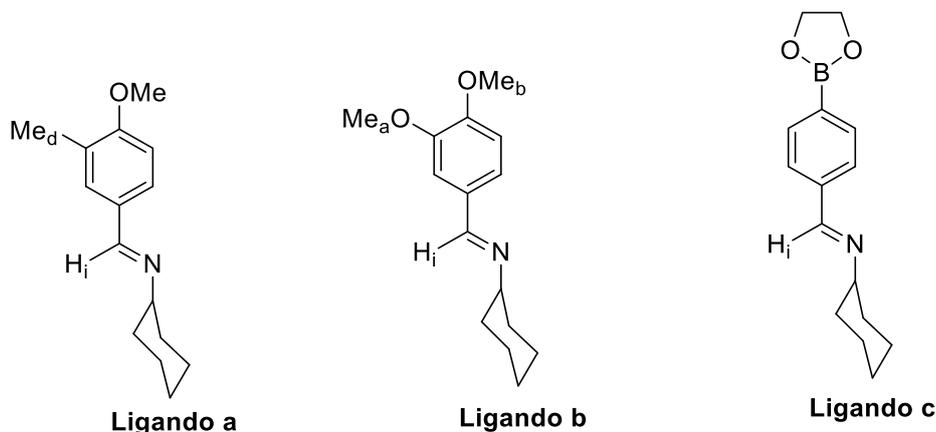
En este apartado se realizará la descripción de las técnicas empleadas para la caracterización de los ligandos base de Schiff y sus compuestos derivados de Ru(II) preparados en el presente trabajo.

#### 4.1.1. Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica clave de estudio para corroborar la estructura de las bases de Schiff y sus compuestos derivados, ya que nos permite obtener la siguiente información;

##### -Formación de las bases de Schiff

La formación del grupo imino de las bases de Schiff (**a**, **b** y **c**) se corrobora por la presencia en el espectro de una señal singlete entre 8-9 ppm que se asigna al protón imínico. El desplazamiento de esta señal a campo tan bajo, se debe a que dicho protón imínico se encuentra en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico.<sup>63</sup>



##### -Formación de los compuestos ciclometalados de Ru (II) derivados de las bases de Schiff

La coordinación de la base de Schiff a través del grupo imino al centro metálico, provocará un desplazamiento de la señal del protón imínico a campo más alto con respecto a su posición en el ligando libre, desplazamiento que variará en función del modo de coordinación del grupo imino con el átomo de rutenio: si dicho grupo se enlaza al metal través

<sup>63</sup> A. V. Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**,27,3007.

del nitrógeno (en concreto, a través de su par de electrones solitario), se observará un desplazamiento moderado entre 0.5-1.2 ppm (ii) . Pero si la unión se produce a través del doble enlace del grupo imino, el desplazamiento será a campo más alto entorno a unos 2 ppm (i).<sup>64</sup>



Por otro lado, al producirse la metalación se forma un nuevo enlace M-C con un carbono del anillo bencénico del ligando, por lo que, tanto el número como la multiplicidad de las señales correspondientes a los protones aromáticos de dicho anillo también se ven modificadas. Por otro lado, el Ru(II) dispone de muchos electrones en su capa de valencia, por lo que puede retrodonar carga  $\pi$  al anillo metalado, esto hace que dichas señales se desplacen a campo más alto en comparación con su posición en el ligando libre.

#### 4.1.2. Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ .

En el presente trabajo se ha hecho empleo de la espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  como apoyo para confirmar la formación del ligando y sus derivados ciclometalados de Ru(II).

La realización de experimentos DEPT-135, en los que se invierten las señales de carbonos secundarios ( $\text{CH}_2$ ), desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, y las señales de carbonos primarios y terciarios no sufren alteración alguna, nos ayuda a complementar la información obtenida con el espectro de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ .

Comparando los espectros de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de los ligandos libres y sus compuestos ciclometalados correspondientes, se observa la modificación de los valores de desplazamiento químico de los carbonos del ligando, ya que este aumenta su densidad electrónica al producirse la metalación.

En concreto, el carbono que sufre la metalación manifiesta un acusado desplazamiento hacia campo más bajo<sup>65</sup>. Este desplazamiento también lo sufren, aunque de

<sup>64</sup> Y. A. Ustynyuk, V. A. Chertov, I.V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, C53.

<sup>65</sup> A. Albinati, *Organometallics*, **1990**, 9, 379.

un modo menos acusado, los carbonos adyacentes al carbono metalado y el carbono del grupo imino (confirmando así la unión del nitrógeno al metal)<sup>66</sup>

A su vez, el espectro de DEPT-135 nos ayuda a corroborar la metalación del carbono que se une al metal, ya que dicha señal desaparece debido a que el carbono pasa a ser un carbono cuaternario.

#### 4.1.3. Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ .

La espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  es de gran ayuda a la hora de discutir la estructura de los complejos que contienen ligandos fosfinas en su estructura. En nuestro caso particular se empleó para corroborar si el ligando trifenilfosfina entró a formar parte de la esfera de coordinación del rutenio en el complejo **2a**, en una reacción de intercambio de ligandos que se llevó a cabo entre el compuesto ciclometalado **1a** y dicho ligando fosfina.

Cuando el ligando trifenilfosfina se encuentra libre, el espectro de fósforo muestra una señal singlete en torno a -6 ppm, y si está coordinada, la señal singlete se ve desplazada a campo bajo.

#### 4.1.4. Espectrometría de masas [ESI].

La espectrometría de masas nos permite conocer la composición, estructura y las relaciones isotópicas de los átomos tanto en los ligandos como en sus derivados ciclometalados.

Los espectros del presente trabajo fueron obtenidos mediante la técnica electroespray [ESI]. No es una técnica demasiado agresiva por lo que nos permitirá obtener la masa de fragmentos grandes de las moléculas.

La determinación estructural se ha llevado a cabo mediante la observación de los iones moleculares  $[\text{M}]^+$  y otros fragmentos característicos

---

<sup>66</sup> P. J. Steel, G. B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 7, 81.

La asignación de los picos se realizó mediante la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de fórmulas propuestas, lo que nos permite determinar la composición para cada molécula.<sup>67</sup>

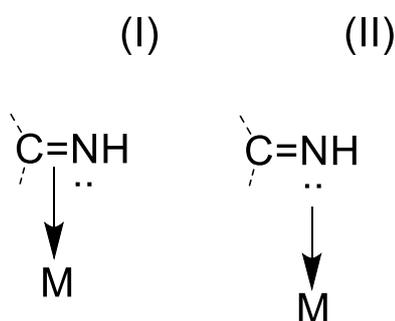
#### 4.1.5. Espectrometría de IR

Esta técnica aporta datos útiles a la hora de aclarar la estructura de los compuestos.

En nuestro caso particular nos centramos en el estudio de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , que nos ayudó a corroborar la formación del grupo imino en los ligandos, y la coordinación de éste al átomo de rutenio en los derivados ciclometalados.

La identificación de esta banda no es sencilla, ya que se encuentra solapada con otras bandas como la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los anillos aromáticos y su posición e intensidad presenta notables variaciones en función de cómo sea el entorno imínico.

El desplazamiento que ocurre en la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  al producirse la unión con el metal, respecto a su posición en el ligando libre, es diferente dependiendo de si se une al metal a través del doble enlace, o si se une a través del par electrónico del nitrógeno, dando lugar a dos situaciones posibles que podemos representar del siguiente modo:



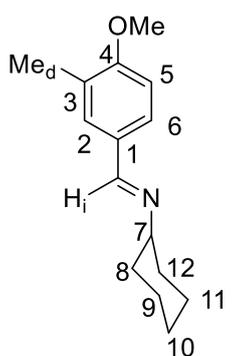
En la situación (I), la donación de carga al metal se produce por parte del orbital  $\pi(\text{C}=\text{N})$  enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace, con lo que la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplazará hacia números de onda inferiores. Este efecto se ve incrementado si existe retrodonación del metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  antienlazante.

En la situación (II), la donación de carga al metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, el cual se encuentra alojado en un orbital molecular no enlazante, por lo que, no influye en la constante de fuerza del enlace  $\text{C}=\text{N}$ . Sin embargo, es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  lo que provoca un desplazamiento de la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

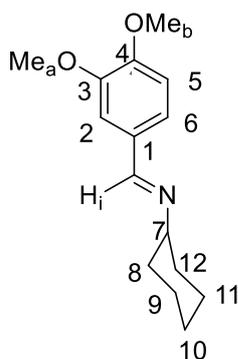
<sup>67</sup> L.Tusek-Bozic, M. Curec, P. Tradi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 49

Por lo tanto, en ambos casos se disminuye la frecuencia de vibración (C=N), pero el caso(I) el desplazamiento hacia números de onda más bajos habrá de ser de unos 150  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el caso (II) es de 15-35  $\text{cm}^{-1}$ .

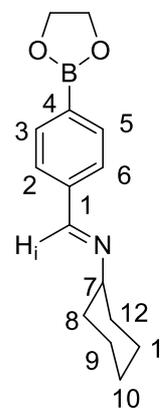
## 4.2. Estudio de los ligandos a, b y c



**Ligando a**



**Ligando b**



**Ligando c**

Las bases de Schiff del presente trabajo (**a**, **b** y **c**) han sido preparadas mediante condensación entre la ciclohexilamina y los aldehídos correspondientes.

### 4.2.1. Ligando a

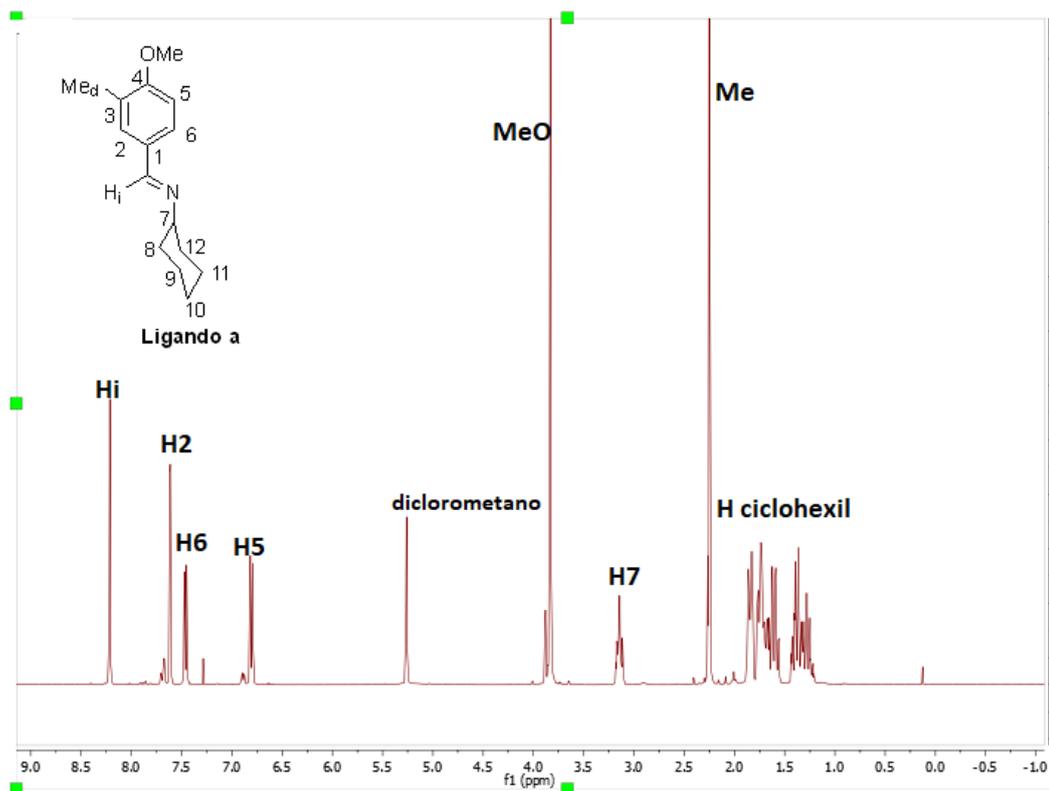
Su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirma la formación del grupo imina, puesto que no aparece la señal correspondiente a los protones de la amina libre  $\text{NH}_2$  y aparece la señal del protón imínico a 8.21 ppm, desplazada a campo bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del grupo azometina ( $-\text{C}=\text{N}-$ ).

En la región de los protones fenólicos la señal a campo más bajo, a 7.61 ppm, se asigna al protón  $\text{H}_2$  como un singlete.

La señal del protón  $\text{H}_6$  aparece a 7.45 ppm como un doblete, debido a su acoplamiento con  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_2$ , con una constante de 8.4 Hz y 1,6 Hz respectivamente. A 6.81 ppm aparece la resonancia de  $\text{H}_5$  como un doblete, por acoplamiento con  $\text{H}_6$ .

En la zona alifática podemos distinguir la señal del grupo metoxilo y del grupo metilo, sustituyentes del anillo fenílico, que aparecen como dos singletes que integran por tres protones a 3.83 ppm y 2.26 ppm, respectivamente.

A 3.14 ppm se observa un multiplete que integra por un hidrógeno perteneciente al protón  $\text{H}_7$ , en posición  $\alpha$  al átomo de nitrógeno; el conjunto de señales no resueltas a campo más alto, entre 1.80 y 1.20 ppm, corresponden a los diez protones restantes del anillo ciclohexilo.



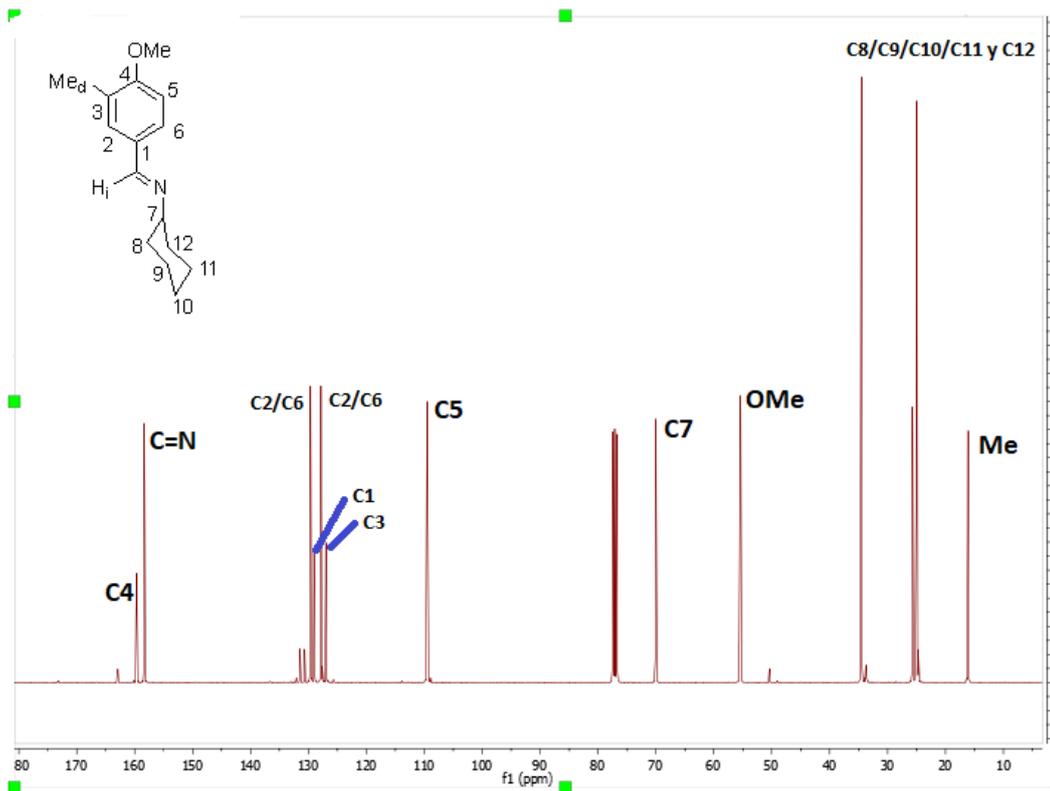
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **a** ( $\text{CDCl}_3$ )

En el espectro de **RMN de  $^{13}\text{C}$**  aparece una primera señal a 160.0 ppm, que desaparece en el DEPT-135, lo que nos indica que será una señal de un carbono cuaternario, y que se asigna al carbono C4. Las señales de los carbonos C1 y C3, también cuaternarios, aparecen a 129.4 ppm 127.3 ppm respectivamente.

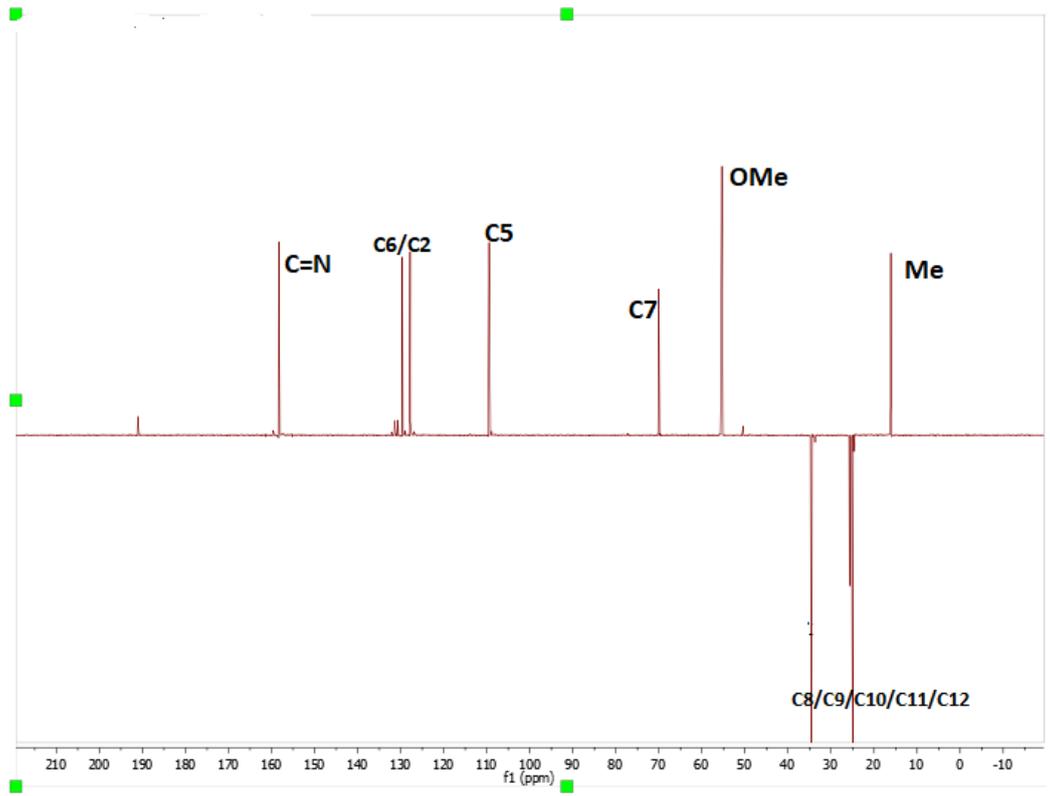
A 158.7 ppm aparece la señal del carbono del grupo azometina ( $\text{C}=\text{N}$ ), desplazada a campo bajo, lo que confirma que se ha producido la formación del ligando.

El resto de las señales del anillo fenílico, C2 y C6, se asignan a 130.0 y 128.2 ppm (aunque no podemos diferenciar entre ellas), y C5 a 109.8 ppm. Las señales de los sustituyentes del anillo fenílico, el grupo metoxilo y metilo, se asignan 55.7 ppm y 16.5 ppm, respectivamente.

A 70.4 ppm aparece la señal correspondiente al carbono C7. A 34.9, 26.0 y 25.3 aparecen las señales del resto de los carbonos del grupo ciclohexilo, C8-C12, que en el espectro DEPT-135 aparecen invertidas debido a que son carbonos secundarios, todos ellos.



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del ligando a ( $\text{CDCl}_3$ )



### Espectro DEPT-135 del ligando **a** (CDCl<sub>3</sub>)

En el espectro de masas ESI del ligando **a** se observa una señal que corresponde al fragmento [L]<sup>+</sup> centrada a m/z 232.17 uma.



Espectro de masas del ligando **a**

En el **espectro de IR** del ligando **a** se observa una banda de tensión de intensidad media correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1641\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma de nuevo la formación del grupo imino.

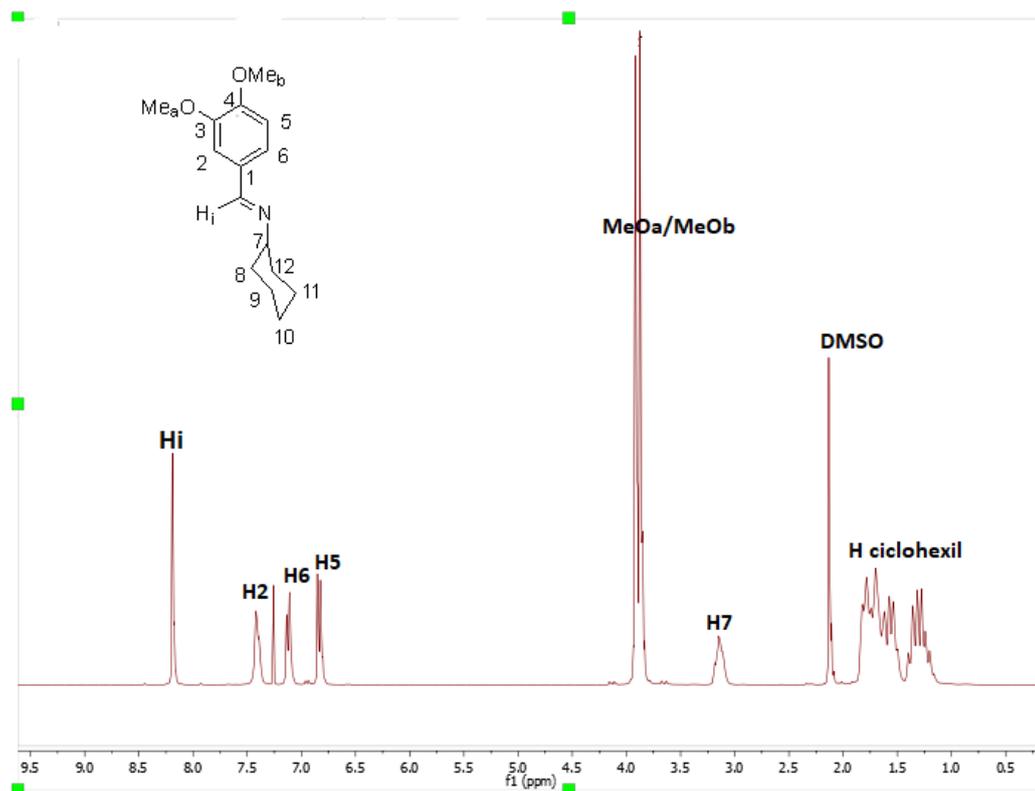
#### 4.2.2. Ligando **b**

Su espectro de RMN de <sup>1</sup>H confirma la formación del ligando **b**, puesto que no aparece la señal correspondiente a los protones de la amina libre NH<sub>2</sub> y aparece la señal del protón imínico a 8.19 ppm.

El espectro muestra numerosas similitudes con el del ligando **a**, *vide supra*, salvo por ligeras variaciones en la posición de las señales, siendo la única diferencia significativa la aparición de la señal correspondiente a un segundo grupo metoxilo. Así, en la región de los protones fenílicos la señal de H<sub>2</sub> aparece como un singlete a 7.42 ppm. La señal del protón H<sub>6</sub> aparece a 7.13 ppm como un doblete por acoplamiento con H<sub>5</sub>, con una constante de de

8.1 Hz. La señal de H<sub>5</sub> aparece a 6.84 ppm también como doblete con una constantes de 8.1 Hz. En este caso no se llega a apreciar el acoplamiento entre H<sub>6</sub> y H<sub>2</sub> aunque la señal de éste último es apreciablemente ancha.

En la zona alifática a 3.92 y 3.88 ppm aparecen dos singletes que integran por tres hidrógenos cada uno que pertenecen a las señales de los metoxilos (MeO<sub>a</sub>/MeO<sub>b</sub>).



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando **b** (DMSO-d<sup>6</sup>)

El **espectro de de RMN de <sup>13</sup>C** es muy similar al del ligando **a**, ya que su estructura es similar, a 158.0 ppm aparece el carbono del grupo azometino (C=N).

A 150.9, 149.2 ppm aparecen las señales de los carbonos cuaternarios C3, C4 y 129.8 ppm la del restante, C1. El resto de las señales aromáticas aparecen a 122.7 ppm (C6) y 110.3 y 108.8 ppm (C2, C5).

La señales de los metoxilos (OMe<sub>a</sub>, OMe<sub>b</sub>) aparecen a 55.9 y 55.8 ppm.

En el **espectro de masas ESI** del ligando **b** aparece la señal que corresponde al fragmento [L]<sup>+</sup> a m/z 247.15 uma.

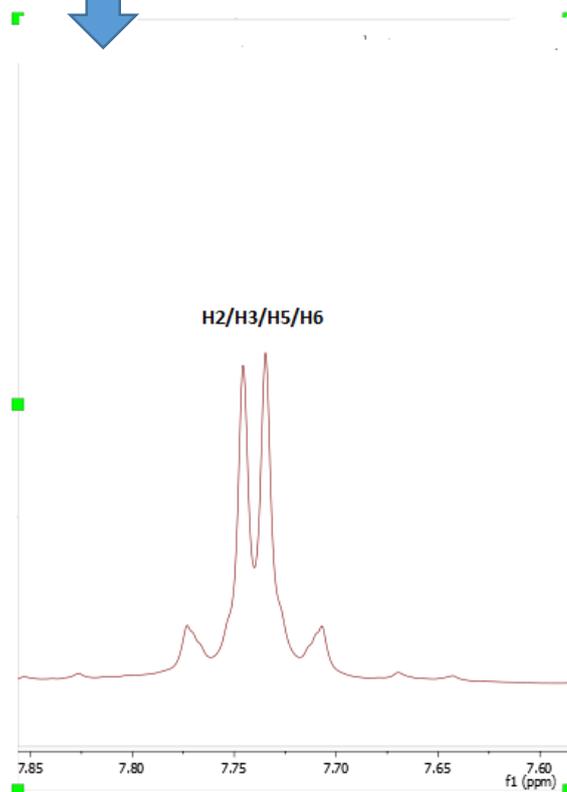
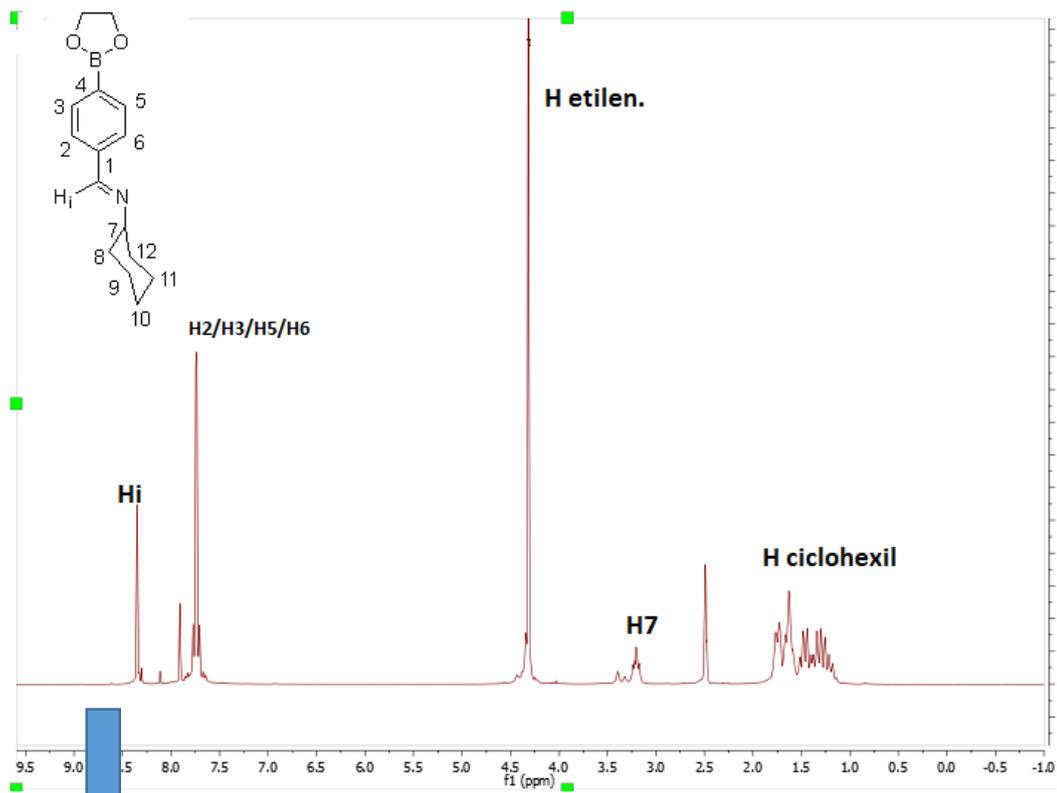
En el **espectro de IR** del ligando **b** muestra una banda de tensión de intensidad media correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que se asigna en la posición  $1647.15 \text{ cm}^{-1}$  lo que, de nuevo, confirma la formación del grupo imino.

### 4.2.3. Ligando c

De nuevo el espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  de este compuesto muestra características similares a los arriba discutidos, con la señal del protón imínico a 8.33 ppm, confirmando la formación del ligando.

Es la zona aromática del espectro la que muestra mayores diferencias debido a la diferentes sustitución del anillo fenílico. Así, los cuatro protones del anillo dan lugar a una señal multiplete centrada a 7.74 ppm.

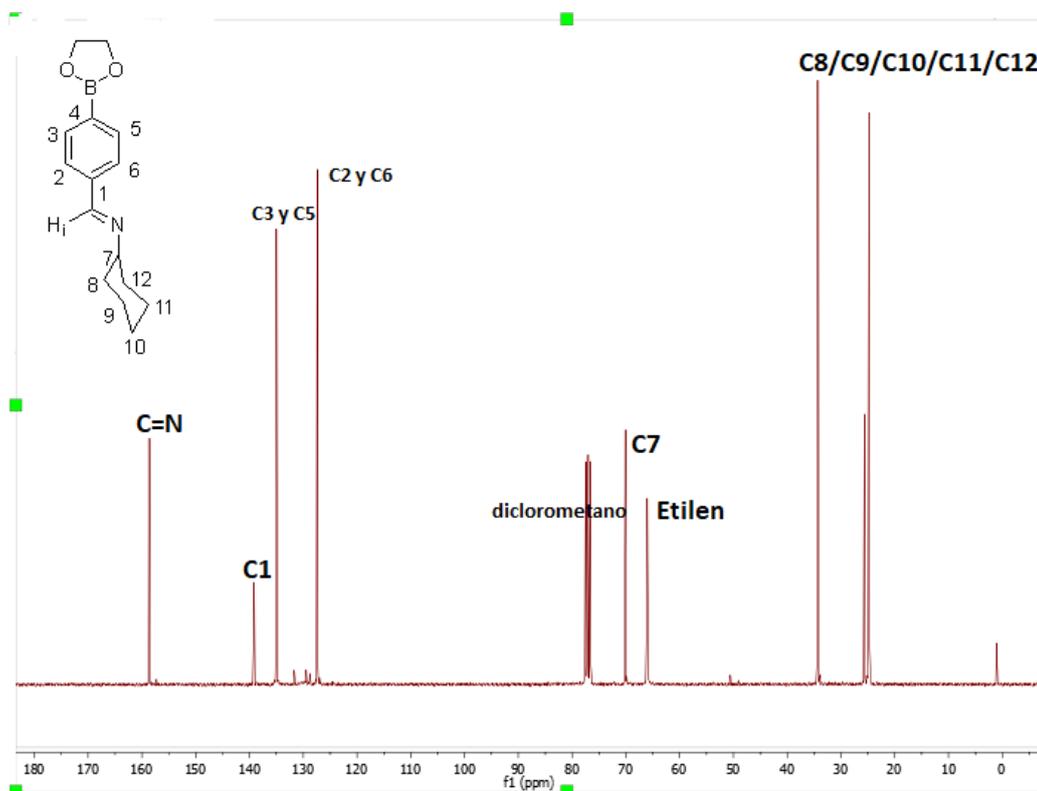
La zona alifática muestra casi idénticas señales a las de los ligandos anteriormente discutidos, con la única diferencia significativa debida a los cuatro protones metilénicos del grupo borónico, que aparecen como un singlete a 4.38 ppm.



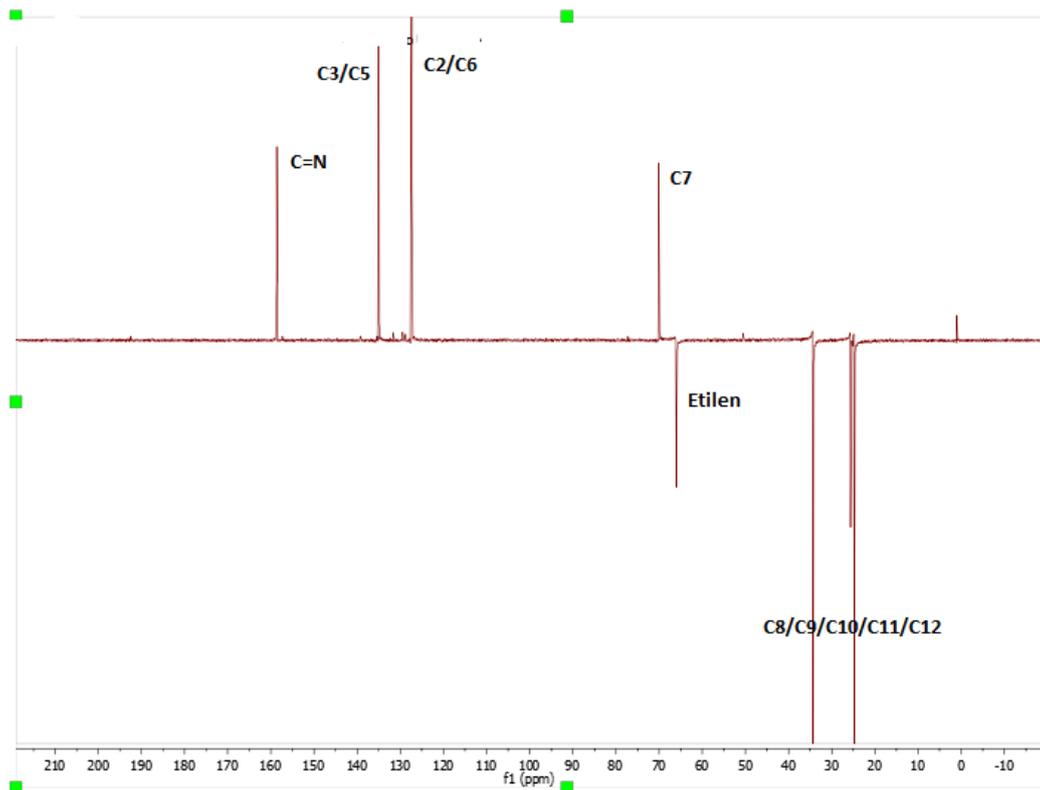
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **c** ( $\text{CDCl}_3$ )

El **espectro de de RMN de  $^{13}\text{C}$**  aparece una primera señal a 158.6 ppm que pertenece al carbono del grupo azometina ( $\text{C}=\text{N}$ ), lo que, de nuevo, confirma la formación del ligando.

En la zona aromática del espectro, aparece la señal del carbono C1, a 139.1 ppm, las de los equivalentes C3 y C5 a 134.9 ppm y las de C2 y C6 a 127.3 ppm. La señal del carbono C4 no aparece en el espectro, esto es debido a que las señales de los carbonos unidos a Boro son difíciles de observar ya que suelen ser muy anchas, esto está relacionado con el tiempo de relajación cuadrupolar del Boro. La señal de los carbonos del grupo etileno aparece a 66,0 ppm y se distingue fácilmente en el experimento DEPT-135 debido a su carácter secundario.

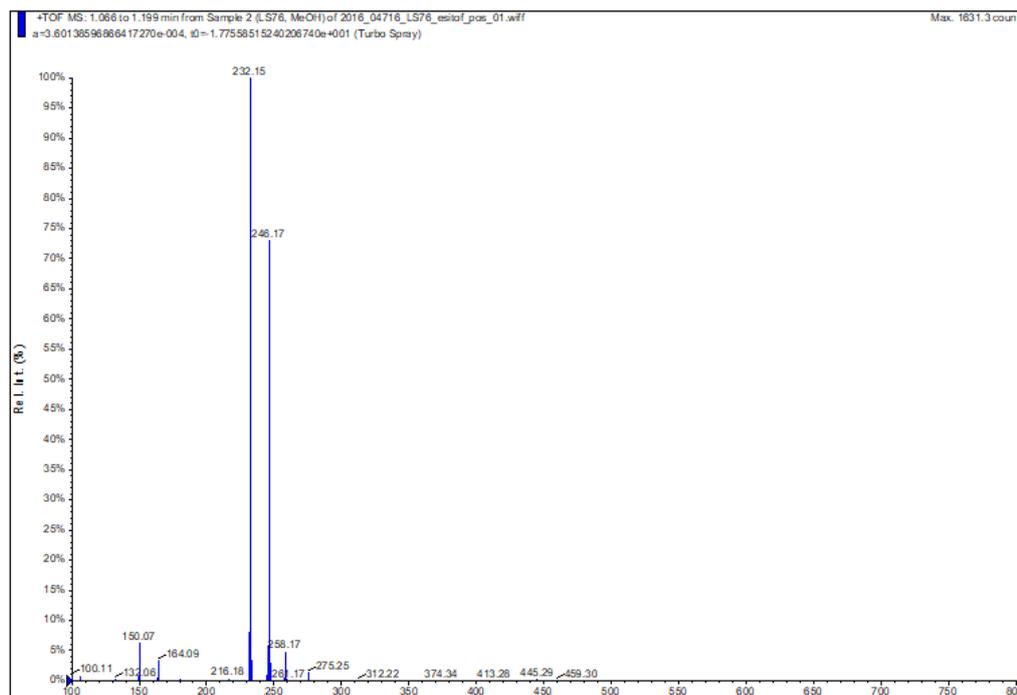


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del ligando **c** ( $\text{CDCl}_3$ )



DEPT-135 ligando **c** en DMSO-d<sup>6</sup>

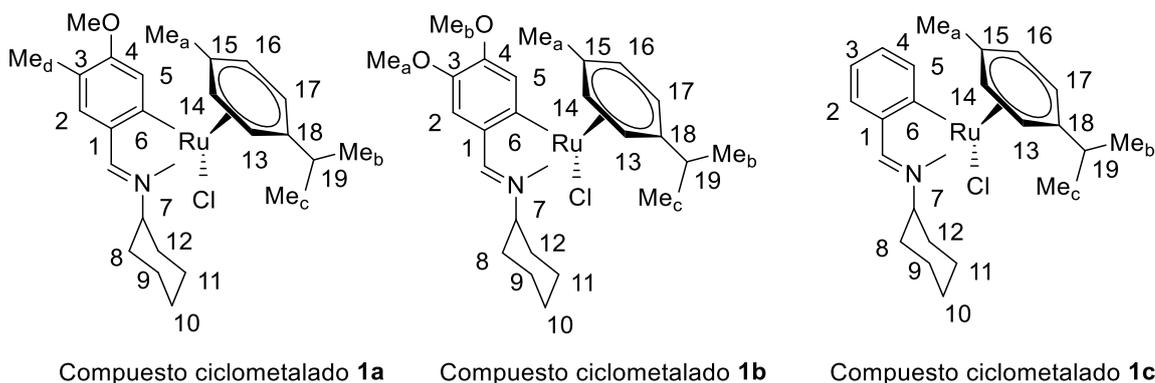
En el **espectro de masas ESI** del ligando **b** aparece una señal que corresponde al fragmento [L]<sup>+</sup> y aparece a m/z 232.15 uma.



Espectro de masas del ligando **c**

El **espectro de IR** del ligando **c** muestra una banda de tensión de intensidad media a  $1695\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , cuya posición confirma la formación del grupo imino.

### 4.3. Estudio de los compuestos ciclometalados **1a**, **1b**, **1c**, **2a**.



La síntesis de los compuestos ciclometalados **1a**, **1b** y **1c**, se llevaron a cabo mediante reacción en diclorometano de los ligandos correspondientes con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II), en presencia de NaOAc a  $34^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera inerte.

#### 4.3.1. Compuesto ciclometalado **1a**

En el espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  la señal del protón imínico aparece a 7,99 ppm, desplazada hacia campo alto 0.22 ppm con respecto al ligando libre lo que, tal y como se ha comentado más arriba, indica que se ha llevado a cabo la unión del Ru al ligando a través del par electrónico del nitrógeno imínico.

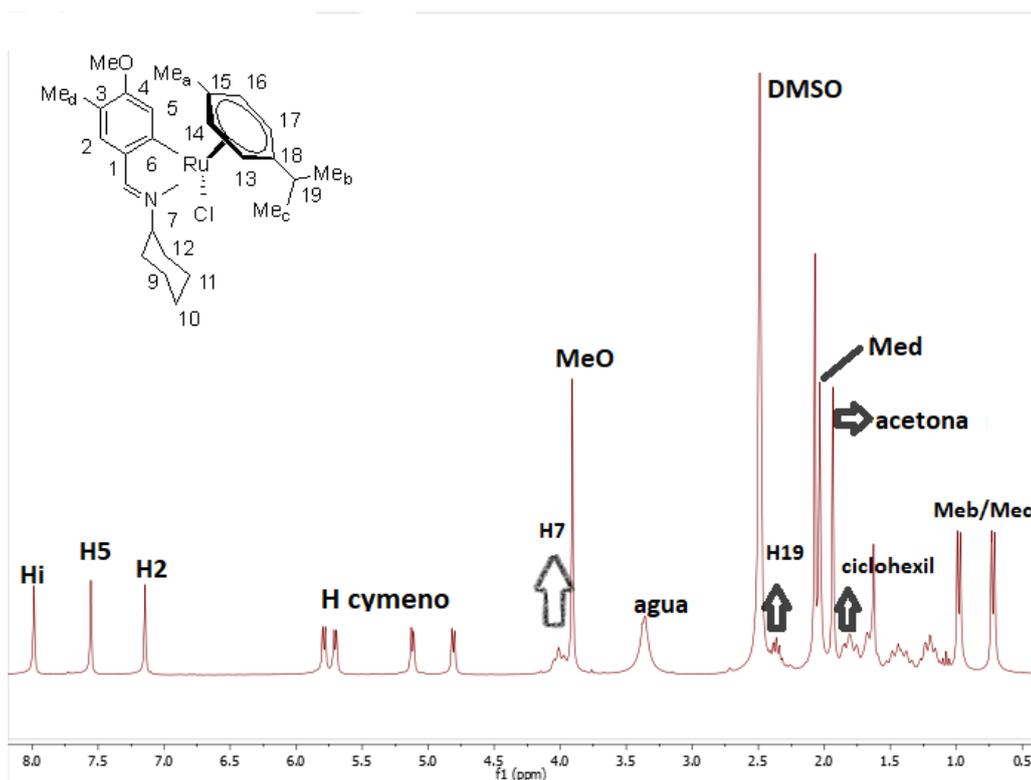
Las señales del anillo fenílico también experimentan algún cambio con respecto a las del ligando libre, tanto en desplazamiento (aparecen desplazadas en general a campo más bajo) como en multiplicidad.

Al producirse la metalación desaparece la señal del protón  $\text{H}_6$ , y ahora  $\text{H}_5$  aparece a 7.61 ppm como un singlete, ya que no tiene hidrógenos vecinos a los que acoplarse.

En el espectro aparece ahora un grupo de señales a 5.79, 5.70, 5.77 y 4.81 ppm, que asignamos a los cuatro protones  $\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{16}$  y  $\text{H}_{17}$  del ligando *p*-cymeno, lo que nos indica que dicho ligando ha entrado a formar parte de la esfera de coordinación del metal. Todas ellas integran por un protón y aparecen como dobletes, por el acoplamiento que se produce entre los protones adyacentes del *p*-cymeno. siendo las constantes en torno a 5.0 Hz.

Se pueden asignar también a dicho ligando, dos señales 0.98 y 0.72 ppm desdobladas por acoplamiento con  $\text{H}_{19}$ , correspondientes a los  $\text{Me}_b$  y  $\text{Me}_c$  lo que nos indica que dichos grupos metilo no son ahora equivalentes.

Este desdoblamiento de las señales del ligando *p*-cymemo, se explica porque tras la coordinación del rutenio con el ligando **a**, se pierde el plano de simetría que poseía el precursor  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ .



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto ciclometalado **1a** en  $\text{DMSO-d}^6$

El espectro de de **RMN de  $^{13}\text{C}$**  nos ayuda a confirmar la formación del compuesto ciclometalado.

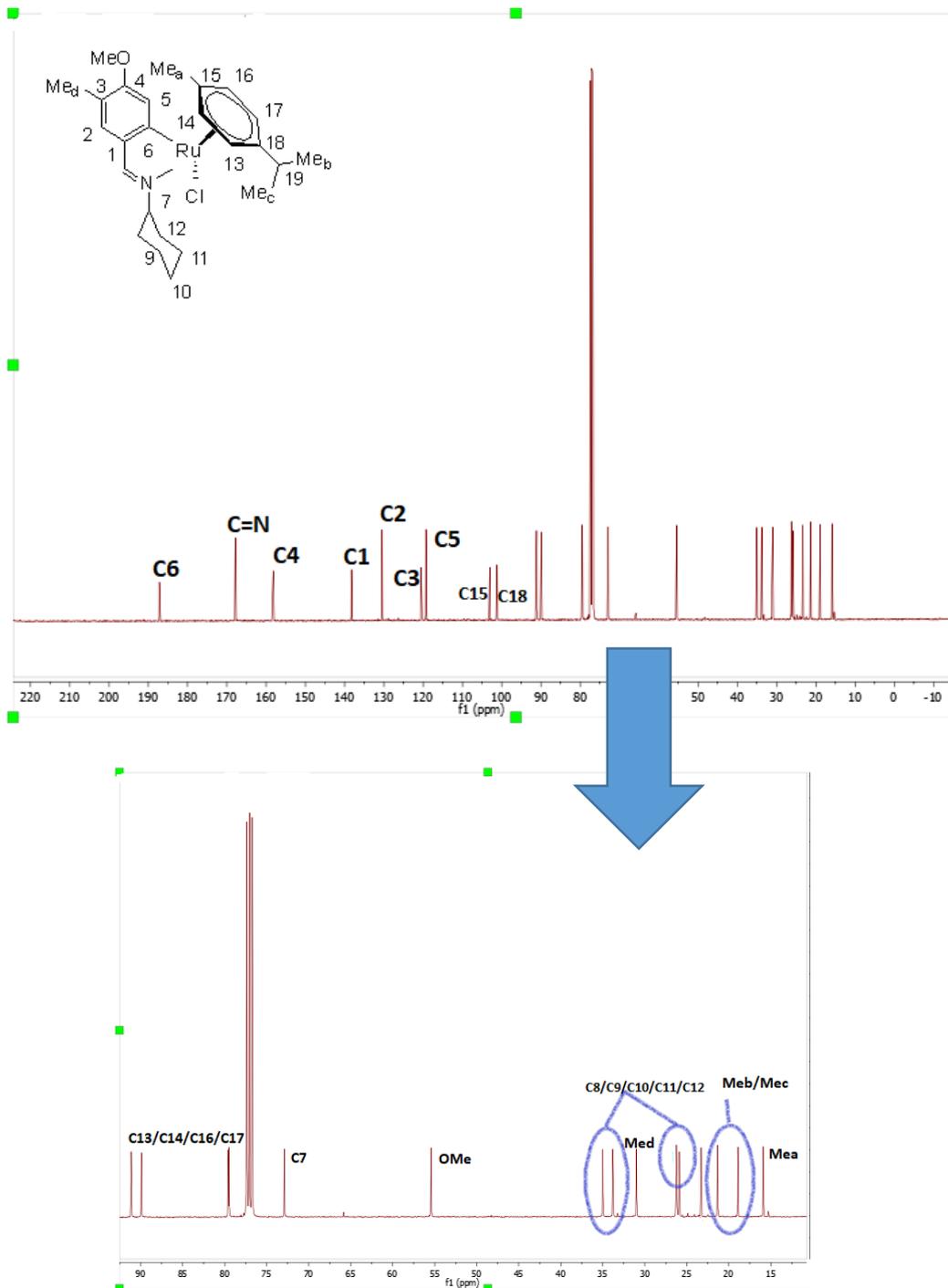
Por un lado la señal de carbono del grupo  $\text{C}=\text{N}$  se desplaza a campo más bajo con respecto su posición en el ligando libre, a 167.6 ppm, lo que nos confirma la unión del nitrógeno del grupo imino con el rutenio.

Por otro lado, la señal del carbono C6, que también se desplaza unos 60 ppm a campo bajo, aparece a 186.9 ppm; dicha señal desaparece en el experimento DEPT-135, lo que nos indica que es un carbono cuaternario, debido a que se ha producido la metalación en esa posición.

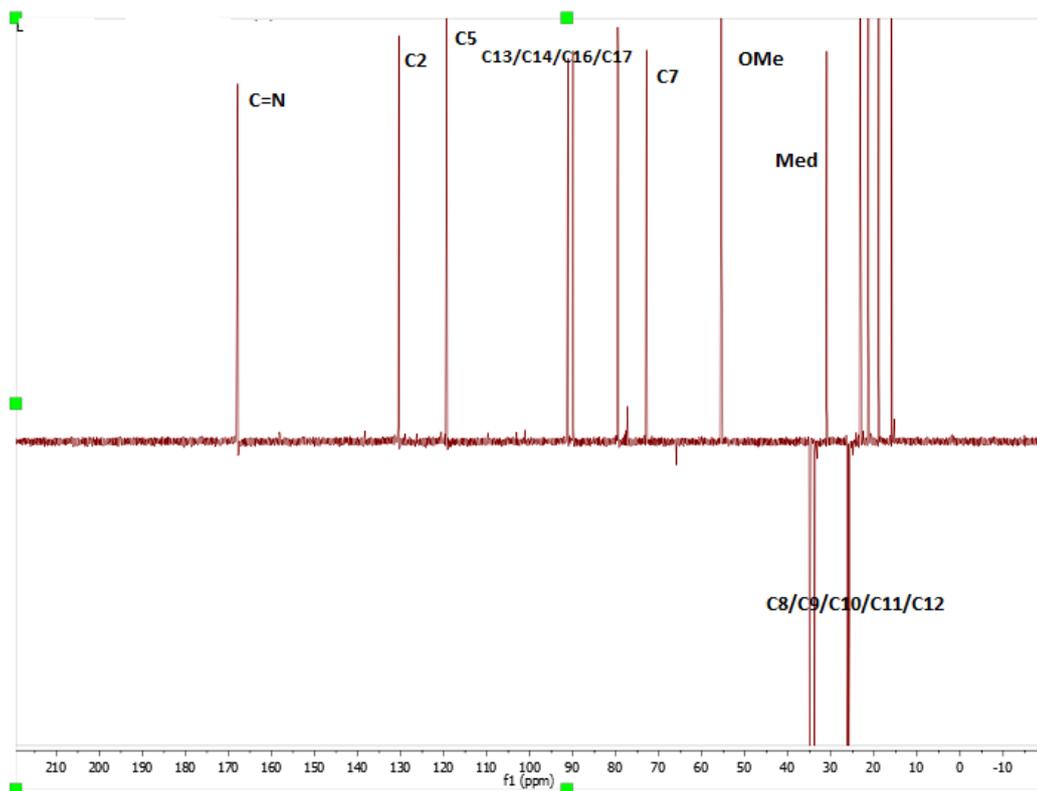
Respecto al resto de señales del anillo fenílico se producen cambios en su desplazamiento químico apareciendo en general a campo más bajo con respecto a su posición en el ligando libre, como consecuencia de la metalación: la señal de C4 aparece a 157.9 ppm, la de C1 a 138.0 y la de C5 a 119.1 ppm.

Con este espectro se puede confirmar que el ligando *p*-cymeno ocupa una posición de coordinación en torno al rutenio, ya que aparecen cuatro señales correspondientes a los carbonos C13, C14, C16 y C17 del anillo del *p*-cymeno, cuyos desplazamientos son 90.9,

89.7, 79.0 y 79.3 ppm; el número de señales indica que los las parejas C13/C17 y C14/C16 no son equivalentes tras la coordinación al átomo del metal. Asimismo, se pueden asignar dos señales, también diferentes, para los Me<sub>c</sub> y Me<sub>b</sub>, a 21,1 y 18,7 ppm, lo que indica de nuevo la pérdida de simetría del complejo tras la coordinación del ligando base de Schiff.



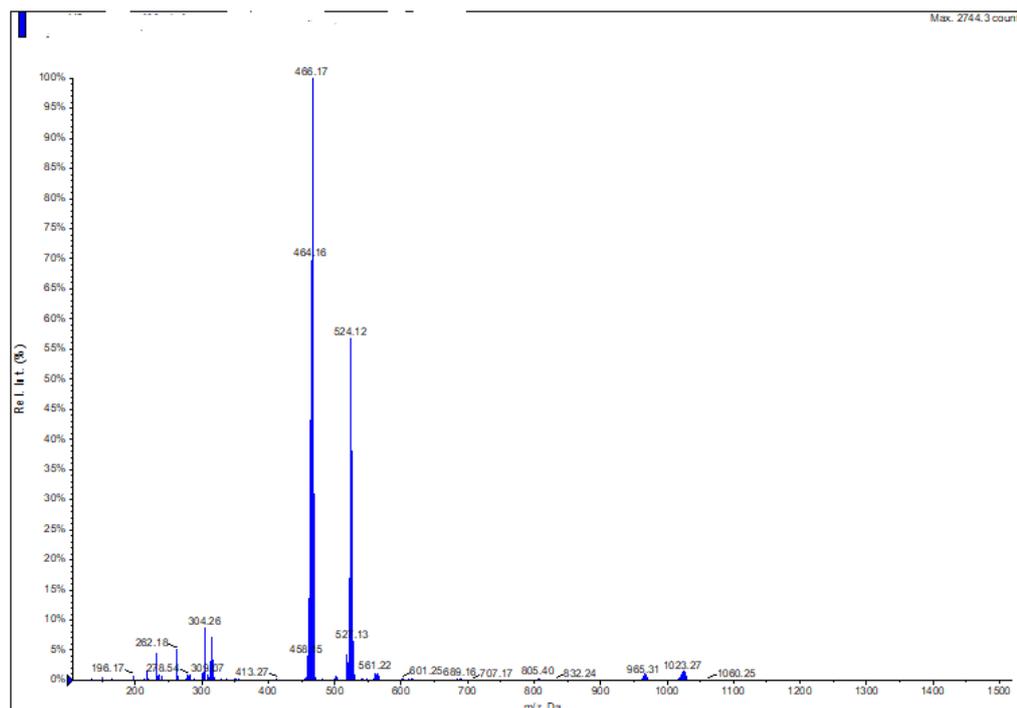
Spectro de RMN de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} del compuesto **1a** en CDCl<sub>3</sub>



#### DEPT-135 compuesto **1a** CDCl<sub>3</sub>

Quedaría por confirmar quién está ocupando ahora la cuarta posición de coordinación en el entorno del rutenio; cabría esperar por analogía con otras especies en las que se utilizó la misma sal metálica de partida, que quizás fuese un ligando cloro el que ocupe dicha posición de coordinación.

Efectivamente, **el espectro de masas ESI** se puede identificar la señal correspondiente al ión molecular  $[M]^+$  centrado a  $m/z$  501.12, con una intensidad muy baja y a 524.12 el correspondiente a  $[M+Na]^+$ . Además se detecta el fragmento en el que se lleva a cabo la pérdida de un ligando cloro, a  $m/z$  466.17  $[M-Cl]^+$



Espectro de masas del compuesto **1a**

Mediante la técnica espectroscópica de IR se puede asignar una banda a  $1528\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . El desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al ligando libre corrobora que la coordinación del ligando al rutenio se produce a través del nitrógeno imínico.

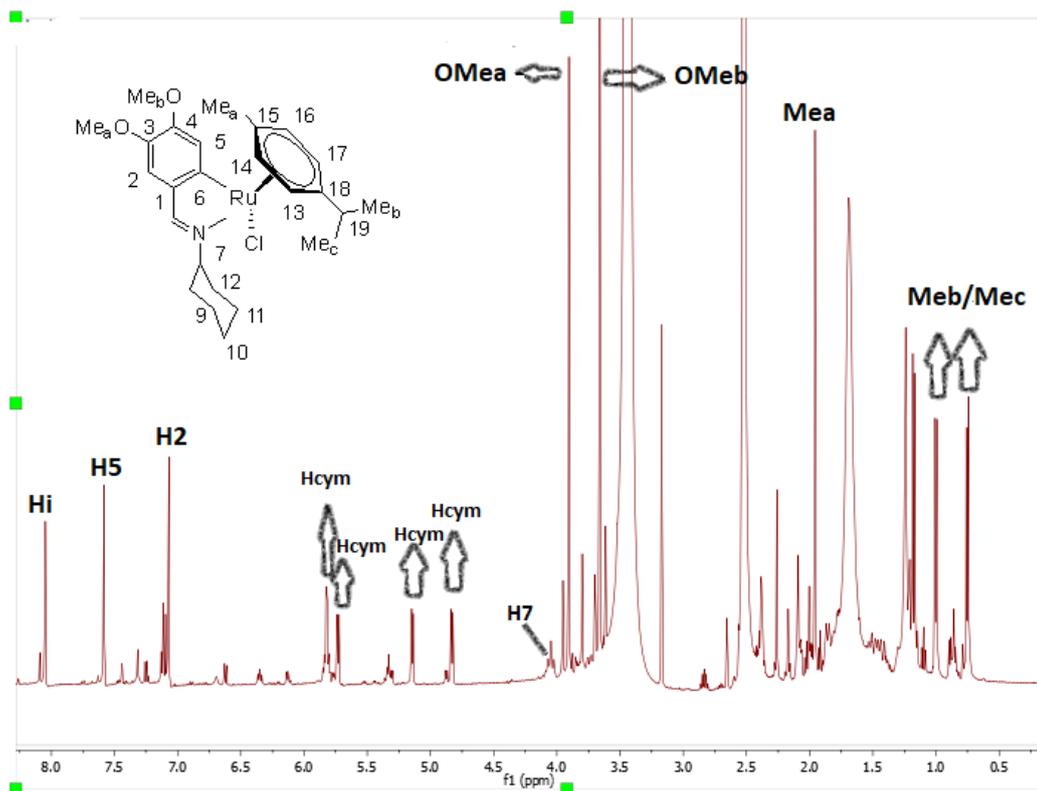
#### 4.3.2. Compuesto ciclometalado **1b**

Como se ha comentado más arriba, el desplazamiento a campo alto con respecto al ligando sin coordinar observado **espectro de RMN de  $^1\text{H}$**  para la señal del protón imínico permite confirmar la unión del Ru al ligando a través del par electrónico del nitrógeno.

Al igual que ocurría en el compuesto **1a** las señales del anillo fenílico experimentan cambios respecto a las del ligando libre, apareciendo en general, desplazadas a campo más bajo y con una multiplicidad diferente.

El cambio más significativo es la desaparición de la señal del protón  $\text{H}_6$ , con respecto al ligando libre, debido a la unión al átomo de rutenio. Como consecuencia de la pérdida de dicho protón la señal de  $\text{H}_5$  se simplifica apareciendo como un singlete a 7.57 ppm.

El espectro también muestra las señales correspondientes a los protones del ligando *p*-cymeno, que aparecen en a desplazamiento químico similar al comentado. En cualquier caso su desdoblamiento indica la pérdida de simetría debida a la unión del ligando imina, *vide supra*.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto ciclotalado **1b** en DMSO-d<sup>6</sup>

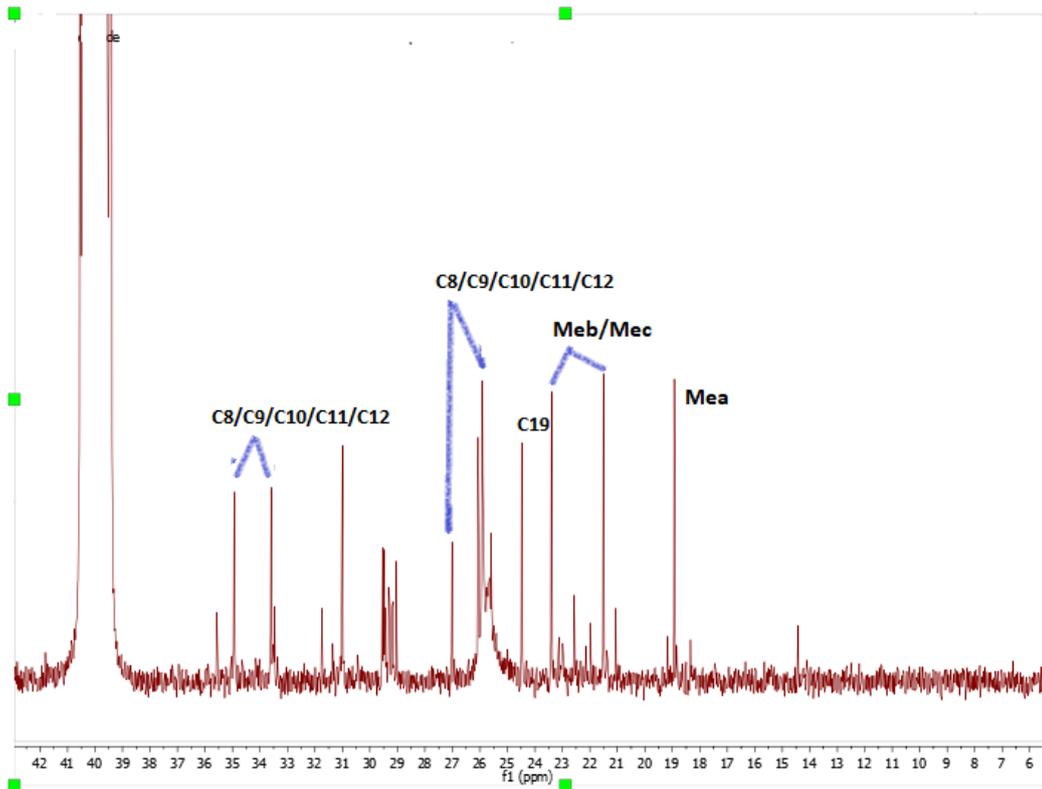
Como ya se comentó en el caso del compuesto **1a** el espectro de **espectro de de RMN de <sup>13</sup>C** nos ayuda a corroborar la formación del compuesto ciclotalado.

Es significativo el desplazamiento a campo bajo, con respecto al ligando sin coordinar, de la señal de carbono del grupo C=N, que confirma la unión con el metal, esta señal aparece a 168.6 ppm.

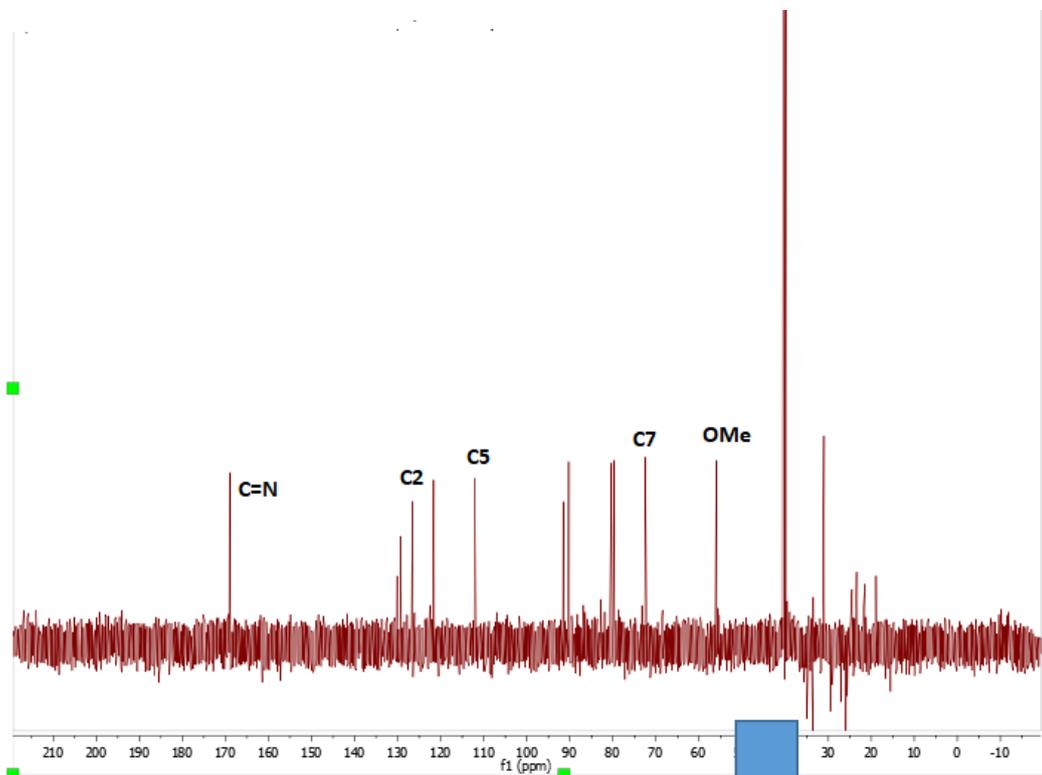
Las señales de los carbonos de los anillos fenílicos también sufren cambios en su desplazamiento respecto al ligando libre apareciendo, por lo general, a campo más bajo. C4 aparece a 148.9 ppm, C1 aparece a 144.6 y C5 a 111.7.

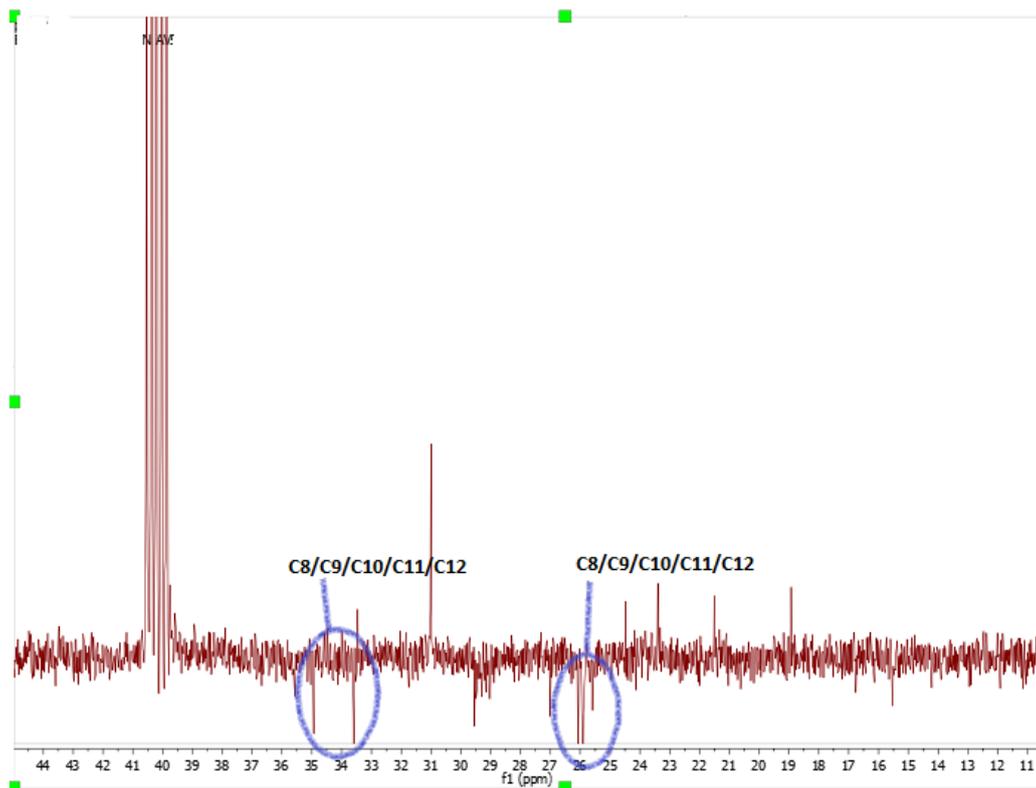
Pero la señal más importante y significativa de que se ha ocurrido la ciclotalación es la de C6 que aparte de aparecer desplazada (70 ppm) a campo bajo, 181.3 ppm, y pasa a ser corresponder a un carbono cuaternario (desaparece en el DEPT-135), lo que nos indica que la unión al rutenio ocurre por este carbono.

El espectro de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} también muestra las señales características del *p*-cimeno, en número y posición similares a las descritas para el complejo **1a**, (*vide supra*) indicando la presencia de dicho ligando así como el carácter asimétrico del complejo tras la coordinación del ligando base de Schiff.



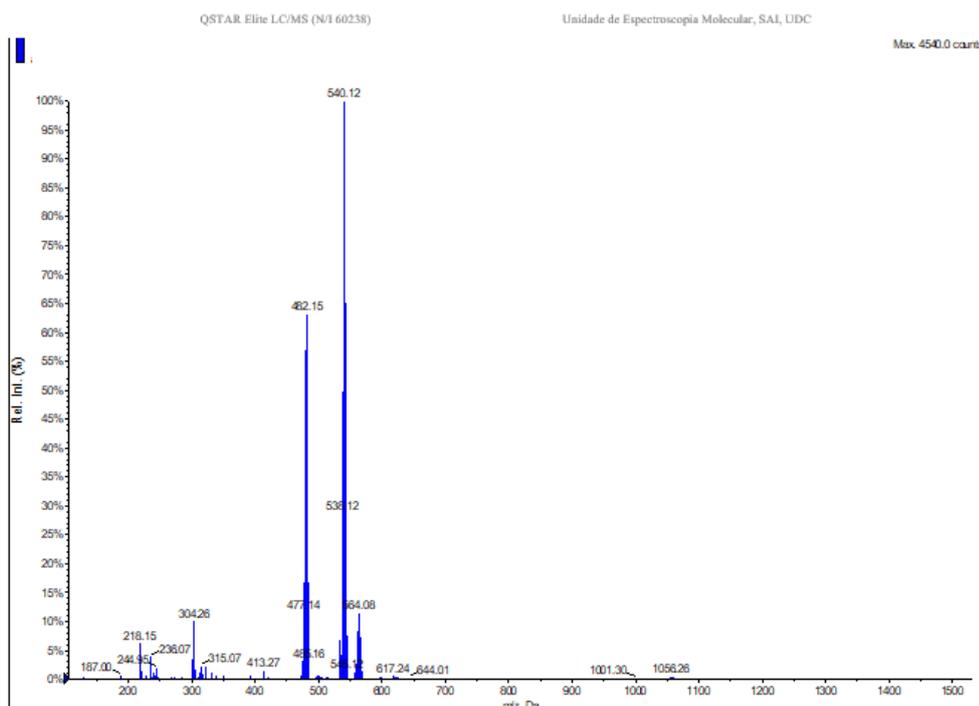
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del compuesto ciclotmetalado **1b** en DMSO-d





Espectro DEPT-135 del compuesto **1b** en DMSO-d<sup>6</sup>

**el espectro de masas ESI** de este compuesto puede identificar una señal muy poco intensa correspondiente al ion molecular [M]<sup>+</sup> centrada a m/z 517.12 y el correspondiente complejo de asociación con sodio a 540.12 uma. También se ha podido asignar el pico del fragmento en el que tiene lugar la pérdida de un ligando cloro, a m/z 482.15 [M-Cl]<sup>+</sup>, signo inequívoco de la presencia de dicho ligando en la esfera de coordinación del rutenio.



Espectro de masas del compuesto **1b**

En el espectro de IR se observa la banda de tensión de la vibración correspondiente al grupo imino  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1538\text{ cm}^{-1}$  y, como sucede en el compuesto **1b**, existe un desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al ligando libre que confirma que la coordinación del ligando al rutenio se produce a través del nitrógeno.

#### 4.3.3. Compuesto ciclotmetalado **1c**

Es preciso indicar que este compuesto no se ha podido aislar de del reactivo de partida,  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ , cuyas señales se aprecian claramente en los correspondientes espectros.

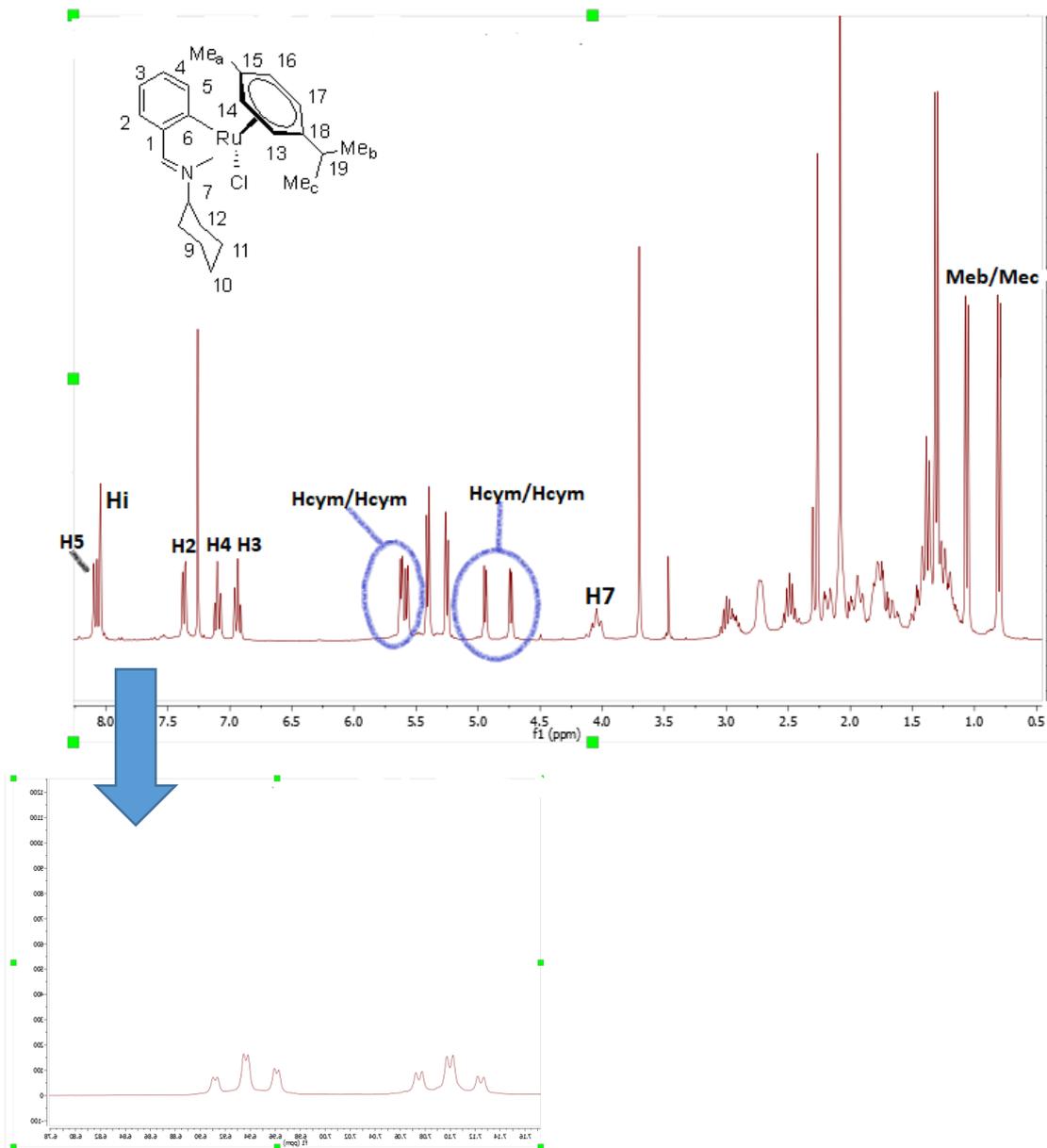
En cualquier caso, como se ha comentado más arriba la posición de la señal del protón imínico en el **espectro de RMN de  $^1\text{H}$**  permite confirmar la unión del Ru al ligando a través del par electrónico del nitrógeno.

Por otro lado, las señales de los protones del anillo fenílico sufren una notable variación. En el ligando libre correspondían a un sistema AA'BB' mientras que en el compuesto ciclotmetalado dichas señales corresponde a un sistema de cuatro espines no equivalentes. Así, las señales de  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_3$  aparecen como dos dobles tripletes 7.10 y 6.95 ppm, respectivamente, mientras  $\text{H}_2$  aparece como doble doblete a 7.37 ppm y  $\text{H}_5$  como doblete a

8.09. Este patrón solo se puede explicar si, además de la metalación se ha producido la desaparición del grupo borónico.

Además, no se observa la señal correspondiente a los protones del grupo etileno.

Al igual que en los anteriores complejos se observan cuatro dobletes asignados a los protones del anillo de *p*-cymeno, y dos a los Me<sub>b</sub> y Me<sub>c</sub> que, por lo tanto no son ser equivalentes.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto ciclometalado **1c** en  $\text{CDCl}_3$

El espectro de de RMN de  $^{13}\text{C}$  nos ayuda a corroborar la formación del compuesto ciclometalado.

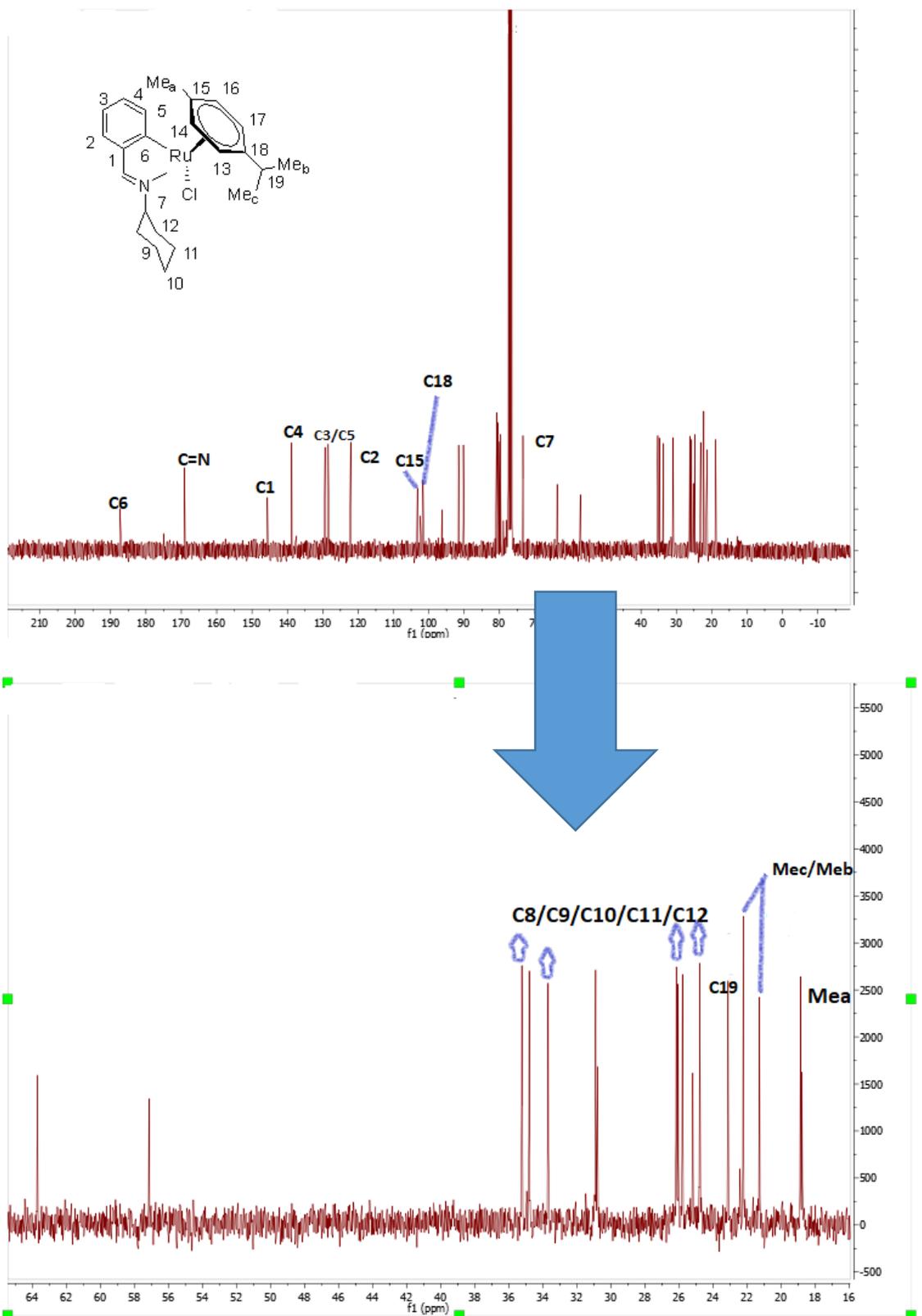
El desplazamiento de la señal del carbono imínico muestra la coordinación a través de dicho grupo. Por otro lado, al igual que en los otros compuestos **1a** y **1b**, la señal más importante y significativa de que se ha ocurrido la ciclometalación es la señal de C6 que aparte de aparecer desplazada a campo más bajo, 183.3 ppm, con respecto al ligando libre,

pasa a corresponder a un carbono cuaternario, lo que nos indica que la unión al rutenio ocurre por este carbono.

Con el espectro también podemos confirmar la desaparición del grupo borónico, ya que las señales de los carbonos metilénicos están ausentes. Así mismo aparece la señal de C4 a 138.8 ppm. En el espectro del ligando libre no aparecía porque generalmente las señales de los carbonos unidas a un boro no se llegan a observar porque son demasiado anchas.

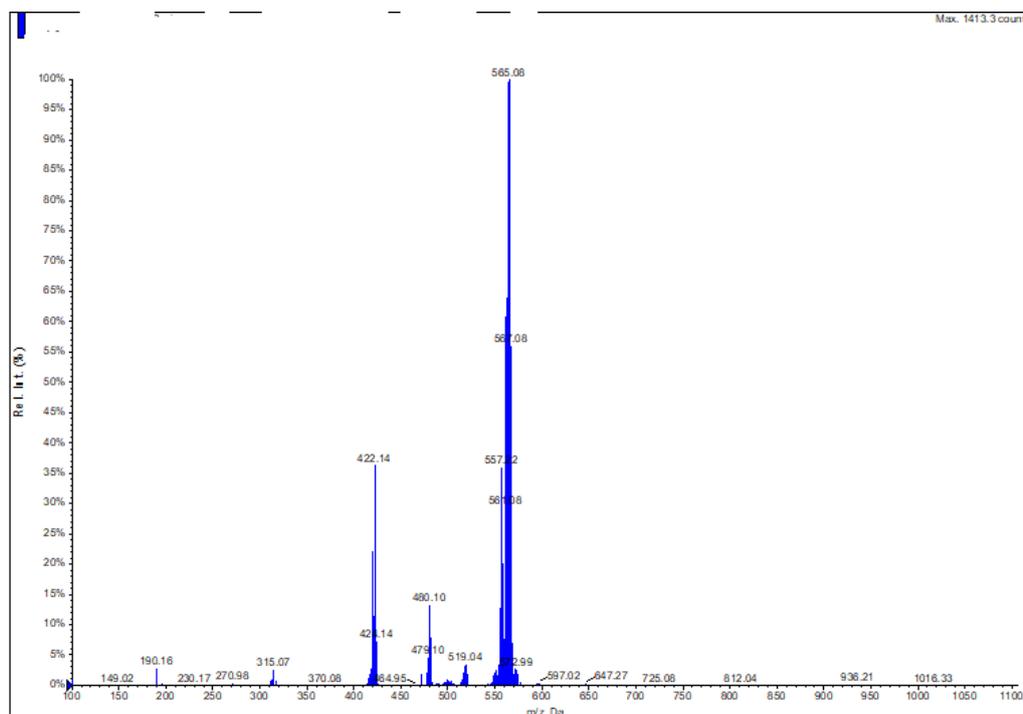
El resto de señales de los carbonos de los anillos fenílico también sufren cambios en su desplazamiento respecto al ligando libre.

De nuevo se observan las señales del *p*-cymeno en una posición similar a las descritas para los compuestos **1a** y **1b**.



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del compuesto 1c ( $\text{CDCl}_3$ )

En el **espectro de masas ESI** se puede identificar la señal correspondiente al fragmento resultante de la pérdida de un cloro, a  $m/z$  422.14  $[M-Cl]^+$ , además de la del  $[M+Na]^+$  (481.10) indicando la presencia del ligando cloro en el complejo. También se observa un pico a mayor relación  $m/z$  que no se ha podido identificar pero que por su patrón isotópico podría corresponder a una especie dinuclear, probablemente derivada del agente metalante de rutenio empleado.

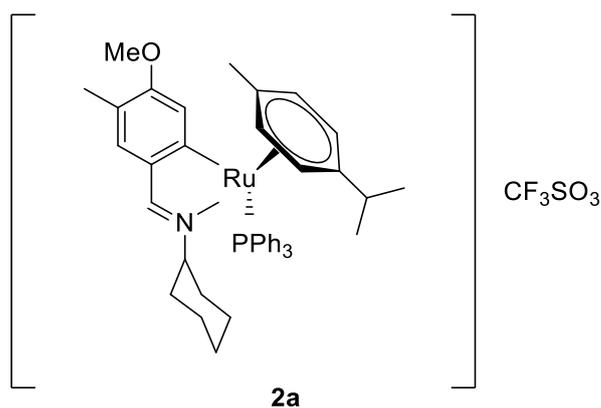


Espectro de masas del compuesto **1c**

En el espectro de IR se observa la banda de tensión de la vibración correspondiente al grupo imino  $\nu(C=N)$  a  $1543\text{ cm}^{-1}$  y, como sucede en los compuestos anteriores, existe un desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al ligando libre que confirma que la coordinación del ligando al centro metálico se produce a través del par electrónico del nitrógeno.

#### 4.4. Estudio del compuesto **2a**

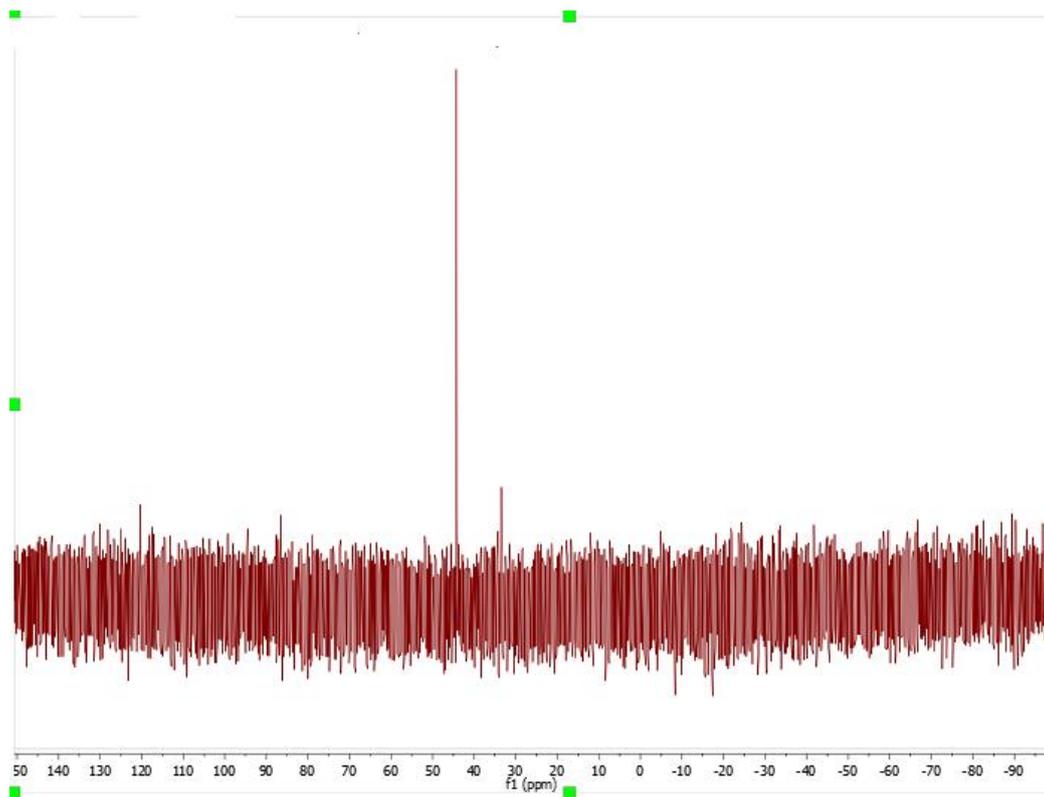
Hemos querido estudiar la reactividad de las especies ciclometaladas obtenidas, y para ello se escogió como compuesto de referencia el derivado ciclometalado **1a**. Dicho compuesto se hizo reaccionar con triflato de plata, para extraer el cloro de la esfera de coordinación de rutenio, y a continuación se adicionó al medio de reacción en proporción estequiométrica 1:1 el ligando trifenilfosfina, conduciendo a la obtención del compuesto final **2a**.



No hemos sido capaces de aislar el compuesto final debido a su elevada inestabilidad, por lo que la caracterización se llevó *in situ*, realizando espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ .

En el espectro RMN  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del ligando trifenilfosfina libre, la señal del fósforo aparece como un singlete a -6 ppm; sin embargo, en espectro de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del derivado **2a**, se observa una señal intensa a 44.72ppm, desplazada a campo bajo, lo que indica que se ha llevado a cabo la coordinación del átomo de fósforo del ligando fosfina al rutenio.

En cuanto al espectro RMN de  $^1\text{H}$ , no hemos sido capaces de identificar claramente las señales, pero de manera general podemos apreciar que aparece un multiplete en torno a 7 ppm, que podemos asignar a los protones de los anillos fenílicos del ligando trifenilfosfina. Además, se aprecia que el resto de señales que aparecen están más desapantalladas en comparación con el espectro del compuesto **1a**, y ha cambiado la multiplicidad de algunas de ellas, lo cual indica que puede haber acoplamiento entre el fósforo y los protones del anillo metalado.



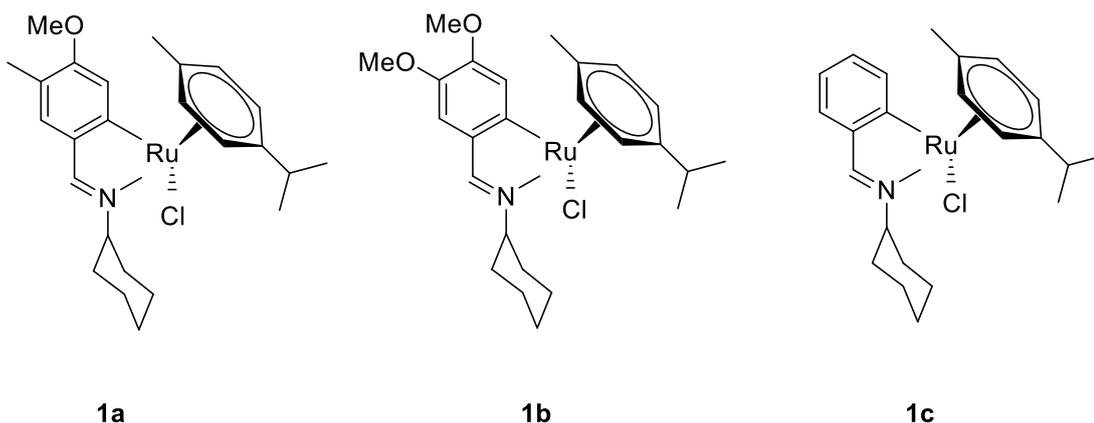
Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2a** en (DMSO- $\text{d}^6$ )

## **CONCLUSIONES**



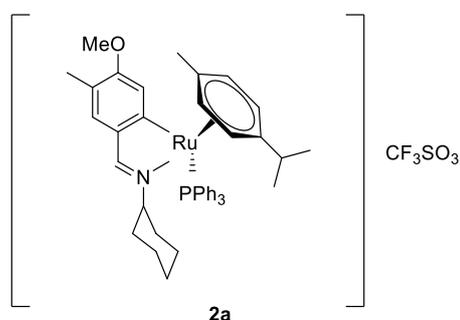
## 5. CONCLUSIONES

1. La reacción de los ligandos **a**, **b** y **c** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en medio básico conduce a la formación de los compuestos ciclometalados **1a**, **1b** y **1c** respectivamente, en los que los ligandos base de Schiff actúan como bidentados [C,N], enlazándose al rutenio a través del nitrógeno imínico y del carbono bencílico C6. Las otras dos posiciones de coordinación del rutenio están ocupadas por el ligando *p*-cimeno (actuando como hexhapto) y el ligando cloro.



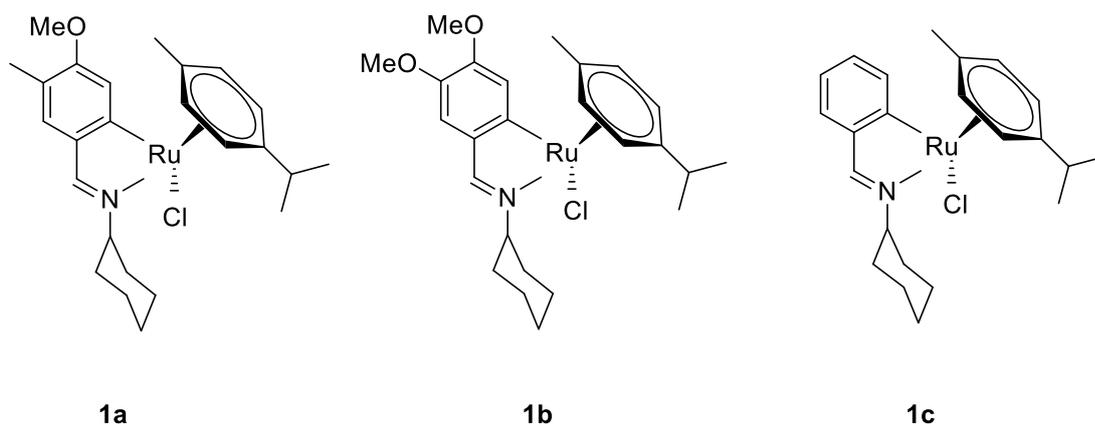
Cabe comentar que en el caso particular del ligando **c**, la reacción de ciclometalación con la sal metálica de rutenio provoca la pérdida del sustituyente borónico del anillo fenílico de la imina de partida.

2. Cuando se hace reaccionar el compuesto ciclometalado **1a** con triflato de plata y posterior adición del ligando trifenilfosfina, se lleva a cabo la abstracción del ligando cloro y entra a formar parte de la esfera de coordinación del rutenio el ligando trifenilfosfina, obteniéndose el compuesto **2a**.



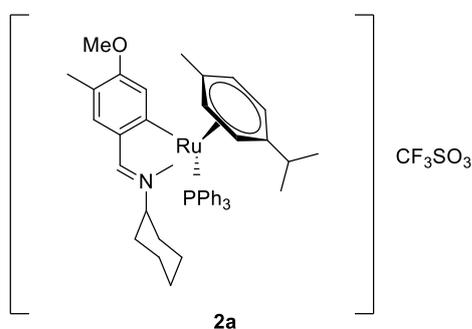
## 5. CONCLUSIONES

1. A reacción dos ligandos **a**, **b** e **c** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en medio básico conduce á formación dos compostos ciclometalados **1a**, **1b** y **1c** respectivamente, nos que os ligandos base de Schiff actúan como bidentados [C,N], enlazándose ó rutenio a través do nitróxeno imínico e do carbono bencílico C6. As outras dous posicións de coordinación do rutenio están ocupadas polo ligando *p*-cimeno (actuando como hexhapto) e o ligando cloro.



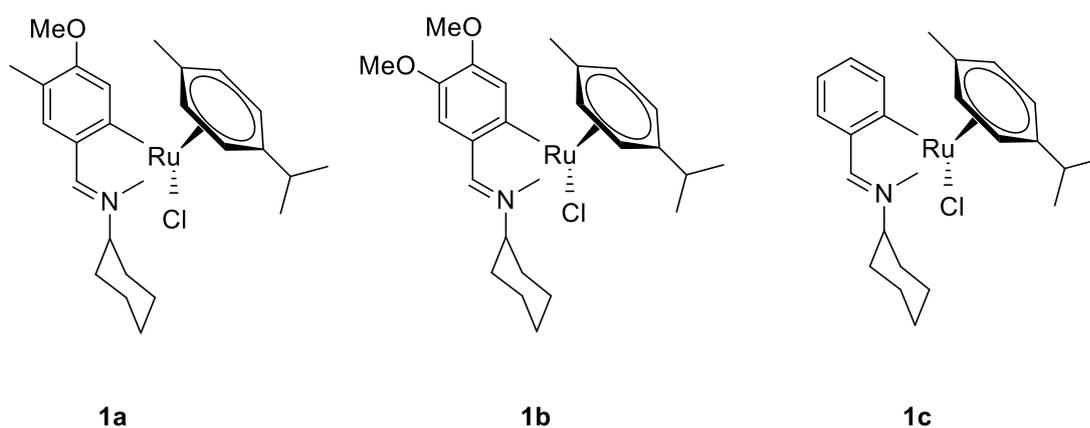
Cabe comentar que no caso particular do ligando **c**, a reacción de ciclometalación coa sal metálica de rutenio provoca a perda do substituínte borónico do anel fenílico dá imina de partida.

2. Cando se fai reaccionar o composto ciclometalado **1a** con triflato de prata e posterior adición do ligando trifenilfosfina, lévase a cabo a abstracción do ligando cloro e entra a formar parte da esfera de coordinación do rutenio o ligando trifenilfosfina, obténdose o composto **2a**.



## 5. CONCLUSIONS

1. The reaction of ligands **a**, **b** and **c** with tetrachlorine bis (*p*-cymene) diruthenium (II) in basic medium leads to the formation of cyclometallated compounds **1a**, **1b** and **1c** respectively, where Schiff base ligands act as bidentate [C, N] and bind to ruthenium through iminic nitrogen and C6 benzyl carbon. The other two ruthenium coordination positions are occupied by the *p*-cymeno ligand (acting as hexhapto) and the chlorine ligand.



It should be noted that in the specific case of ligand **c**, the cyclometallation reaction with the ruthenium metal salt causes the loss of the starting imine's phenyl ring's boronic substituent.

2. When the cyclometallated compound **1a** is put to reaction with silver triflate and with the triphenylphosphine ligand subsequently added in, the chlorine ligand is abstracted and the triphenylphosphine ligand enters the ruthenium coordination sphere, obtaining compound **2a**.

