

Deseño e propiedades de compostos metálicos moleculares e supramoleculares

Design and properties of molecular and supramolecular metallic compounds

**Memoria del Trabajo de Fin de Grado
en Ciencias Químicas.
Por Gonzalo Vázquez Mariño**

Muchas Gracias

A mis tutores del presente proyecto, D. Alberto Fernández y D. Jesús Fernández Sánchez por lo que me han enseñado, ayudado y por la gran paciencia que han tenido conmigo.

Muchas gracias a mis padres que siempre me han apoyado, intentando ponerme siempre las cosas lo más fácil posible, dándome las fuerzas necesarias y las ganas para llegar a ser graduado en ciencias químicas alguna vez .

Muchas gracias a mi tutora Mariajo, por darme la confianza necesaria para seguir adelante y convertirse en una amiga dentro de la universidad.

Muchas gracias al equipo de investigación de química inorgánica que me han ayudado a dar este ultimo paso tan importante, y sobre todo por ese buen rollo que siempre ha reinado en el laboratorio y en la salita.

A mis compañeros y grupo de amigos por hacerme la vida mas feliz , y en especial a mi compañero de clase Jotita , que me ha ayudado desinteresadamente a lo largo de la carrera y en especial este ultimo año.

Por ultimo muchas gracias a todas aquellas personas que han confiado en mi, y han creído que este año sería el último .

Gon

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO.....	6
1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.....	6
1.2.1 Naturaleza del metal.....	6
1.2.2. Naturaleza del átomo dador:.....	7
1.2.3. Naturaleza del carbono metalado:.....	8
1.2.4. Tamaño del anillo ciclotmetalado.....	9
1.2.5. Denticidad de los ligandos en los compuestos ciclotmetalados.....	10
1.2.6. Complejos derivados de ligandos [C,N,O].....	11
1.3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.....	13
1.3.1 Reacción de ciclotmetalación.....	13
1.4. CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN.....	14
1.4.1 Naturaleza del disolvente.....	14
1.4.2 Agente metalante.....	15
1.4.3. Presencia de una base.....	15
1.4.4. Temperatura y tiempo de reacción:.....	15
1.5. APLICACIONES.....	15
1.5.1 Química médica.....	16
1.5.2 Síntesis orgánica.....	16
1.5.3 Fotoquímica.....	17
1.5.4. Metalmesógenos.....	17
1.6 COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE RUTENIO.....	18
16.1. Aplicación de compuestos ciclorutenados.....	19
2. Antecedentes y objetivos	21
3. Parte Experimental.....	23
3.1. REACTIVOS y DISOLVENTES:.....	24
3.1.1. Reactivos.....	24
3.1.2. Disolventes.....	24
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:.....	25
3.3 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS:.....	26
3.3.1. Síntesis de 3-EtOC ₆ H ₄ C(H)=N(2'-OH-5'- ^t BuC ₆ H ₃) (a).....	26
3.3.2. Síntesis de 4-(OH)-3,5-(CH ₃)C ₆ H ₂ C(H)=N[2'-(OH)-5'- ^t BuC ₆ H ₃] (b).....	27
3.4 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS.....	28
3.4.1. Síntesis de [Pd{3-(EtO)C ₆ H ₃ C(H)=N(2'-O-5'- ^t BuC ₆ H ₃)} ₄ (1a).....	28
3.4.2. Síntesis de [Pd{3,5-(CH ₃)-4-OHC ₆ HC(H)=N(2'-O-5'- ^t BuC ₆ H ₃)} ₄ (1b) ...	29
3.4.3. Síntesis de [Ru{3-(EtO)C ₆ H ₃ C(H)=N(2'-O-5'-(^t Bu)C ₆ H ₃)}Cl(p-Me- ⁱ Pr-C ₆ H ₄)] (2a)	30
.....	30
4. Discusión de resultados.....	32
4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:.....	33
4.2. LIGANDOS a Y b.....	37
4.3. COMPLEJOS TETRANUCLEARES [C,N,O].....	39
4.4. COMPUESTO MONONUCLEAR DE RUTENIO.....	43
4.4.1. Difracción de Rayos X de Monocristal.....	46
5. Resultados y conclusiones.....	48
6. Abreviaturas.....	52

RESUMEN

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de la síntesis y caracterización estructural de compuestos ciclometalados de paladio y compuestos de coordinación de rutenio derivados de bases de Schiff potencialmente tridentadas del tipo [C,N,O].

Los ligandos se han preparado por condensación de 3-etoxibenzaldehído y 3,5-dimetil-4-hidroxi-benzaldehído con 2-amino-4-(*tert*-butil)fenol en cloroformo. La reacción de dichos ligandos con acetato de paladio(II) en tolueno conduce a la obtención de complejos ciclometalados, en los cuales el ligando actúa como tridentado [C,N,O], formando un anillo ciclometalado y un anillo de coordinación fusionados sobre el átomo del metal. Una cuarta posición de coordinación del paladio está ocupada por un átomo de oxígeno del grupo fenolato de otra unidad ciclometalada, actuando como bidentado puente entre dos fragmentos ciclometalados; de esta manera se obtiene un compuesto tetrámerico que contiene un anillo Pd₄O₄ y en el que los ligandos ciclometalados se encuentran enfrentados dos a dos.

Sin embargo, en la reacción con *dicloro-di-μ-clorobis*(*p*-cimeno)dirutenio(II), se obtiene un compuesto de coordinación en el cual el ligando base de Schiff actúa como bidentado [N,O]. La esfera de coordinación del átomo de rutenio se completa con el grupo *p*-cimeno actuando como ligando hexahapto, y un átomo de cloro.

RESUMO

O presente traballo céntrase no estudo da síntese e caracterización estrutural de compostos ciclometalados de paladio e compostos de coordinación de rutenio derivados de bases de Schiff potencialmente tridentados do tipo [C,N,O].

Os ligandos prepáranse por condensación de 3-etoxibenzaldehído y 3,5-dimetil-4-hidroxi-benzaldehído e 2-amino-4-(*tert*-butil)fenol en cloroformo. A reacción destes ligandos con acetato de paladio(II) en tolueno conduce a obtención dos complexos ciclometalados, nos que o ligando actúa como tridentado [C,N,O], formando un anel ciclometalado e un anel de coordinación fusionados co átomo de metal. Unha cuarta posición de coordinación do paladio vese ocupada polo átomo de osíxeno do grupo fenolato de outra unidade ciclometalada, actuando coma bidentado ponte entre dous fragmentos ciclometalados; desta xeito obtense un composto tetramérico que contén un anel Pd₄O₄ e no que os ligandos ciclometalados encontranse enfrentados dous a dous.

Sen embargo, na reacción con *dicloro-di-μ-clorobis*(*p*-cimeno)dirutenio(II) obtense un composto non ciclometalado, no cal o ligando base de Schiff actúa coma bidentado [N,O]. A esfera de coordinación do átomo de rutenio complétase co ligando *p*-cimeno, actuando coma hexahaptoligando, e un átomo de cloro.

SUMMARY

The present work has centred on the study of the synthesis and structural characterization of cyclometallated compounds of palladium and coordination compounds of ruthenium derived from potentially tridentate [C,N,O] Schiff bases.

Ligands have been prepared via condensation of 3-ethoxybenzaldehyde and 3,5-dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde with 2-amine-4-(*tert*-butyl)phenol in chloroform. Reaction of these ligands with palladium(II) acetate in toluene yields the cyclometallated complexes, in which the ligand is acting in a [C,N,O] tridentate mode and contain two fused rings (a cyclometallated and a coordination rings) in the coordination sphere of the metal. A fourth coordination position around the palladium atom is occupied for an oxygen atom from the phenolate group of other cyclometallated fragment acting as a bidentate; hereby it is obtained a tetrameric compound which possesses a Pd₄O₄ ring and a face-to-face disposition of the cyclometallated fragments.

Nevertheless, the reaction with *dicloro-di-μ-chlorobis*(*p*-cymene)diruthenium yields a coordination compound in which the Schiff base acts as a [N,O] bidentate ligand. The coordination sphere at ruthenium is completed by the hexahapto *p*-cymene group and a chlorine atom.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO.

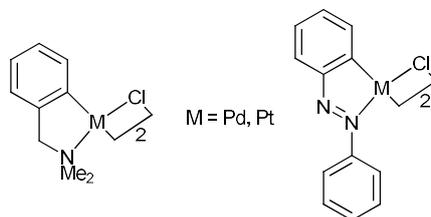
Los compuestos organometálicos son aquellos que contienen, al menos, un enlace directo metal-carbono con un ligando orgánico. Dentro de los ligandos orgánicos podemos encontrar una gran variedad de especies, desde alcanos o alquenos, pasando por los carbonilos, hasta los compuestos aromáticos o heterocíclicos.

Los compuestos ciclometalados son complejos organometálicos que se caracterizan por presentar un anillo quelato que contiene dos enlaces contiguos: por un lado, un enlace covalente coordinado entre el ión central (generalmente un átomo de un metal) y un átomo dador y, por otro lado, un enlace entre el átomo central y un átomo de carbono. En estos compuestos existe un único enlace σ metal-carbono, lo que permite diferenciarlos de los quelatos típicamente inorgánicos, en los que el ligando se une al metal mediante dos o más enlaces coordinados, y de los compuestos metalocíclicos, en los que el metal y el ligando se unen a través de dos o más enlaces σ metal-carbono.



M = Metal de Transición Y= Átomo dador

Las primeras reacciones de ciclometalación descritas en la bibliografía se referían a ligandos orgánicos en los cuales el átomo dador y el carbono metalado se encontraban en posiciones *orto* de un anillo aromático, por lo empezó utilizando el término “*orto*-metalación”¹, que se sustituyó por el de “ciclometalación”¹ cuando se observó que la reacción podía tener lugar sobre otros átomos de carbono, en otra posición o incluso no aromáticos.



1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

A continuación se comentan brevemente algunos de los factores estructurales y electrónicos de los compuestos ciclometalados tales como: la naturaleza del metal, átomo dador y del metal, así como el tamaño del anillo ciclometalado.

1.2.1 Naturaleza del metal.

Se encuentra una gran variedad de compuestos ciclometalados con diferentes centros metálicos, los más comunes son los que presentan unas configuraciones electrónicas d^6 y d^8 ²³⁴⁵⁶

1

S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

2 O. Crespo, B. Eguillor, M. Esteruelas, I. Fernández, J. García-Raboso, M. Gómez-Gallego, M. Martín-Ortiz, M. Oliván, M. A. Sierra, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5328.

3 Chang-Jiang Yao, Ren-Hui Zheng, Qiang Shi, Yu-Wu Ahong, Jiannian Yao, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5680.

4 Elumarai Kumaran, Weng Kee Leong, *Organometallics*, **2012**, 31, 4849.

pertenecientes a átomos de los grupos de transición 6, 7, 8, 9 y 10.

d⁶: Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III).

d⁸: Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

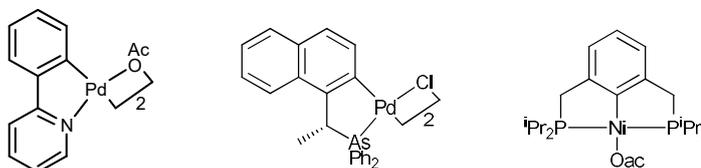
De todas formas, son especialmente abundantes los ejemplos de compuestos ciclometalados que presentan un centro metálico procedente del grupo 10 y, especialmente, de Pd(II). Estos últimos presentan un amplio abanico de aplicaciones, como por ejemplo su participación en reacciones de activación de enlaces C-H, o su utilización como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado u oxidación de hidrocarburos.

No obstante, a pesar de que estos son los más abundantes, no son los únicos, y se conocen complejos ciclometalados de los demás grupos de transición⁸⁻⁷⁸⁹ así como de elementos de transición interna¹⁰⁻¹¹¹² y de los grupos principales¹³⁻¹⁴¹⁵.



1.2.2. Naturaleza del átomo dador:

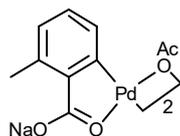
El tipo de átomo dador presente en los ligandos orgánicos que dan lugar a la formación de compuestos ciclometalados son generalmente elementos que pertenecen a los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.



- Grupo 15: N, P, As, Sb

- Grupo 16: O, S, Se

-
- 5 E. C. Volve, D. R. Manke, E. R. Bartholomew, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Organometallics*, **2010**, 29, 6642.
 - 6 E. Baranoff, B. Curchod, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 215.
 - 7 M. Galajov, A. Galindo, C. García, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Parra, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8399.
 - 8 J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5430.
 - 9 K. A. Frazier, R. D. Froese, Y. He, J. Klosin, C. N. Theriault, P. C. Vosejka, Z. Zhou, *Organometallics*, **2011**, 30, 318.
 - 10 R. Jiao, M. Xue, X. Shen, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1448.
 - 11 D. Wang, D. Cui, W. Miao, S. Li, B. Huang, *Dalton Trans.*, **2007**, 4576.
 - 12 J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338.
 - 13 J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338.
 - 14 A. Beleaga, V.R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8830.
 - 15 N. C. Breit, T. Ancelet, J. W. Quail, G. Schatte, J. Müller, *Organometallics*, **2011**, 30, 6150.



De entre todos ellos, el más empleado es el nitrógeno, como por ejemplo en aminas terciarias¹⁶, piridina¹⁷, azobenceno¹⁸ y sobre todo iminas¹⁹, estas últimas debido a que dan lugar a compuestos ciclometalados de manera sencilla y con rendimientos bastante elevados.

De esta forma, los ligandos con átomo dador de nitrógeno experimentan las reacciones de ciclometalación con mayor facilidad y mejor rendimiento, seguidos por los ligandos con átomo dador de fósforo^{20,21}, siendo los compuestos ciclometalados con arsénico²² y antimonio²³ como átomo dador más difíciles de obtener y menos estables que los análogos anteriores. La misma tendencia se observa para los elementos del grupo 16. Este comportamiento se puede relacionar con la basicidad del átomo dador, de manera que se observa que, en general, el metal tiende a enlazarse a aquellos heteroátomos que se comportan como bases más fuertes, siguiendo el orden N>P>As. Cuando se desciende en los grupos los orbitales que alojan a los electrones de los pares no enlazantes del heteroátomo van aumentando de tamaño y haciéndose más difusos, por lo tanto, el heteroátomo se comporta como peor base de Lewis (peor dador de electrones) disminuyendo la estabilidad del complejo formado. Debe tenerse en cuenta que el grado de basicidad del átomo dador puede controlarse tanto a través de su hibridación como a través de la naturaleza de sus sustituyentes, de esta forma, una hibridación sp^2 y la presencia de sustituyentes que aumenten la densidad electrónica en el heteroátomo maximizan la basicidad.

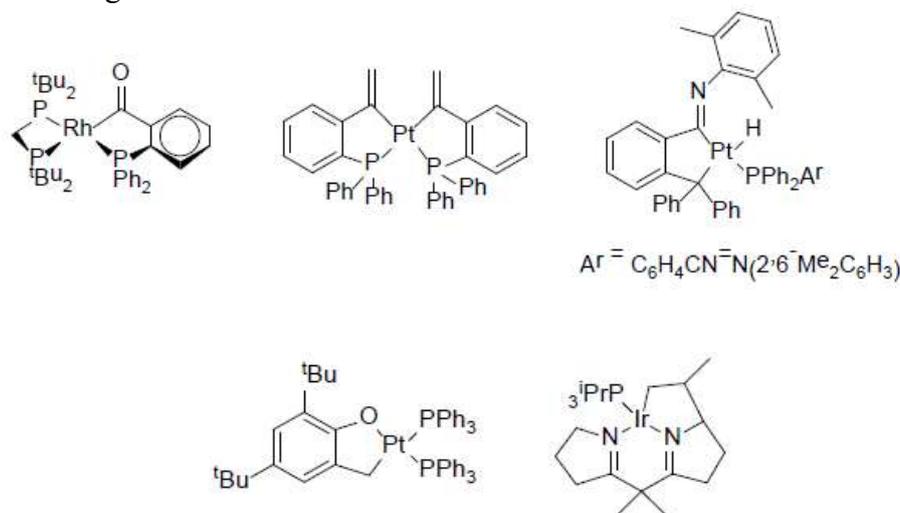
Por otro lado también es posible encontrar compuestos ciclometalados en los que la función dadora es ejercida por un sistema π , bien sea un grupo alilo²⁴, un alqueno²⁵, un alquino²⁶, un ciclopentadienilo²⁷ o un anillo fenílico²⁸

1.2.3. Naturaleza del carbono metalado:

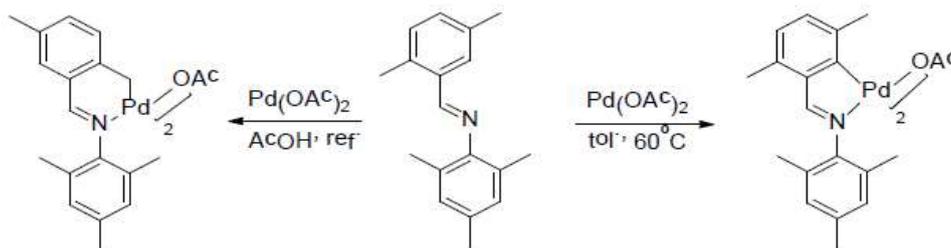
La mayor parte de los complejos ciclometalados se han obtenido por metalación de un átomo de carbono sp^2 aromático. Esto se debe a que la fortaleza de los enlaces Pd-C sp^2 en comparación con los Pd-C sp^3 es mayor tal como se demuestra experimentalmente^{29,30}. No obstante,

-
- 16 K. Chen, S. A. Pullakart, M. Ma, Y. Li, P-H Leung, Dalton Trans., **2012**, 41, 5391.
 17 D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. Klein, T. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 17050.
 18 O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, Organometallics, **2011**, 30, 4910.
 19 A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Ruiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, Organometallics, **2011**, 30, 386.
 20 V. A. Stepanova, L. M. Egan, L. Stahl, I. P. Smoliakova, J. Organomet. Chem., **2011**, 696, 3162.
 21 L. M. Martínez-Prieto, C. Melero, D. del Río, P. Palma, J. Cámpora, E. Álvarez, Organometallics, **2012**, 31, 1425.
 22 J. Kok-Peng, G-K Tan, J. J. Vittal, P-H Leung, Inorg. Chem., **2003**, 42, 7674.
 23 M. A. Bennet, D. L. Milner, J. Am. Chem. Soc., **1969**, 6983.
 24 A. C. Albéniz, P. Espinet, Y. S. Lin, Organometallics, **1997**, 16, 4138
 25 L. R. Falvello, S. Fernández, C. Larraz, R. Llusar, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia Organometallics, **2001**, 20, 1424
 26 T.M. Huang, R.H. Hsu, C. S. Yang, J. T.Chen, G. H. Lee, Y. Wang, Organometallics, **1994**, 13, 3657
 27 W. H. Bernskoetter, J. A.Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, Organometallics, **2006**, 25, 1092
 28 T. J. Gelbach, P. S. Pregoosin, A. Albinati, F. Rominger, Organometallics, **2001**, 20, 1932
 29 P. L. Alsters, P. F. Engel, M. P. Hogerheide, M. Copijn, A. L. Spek, G. van Koten, Organometallics, **1993**, 12, 1831.
 30 W. D. Jones, Inorg. Chem., **2005**, 44, 4475.

se conocen numerosos casos de átomos de carbono con hibridación sp^2 no aromáticos ciclometalados, como por ejemplo pertenecientes a grupos olefinicos³¹, carbonílicos³² o imínicos³³. También se conocen complejos ciclometalados en los que el átomo de carbono presenta una hibridación sp^3 de origen bencílico³⁴ o alifático³⁵.



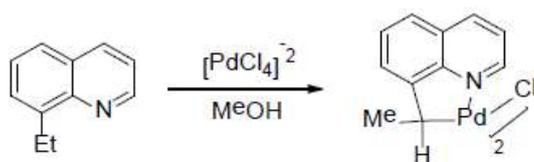
Se observa que la tendencia a la metalación aumenta en el sentido $C_{saturado} < C_{olefinico} < C_{aromatico}$, si bien este orden se puede modificar escogiendo las condiciones de reacción óptimas y empleando un agente metalante adecuado, consiguiendo activar preferentemente un enlace Csp^3-H ^{36,37} en lugar de uno Csp^2-H .



1.2.4. Tamaño del anillo ciclometalado.

Los compuestos ciclometalados más abundantes son aquellos que forman anillos de cinco miembros, debido a su elevada estabilidad³⁸. Así por ejemplo, a pesar de que un carbono primario se metala más fácilmente que uno secundario³⁹, la 8-etilquinolina reacciona con tetracloropaladato(II) de litio para dar un compuesto de cinco miembros y no de seis, es decir, el carbono que reacciona es el secundario y no el primario.

- 31 J. Chen, C. Shin, H. H-Y Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, 2012, 31, 1817.
 32 A. B. Chaplín, J. F. Hooper, A. S. Weller, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4885.
 33 T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.
 34 R.Y. Mawo, D. M. Jonson, J.L.Wood, I.P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 33
 35 V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics*, **2007**, 26, 4321
 36 D. J. Cárdenas, A. M. Echevarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882.
 37 D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vola, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2010**, 29, 3303.
 38 A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manssero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2000**, 19, 4295.
 39 A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 117.



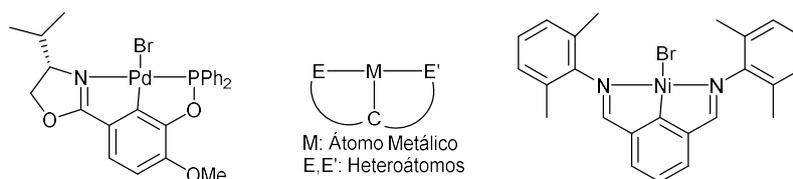
También existen compuestos ciclometalados con anillos de seis miembros⁴⁰, e incluso de siete⁴¹ o incluso ocho⁴² miembros, si bien son más escasos. Los compuestos con anillos de tres y cuatro miembros son poco habituales puesto que el ciclo que se forma es muy inestable al presentar una gran tensión.

1.2.5. Denticidad de los ligandos en los compuestos ciclometalados.

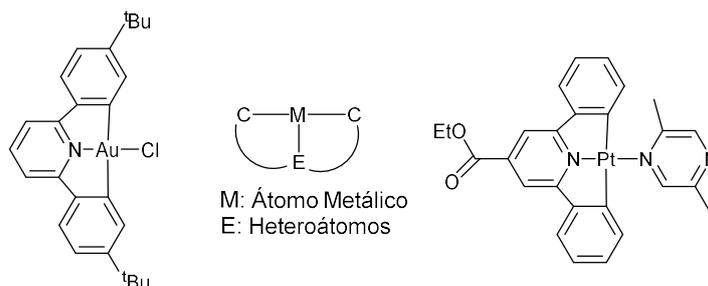
Los ligandos presentes en compuestos ciclometalados actúan como ligandos bidentados quelatos [Y,C], en los que la unión al metal se lleva a cabo a través de un átomo dador (Y) y un átomo de carbono (C).

Por otra parte es posible que, si en la estructura del ligando están presentes otros átomos o grupos dadores con una disposición adecuada, éste podría comportarse como polidentado. Es posible establecer una clasificación para estos ligandos basándose en el número y posición relativa de los átomos de carbono metalados y de los átomos dadores.

Ligandos tridentados [Y,C,Y']^{43,44}.



Ligandos tridentados [C,Y,C]^{45,46}.



Ligandos tridentados [C,C,Y]⁴⁷.

40 D. Aguilar, R. Bielsa, M. Contel, A. Lledós, R. Navarero, T. Soler, E. P. Urriolabeta, *Organometallics*, **2008**, 27, 2929

41 F. Maassarani, M. Pfeiffer, G. Leborgne, *Organometallics*, **1987**, 6, 2029

42 J. Dupont, M. Pfeiffer, M. A. Rotteveel, A. Decian, J. Fischer, *Organometallics*, **1989**, 8, 1116

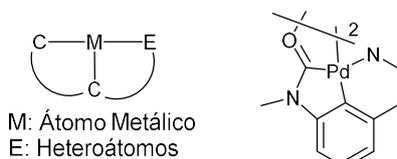
43 J. Zhang, W. Gao, X. Lang, Q. Wu, L. Zhang, Y. Mu, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9639.

44 B-S. Zhang, W. Wang, D-D. Shao, X-Q. Hao, J-F. Gong, M-P. Song, *Organometallics*, **2010**, 29, 2579.

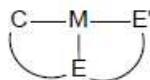
45 S. Fuertes, C.H. Woodall, P. R. Raithby, V. Silicia, *Organometallics*, **2012**, 31, 4228.

46 D-A. Rosca, A. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7247.

47 D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.



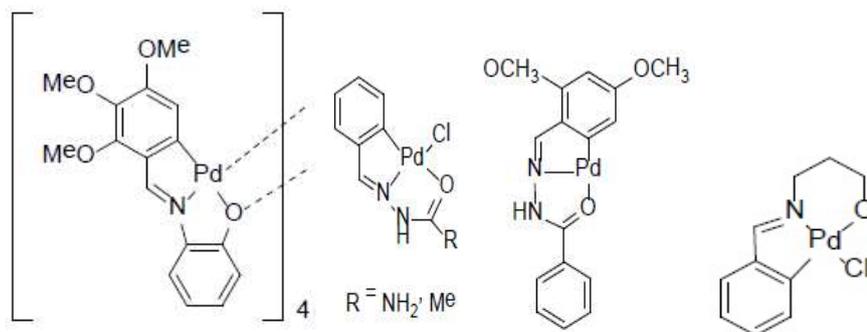
Ligandos tridentados [C,Y,Y']



Los ligandos orgánicos que se han utilizado para el estudio de los compuestos ciclometalados en este trabajo han sido ligandos tridentados, en concreto ligandos tridentados del tipo [C,N,O], estos ligandos reaccionan con sales de Pd(II) para dar complejos con un anillo quelato de coordinación [N,O] y un anillo ciclometalado [C,N] unidos al metal. Por ello, se prestará a continuación especial atención a estos ligandos tridentados [C,N,O].

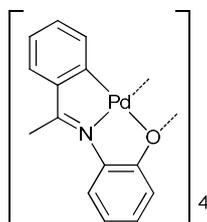
1.2.6. Complejos derivados de ligandos [C,N,O].

Los compuestos derivados de ligandos [C,N,O] no son habituales, y suelen ser compuestos derivados de acetilhidrazonas, semicarbazonas^{48,49} y bases de Schiff^{50,51}.



En estos compuestos se producen dos anillos fusionados al centro metálico: uno de ellos es un anillo quelato ciclometalado y el otro es un anillo quelato inorgánico con átomos dadores de N y O. Por otra parte, existe una importante diferencia estructural ya que para los compuestos que poseen en su estructura un grupo hidroxilo fenólico en posición orto presentan estructuras tetranucleares, como la indicada en primer lugar en la anterior figura. Por el contrario, el resto de los compuestos son mononucleares.

El primer compuesto ciclometalado de Pd(II) con estructura tetramérica derivado de un ligando [C,N,O] fue obtenido por H. Yang *et al* en 1992⁵².



Esta estructura es similar a la que presentan los compuestos derivados de tiosemicarbazonas

48 J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 4, 1.

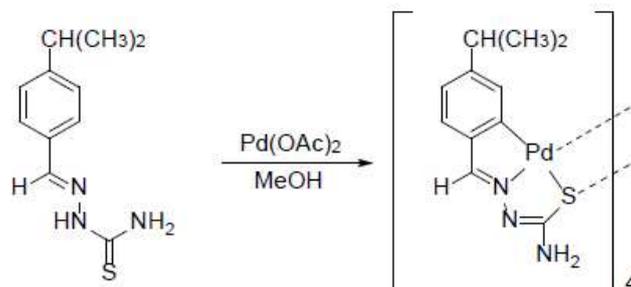
49 S. Das, S. Pal, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 352.

50 D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 965.

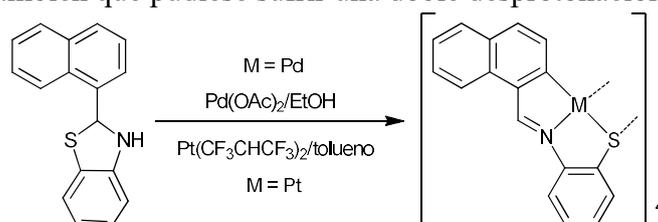
51 S. Pérez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1599.

52 H. Yang, M. A. Khan, K. M. Nichilas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**

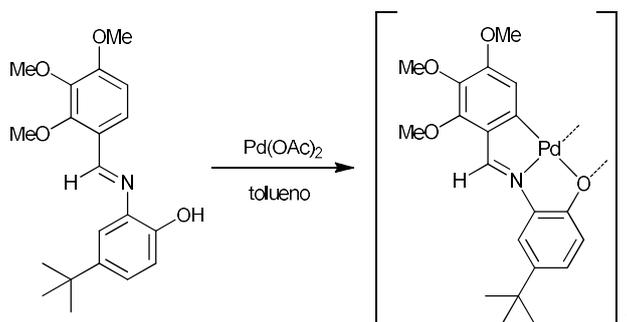
[C,N,S] cuando sufren la reacción de ciclometalación con sales de Pd(II)⁵³ (al contrario que los complejos formados a partir de semicarbazonas [C,N,O], que son mononucleares)⁵⁴. En el tetrámero, la cuarta posición de coordinación del paladio, en cada grupo [Pd-Ligando], se ve ocupada por un átomo de azufre de otra unidad [Pd-Ligando] actuando como puente. Durante la reacción de ciclometalación se produce una doble desprotonación del ligando, en el nitrógeno del grupo hidracina y en el anillo del grupo bencilidénico.



Por otro lado Kawamoto *et al.*⁵⁵ publicaron que la síntesis de complejos tetranucleares derivados de benzotiazolinas [C,N,S], también sufren una doble desprotonación del ligando durante la reacción, dando lugar a compuestos similares. Por lo tanto los resultados publicados permiten concluir que, para que se produzca la formación del tetrámero a partir de una reacción de ciclometalación, es necesario un ligando que pudiese actuar como tridentado [C,N,X] siendo X un átomo del grupo 16, y también que pudiese sufrir una doble desprotonación en su estructura.



A partir de estos resultados se han preparado complejos tetraméricos derivados de las bases de Schiff [C,N,O], ya que estos sufren la doble desprotonación (en el anillo bencilidénico y en el hidrogeno del grupo fenol). En el producto final, la esfera de coordinación del metal está ocupada por un nitrógeno imínico, un oxígeno fenólico, un carbono del anillo bencilidénico y un átomo de oxígeno de otra unidad (oxígeno puente).



53 J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1999**, 4193.

54 A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1988**, 41, 1399.

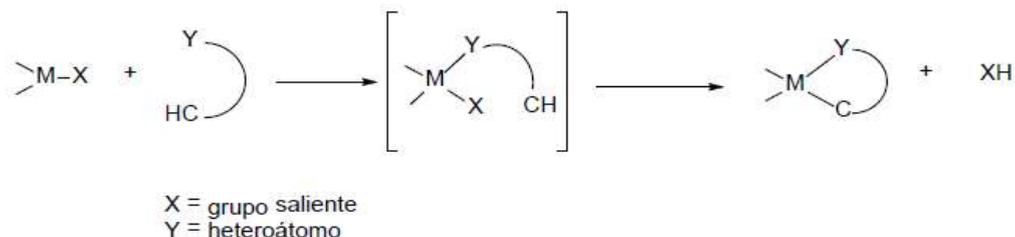
55 T. Kawamoto, I. Nagasawa, Y. Kushi, T. Konno, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348, 217.

1.3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Para la preparación de compuestos ciclometalados el método de síntesis más sencillo y directo es la reacción de ciclometalación, donde se produce un activación directa del enlace C-H. No obstante, también se pueden obtener por otros métodos como la adición oxidante, la reacción de transmetalación, adición nucleófila a enlaces insaturados...

1.3.1 Reacción de ciclometalación.

La primera reacción de ciclometalación fue descrita en 1963 por Kleiman y Dubeck⁵⁶, e implicaba una orto-metalación dado que la activación del enlace C-H tenía lugar en posición orto del anillo aromático con respecto al sustituyente que contenía un el átomo dador. Se han propuesto varios mecanismos⁵⁷ para estas reacciones, siendo el más estudiado el que se refiere a ligandos que contienen en su estructura anillos aromáticos, y que transcurre a través de dos pasos⁵⁸: primero tiene lugar una interacción del átomo dador y el metal que origina un compuesto de coordinación y, a continuación, se produce el ataque del metal a un enlace C-H con la pérdida del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente cuya estabilidad será un factor importante en la



formación del ciclometalado⁵⁹.

Para los ligandos orgánicos que presenten un anillo fenílico, es necesario tener en cuenta la regioselectividad de la reacción en el caso de que existen átomos de carbono diferentes en el anillo susceptibles de ser metalados. Uno de los factores más importantes a tener en cuenta es el efecto estérico, ya que en un anillo fenílico si la posición 2 está funcionalizada, la metalación se realizará sobre el átomo del carbono 6 de anillo, ya que la esta posición orto es la única libre para metalar y es la única que conduce a la formación de un anillo de cinco miembros⁶⁰. Pero si, por ejemplo, las dos posiciones orto presentan enlaces C-H y están presentes de sustituyentes como grupos metoxilo en las posiciones 3 y 4 no se produce ningún complejo ciclometalado⁶¹.

56 J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1544

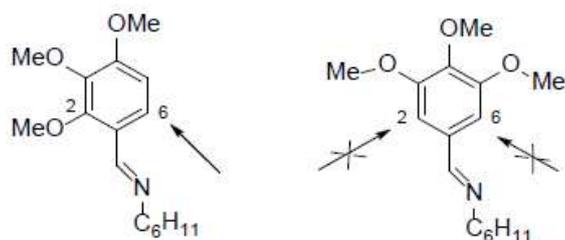
57 A.D. Ryabov. *Chem. Rev.*, 1990, 90, 403

58 J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, 18, 327.

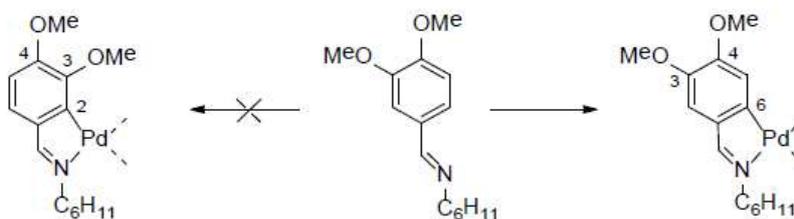
59 M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1977, 16, 73.

60 J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 566, 93.

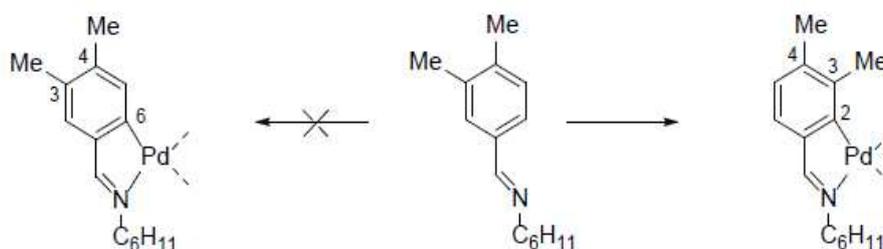
61 J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Suárez, D. Lata, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, M. López-Torres, *Trends in Organometallic Chemistry*, 1997, 2, 21.



Debido al impedimento estérico que provoca la libre rotación de los metilos sobre el átomo de O, el metal no puede acceder a los enlaces C2-H y C6-H. Este hecho se confirma cuando se observa que la reacción de ciclometalación de un anillo bencilidénico disustituido por dos grupos metoxilo en las posiciones 3 y 4 sólo se metala en el carbono 6 y no en el 2⁶².



Sin embargo si se cambian los grupos metoxilos por grupos menos voluminosos, como por ejemplo grupos metilo, se reducen el impedimento estérico y se obtienen con facilidad los compuestos metalados en la posición 2 (contigua al nuevo grupo, más pequeño)⁶³.



1.4. CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN.

Muy diversos factores influyen en las reacciones de ciclometalación: el disolvente, el agente metalante, la presencia o no de una base, la temperatura y tiempo de reacción....

1.4.1 Naturaleza del disolvente

El disolvente es muy importante en el proceso de ciclometalación ya que suele ocupar posiciones vacantes en la esfera de coordinación del metal que suelen ser activas en el desarrollo del proceso. Además, modifica la densidad electrónica en el átomo metálico, pudiendo favorecer el

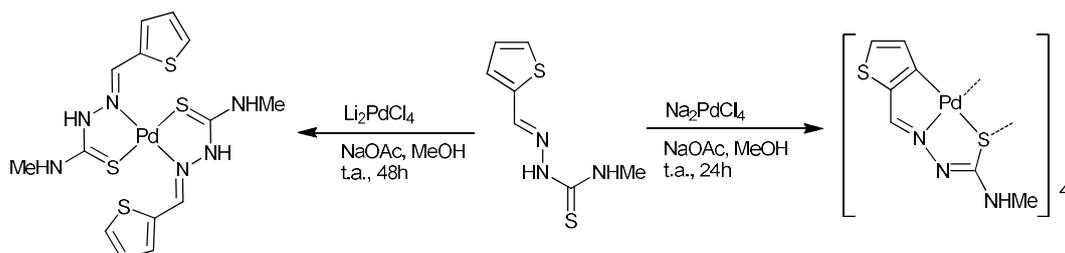
62 J. M. Vila, A. Suárez, M. T. Pereira, E. Gayoso, *Polyhedron*, 1987, 6, 1003.

63 J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso, M. Gayoso; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1986, 16, 499.

proceso e incluso, en ocasiones, determina la regioselectividad de la reacción.⁶⁴

1.4.2 Agente metalante

El tipo de agente metalante para llevar a cabo la reacción es algo muy importante, ya que determinará tanto la naturaleza del producto final⁶⁵, como el grado de metalación del ligando⁶⁶. Por ejemplo los agentes reactivos de paladio más habituales son: PdCl₂, Pd(OAc)₂, M₂[PdCl₄] (M = Li, Na, K), Pd(acac)₂ (acac = acetilacetonato), entre otros. Se ha propuesto que el orden en el que aumenta la electrofilia del átomo de Pd(II) en estos reactivos es Pd(OAc)₂ > Li₂[PdCl₄] > PdCl₂, lo que justifica su distinta eficacia como agentes metalantes⁶⁷.



1.4.3. Presencia de una base

Las reacciones de ciclometalación por lo general implican la pérdida de átomos de hidrógeno en los ligandos, que se combina con un grupo saliente adecuado, lo cual puede provocar problemas en algunas ocasiones, por ejemplo la hidrólisis del complejo metalado si tras la pérdida del hidrógeno éste se combina para dar lugar a un ácido como HCl. Por ello en muchas reacciones de ciclometalación es preciso la introducción de una base en el medio de reacción, utilizando bases con una alta capacidad aceptora de protones. La base más utilizada es el NaOAc⁶⁸ aunque también se puede utilizar aminas terciarias alifáticas (Et₃N, Bu₃N)

1.4.4. Temperatura y tiempo de reacción:

Ambos factores, temperatura y tiempo, determinan tanto el producto que se obtiene (de hecho, temperaturas demasiado bajas o tiempos muy cortos de reacción favorecen la formación de compuestos de coordinación en lugar del producto de ciclometalación deseado)⁶⁹, como el rendimiento y la pureza del proceso, o que se produzcan reacciones secundarias.

1.5. APLICACIONES

El interés en los últimos años por la síntesis de compuestos ciclometalados ha aumentado debido a su uso en diferentes campos de la ciencia, como puede ser la química médica, la síntesis orgánica o la obtención de nuevos materiales, entre otros.

64 R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

65 A. G. L. Ligtenbarg, E. K. van den Beuken, A. Meetsma, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Speck, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1998**, 263.

66 R. M. Ceder, J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276, C31.

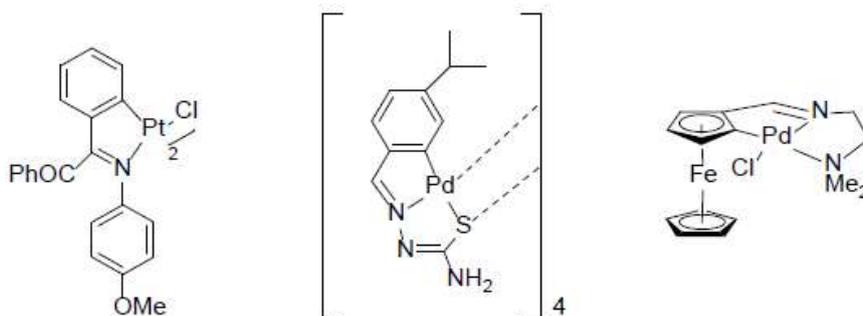
67 V. Fuchita, H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2079.

68 (a) B. L. Shaw, M. M. Truelock, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 102, 517. (b) V. I. Sokolov, L.L. Trotskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 537

69 R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.

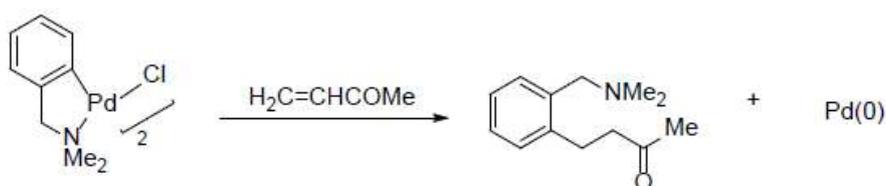
1.5.1 Química médica.

En la década de los sesenta se descubrieron las propiedades antitumorales del *cis*-platino^{70,71}, *cis*-PtCl₂(NH₃)₂, que llevaron a los científicos a trabajar e intentar mejorar las características de este compuesto, intentando a su vez disminuir los efectos secundarios y buscando nuevos compuestos activos. Entre ellos, han sido muy utilizados los compuestos de Pd(II) y Pt(II) con diferentes bases de Schiff⁷², tiosemicarbazonas⁷³ o ferroceno⁷⁴, compuestos que han presentado algún tipo de actividad antitumoral frente a determinadas células cancerígenas sobre las que el *cis*-platino no resultaba efectivo, además de presentar una toxicidad menor con respecto a éste. El tipo de sustituyentes es muy importante para definir la actividad específica de estos compuestos, así como la naturaleza del metal y de los coligandos que se encuentran en su esfera de coordinación⁷⁵.



1.5.2 Síntesis orgánica.

La formación de compuestos ciclometalados da lugar a la activación de enlaces tanto C-H como C-halógeno, de manera que, aprovechando la reactividad del enlace M-C formado, se puede funcionalizar el ligando en la posición del carbono metalado, de este modo, los compuestos ciclometalados se pueden emplear como intermediarios en las reacciones de inserción de alquenos, alquinos o isocianuros orgánicos, pequeñas moléculas orgánicas, que reaccionan precisamente sobre el enlace σ metal-carbono, dando lugar a nuevos productos que pueden ser liberados por demetalación de una manera relativamente sencilla.



70 B. Rosenberg, L. Vancamp, T. Krigas, *Nature*, **1965**, 205, 698.

71 B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.

72 C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. Rodríguez, J. L. García-Ruano, P. R. Raithby, J. R. Masaguez, C. Alonso, *J. Med. Chem.*, **1993**, 24, 3795.

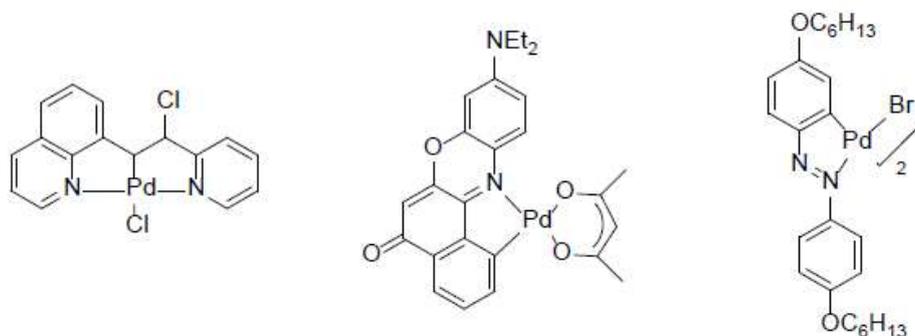
73 A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguez, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Med. Chem.*, **1998**, 9, 1399.

74 A. G. Quiroga, J. M. Pérez, E. I. Montero, D. X. West, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 4, 293.

75 X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2549.

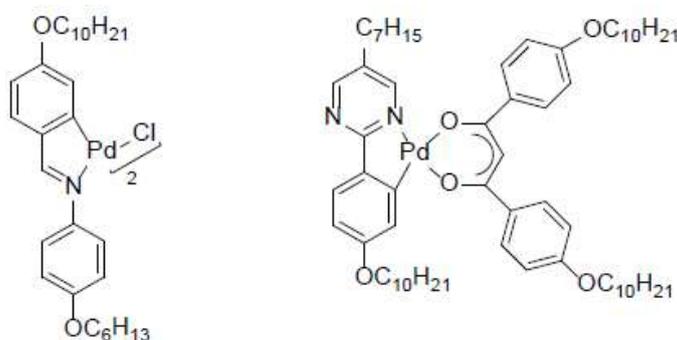
1.5.3 Fotoquímica.

Los compuestos orgánicos y organometálicos luminiscentes han sido muy estudiados en los últimos años por sus potenciales aplicaciones prácticas en la obtención de diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs). Los primeros compuestos ciclometalados de paladio, publicados por Kutal *et al*, fueron derivados de azobencenos asimétricos disustituidos que presentaban propiedades luminiscentes⁷⁶. Ghedini *et al*⁷⁷ o Dupont *et al*⁷⁸ han obtenido recientemente paladaciclos que también muestran propiedades semejantes tanto en estado sólido como en disolución.



1.5.4. Metalmesógenos.

Los metalmesógenos son cristales líquidos que contienen átomos metálicos⁷⁹ que se caracterizan por tener un mesofase intermedia entre el estado líquido y el sólido. De esta manera estos compuestos, combinan las propiedades típicas de los cristales líquidos, como la fluidez, con otras propias de los complejos metálicos, como el color, el magnetismo y las propiedades eléctricas. Por todo esto son muy interesantes, sobre todo, para diversas aplicaciones tecnológicas⁸⁰.



Uno de los grupos más extensamente estudiados son los complejos ciclometalados de Pd(II). En estos compuestos es característica la existencia de largas cadenas hidrocarbonadas que se orientan en el espacio según el modo de coordinación de los ligandos al átomo central (que, por otra parte puede ser uno o más, generando entonces compuestos polinucleares). Los ligandos más empleados son los derivados de iminas aromáticas^{81,82,83}, fenilpiridina⁸⁴ o fenilpirimidina⁸⁵ debido

76 Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P. A. Grutsch, M. Santhanam, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8153.

77 M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198.

78 C. S. Consorti, G. Ebeling, F. Rodembusch, V. Stefani, P. R. Livotto, F. Rominger, F. H. Quina, C. Yihwa, J. Dupont, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 530.

79 J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, Germany, **1996**, VCH, Weinheim

80 R. Gimenez, D. P. Lydon, J. L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 527

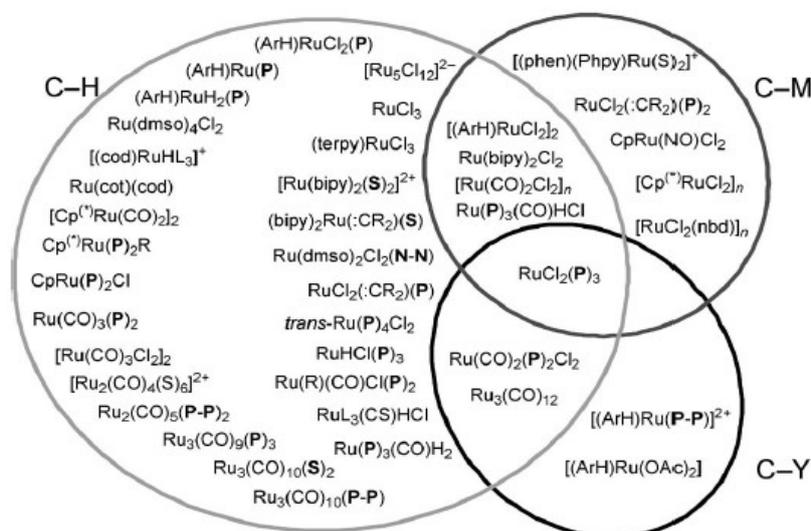
81 B. B. Eran, D. Singer, K. Praefcke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 111.

principalmente a su estabilidad térmica y a la facilidad que presentan para adoptar diferentes geometrías moleculares.

1.6 COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE RUTENIO

En los últimos años el rutenio se ha presentado como un nuevo metal con una alta capacidad para dar lugar a la formación de compuestos ciclometalados, no obstante, el número de productos de este tipo descritos en la bibliografía no es muy alto y, desde luego, mucho menor que los ejemplos ya publicados con otros metales como paladio y platino.

De hecho, a día de hoy son muchos los compuestos de rutenio que se utilizan como reactivos de partida en reacciones de obtención de compuestos ciclometalados, y es prácticamente imposible realizar una clasificación sistematizada de estos compuestos con respecto a los ligandos más idóneos para utilizar en cada caso en particular. La siguiente figura indica los tipos de sustratos (ligandos C-H y C-Y, complejos C-M) y compuestos de Ru que ya han sido utilizados hasta la fecha.

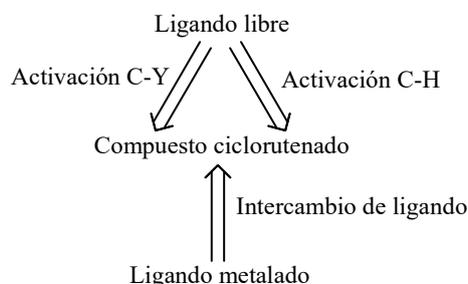


C-H: ligandos con enlaces carbono-hidrógeno

C-Y: ligandos con enlace carbono-elemento (Y = P, N, grupo saliente...)

C-M: compuestos organometálicos de otros metales

En este sentido, se pueden exponer tres tipos principales de vías de síntesis de compuestos ciclometalados: la activación de un enlace C-H, la activación de un enlace C-Y, y el intercambio de ligandos sobre otros compuestos con enlace M-C.



82 L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1189.

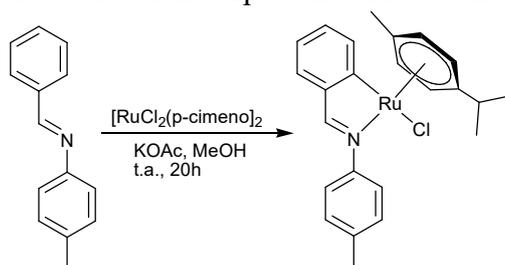
83 M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, 30, 711.

84 T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Böegel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 991.

85 T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 887.

La naturaleza del mecanismo de tales procesos es todavía un tema de investigación en la mayoría de los casos. Está claro que tanto factores estéricos como electrónicos influyen en el resultado del proceso, si bien parece ser que la existencia de posiciones de coordinación libres (o, al menos, la presencia de ligando fácilmente desplazables) en el centro de Ru, sin importar cuál sea su estado de oxidación formal, es una condición para la viabilidad de la propia ciclometalación.

En el presente trabajo los ligandos utilizados pertenecen al grupo de los derivados con enlaces C-H, de manera que se pretende la escisión de este enlace C-H utilizando como agente metalante $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$. Este compuesto se ha mostrado como un agente metalante útil, por ejemplo en la reacción con ariliminas en presencia de KOAc produce complejos de rutenio (II), ciclometalados estables, mediante activación/desprotonación del enlace C-H.



La activación⁸⁶ catalítica del enlace C-H y la funcionalización de arenos con catalizadores de rutenio(II) es un área muy estudiada y en constante desarrollo debido a los éxitos obtenidos en la arilaciones directas y en reacciones de alquenilación. La selectividad de estas reacciones catalíticas normalmente se ve controlada por un grupo director, como por ejemplo un heterociclo nitrogenado, que está unido al centro metálico. El mecanismo de funcionalización del enlace sp^2 C-H implica, como paso inicial, la fácil formación de un intermediario ciclometalado [C,N] a través de la desprotonación del enlace orto-C-H y un posterior enlace con el átomo de rutenio que se ve favorecida por la utilización de una base. Este paso fundamental de la formación del enlace C-Ru es seguido por una adición oxidativa de haluros de arilo que conducen a la arilación o por una inserción de alquenos que conducen a la alquenización de C-H después de la β eliminación. Sin embargo, sorprendentemente, mientras que las bases de Schiff pueden ser funcionalizadas por arilación catalítica con catalizadores de rutenio(II), su ciclometalación con complejos de rutenio (II) no es sencilla.

16.1. Aplicación de compuestos ciclorutenados

Aunque muchos complejos de rutenio (sobre todo compuestos de coordinación) han sido ampliamente utilizados⁸⁷ con éxito en catálisis homogénea, los compuestos ortometalados de este metal todavía no se utilizan a fondo y, por lo tanto, aún no se han demostrado todo su potencial. Sin embargo, algunos ejemplos de complejos ciclorutenados han dado buenos resultados en procesos catalíticos y son prometedores de cara el futuro. Por ejemplo, estos compuestos son eficaces en reacciones de orto-deuteración, formación de enlaces C-C y de transferencia de hidrógeno (por ejemplo, en el caso de la reducción de cetonas o aldehídos).

Por otra parte, si bien presentan muchas propiedades fisicoquímicas en común con otros compuestos de coordinación con configuración electrónica d^6 , ofrecen características específicas muy interesantes, que están vinculadas al enlace rutenio-carbono incluido en el anillo quelato de

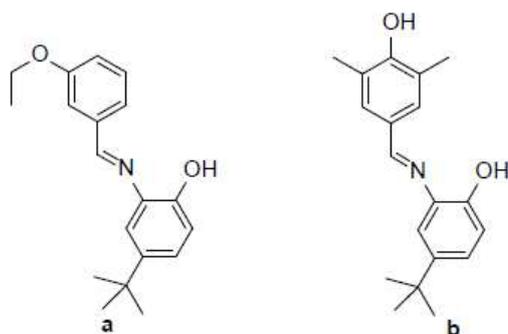
86 B. Li., T. Roisnel, C. Darcel, P.H. Dixneuf; *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10934

87 J.P. Djukic, J.B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817

coordinación. Es de destacar que los trabajos publicados sobre tales propiedades se refieren a complejos en donde el átomo de carbono unido al rutenio es aromático, y donde el átomo dador del quelato es un átomo de nitrógeno con hibridación sp^2 .

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Como se ha comentado en el apartado de introducción, se ha podido comprobar que ligandos base de Schiff funcionalizados con grupos fenol experimentan la reacción de ciclometalación con acetato de paladio(II) para dar complejos de estructura tetramérica, tras experimentar el ligando una doble desprotonación por parte. De acuerdo con estos antecedentes uno de los objetivos del presente trabajo fue la preparación de ligandos base de Schiff de estructura similar a los descritos en el apartado de introducción para, posteriormente, determinar si su comportamiento frente al acetato de Pd(II) es similar. En concreto, se prepararán los siguientes ligandos:



Por otro lado, tal y como se ha descrito en la bibliografía, la reacción de dicloro-di- μ -cloro bis(*p*-cimeno)dirutenio(II) con ligandos base de Schiff bidentados permite la obtención de compuestos ciclometalados en condiciones de reacción suaves. Con estos antecedentes se decidió fijar como otro objetivo el estudio de la reactividad de los ligandos arriba indicados con el complejo de Ru(II) a fin de comprobar si los primeros pueden experimentar la reacción de ciclometalación y, en caso de ser así, si se comportan como bidentados o tridentados.

Adicionalmente, se llevará a cabo la caracterización de los compuestos que se sintetizan mediante las técnicas habituales de espectroscopía de RMN y espectrometría de masas.

Por todo ello, con este Trabajo de Fin de Grado se pretenden una serie de objetivos relacionados con el repaso y afianzamiento de muchas de las competencias adquiridas a lo largo de la carrera, tanto específicas, como transversales y nucleares, todas ellas competencias fundamentales para un correcto desarrollo de la actividad profesional y aprendizaje continuado a lo largo de la vida.

3. Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. REACTIVOS y DISOLVENTES:

3.1.1. Reactivos

- Reactivos inorgánicos:

Acetato de paladio (Fluka, 47% Pd)

Tetraclorobis(4-cimene)dirutenio (Johnson Matthey, 32,95% Ru)

Acetato de Sodio (Aldrich, 99%)

- Reactivos orgánicos

3-Etoxibenzaldehido (Aldrich, 98%)

3,5-Dimetil-4-hidroxi-benzaldehido (Aldrich, 95%)

2-Amino-4-tert-butilfenol (Aldrich, 98%)

Para la realización de columnas cromatográficas se utilizó gel de sílice 60 (Fluka) de 70-230 mallas ASTM, actividad 2-3 según Bockmann.

Para la cromatografía en capa fina (TLC) se utilizaron placas de sílica gel Sigma-Aldrich, para visualizar las manchas se empleó una lámpara de ultravioleta visible.

3.1.2. Disolventes

Acetona (Panreac, 99.5%)

Cloroformo (Panreac, 99.9%)

Diclorometano (Panreac, 99.8%)

Dietiléter (Panreac, 99.7%)

Hexano (Panreac, 95%)

Tolueno (Panreac, 99.5%)

Los disolventes, cuando ha sido necesario, se han sometido a reflujo bajo atmósfera de argón en presencia de un agente desecante para obtener los disolventes totalmente secos (anhídros). Los agentes desecantes empleados fueron los siguientes: Na/benzofenona para el tolueno y pentóxido de fósforo para diclorometano y cloroformo.

Para la realización de los espectros de RMN se prepararon las muestras empleando el disolvente deuterado dmsd, CD₃SOCD₃ (SDS, 99.8%)

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:

Se han empleado diferentes técnicas para caracterizar los productos obtenidos en cada una de las reacciones. Los resultados se muestran en la parte experimental.

Espectroscopia de RMN.

Todos los espectros de RMN de ^1H , de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se registraron en el espectrofotómetro BRUKER AV-300F (300 MHz para ^1H ; 75.5 MHz para ^{13}C) y BRUKER AC-500F (125.8 MHz para ^{13}C).

Espectroscopia de IR.

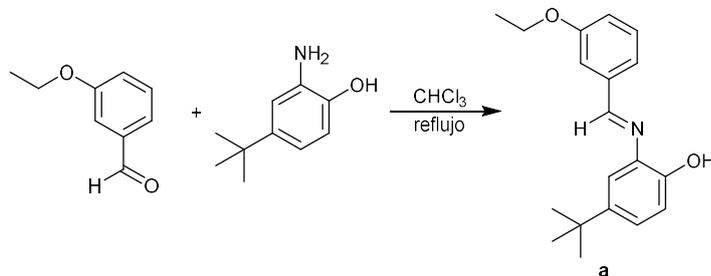
Para la realización de los espectros de ATR (Attenuated Total Reflectance) se usó un espectrómetro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR.

Espectrometría de masas.

Los espectros de masas se obtuvieron empleando un espectrómetro de masas de sector magnético *Thermo MAT95XP*, mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB) con iones Cs^+ utilizando alcohol nitrobenílico como matriz (3-NBA).

3.3 SINTESIS DE LOS LIGANDOS:

3.3.1. Síntesis de 3-EtOC₆H₄C(H)=N(2'-OH-5'-^tBuC₆H₃) (a)



	masa(g)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
3-etoxibenzaldehído	0,852	149,51	5,698	1
2-amino-4-terbutilfenol	0,9410	165,15	5,698	1
a	1,6945	297,39	5,968	1

Una disolución de 3-etoxibenzaldehído y 2-amino-4-terbutilfenol en ca. 50 ml de cloroformo se calentó a reflujo durante 24 h en un aparato Dean-Stark modificado. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a presión reducida en un rotavapor para obtener finalmente un aceite amarillo que se secó a vacío en un desecador.

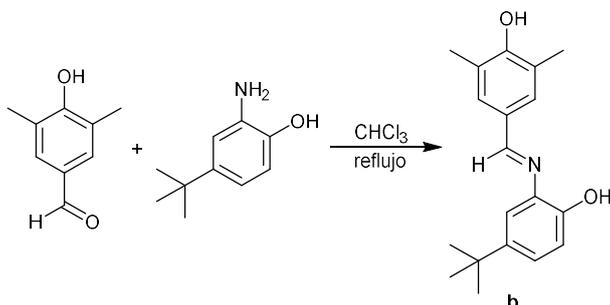
a: aceite amarillo oscuro. Rto.: 89%

IR (cm⁻¹): 1622m, ν (C=N).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 8.77 [s, 1H, H_i], 8.70 [s, 1H, OH], 7.65 [m, 1H, H₂], 7.55 [d, 1H, H₆], 7.40 [t, 1H, H₅, ³J(H₅H₆) = 7.7, ³J(H₅H₄) = 7.9], 7.19 [d, 1H, H₈], 7.10 [dd, 1H, H₁₀, ³J(H₁₀H₁₁) = 8.6, ⁴J(H₁₀H₈) = 2.4], 7.06 [m, 1H, H₄], 6.80 [d, 1H, H₁₁], 4.11 [q, 2H, CH₂, ³J(CH₂CH₃) = 6.9], 1.37 [t, 3H, CH₃], 1.28 [s, 9H, ^tBu].

RMN ¹³C-{¹H} (75.5 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 159.3 [s, C=N], 159.2 [s, C₃], 149.2 [s, C₁₂], 142.2 [s, C₉], 138.4 [s, C₇], 137.3 [s, C₁], 130.1 [s, C₆], 124.5 [s, C₅], 122.2 [s, C₁₀], 118.3 y 113.6 [s, C₂/C₄], 116.4 [s, C₈], 115.9 [s, C₁₁], 63.6 [s, CH₂], 34.3 [s, C(CH₃)₃], 31.8 [s, C(CH₃)₃], 15.1 [s, CH₃].

3.3.2. Síntesis de 4-(OH)-3,5-(CH₃)C₆H₂C(H)=N[2'-(OH)-5'-^tBuC₆H₃] (b)



	Masa (g)	Pm (g/mol)	mmol	Nºeq
3,5-Me ₂ -4-OH-benzaldehído	0,100	150,170	0,630	1
2-amino-4-tert-butilfenol	0,107	165,240	0,630	1
B	0,187	297,390	0,630	1

En un balón de 100 cm³ se disuelven las cantidades especificadas de 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehído y en cloroformo (*ca.* 50 ml). La disolución resultante se refluje con agitación magnética durante 24 horas en un aparato Dean-Stark. Finalizado el reflujo, se observa un cambio de color en la disolución, de amarillo a marrón claro. Se deja enfriar y se elimina el disolvente a presión reducida en un rotavapor. Una vez seco, se obtiene un producto (líquido aceitoso) de color marrón oscuro, que se lleva a sequedad en un desecador.

El producto obtenido, impurificado con amina libre, se purifica por cromatografía en una columna rellena de gel de sílice. Con una mezcla de hexano:diclorometano (1:1) se eluyó una banda amarilla de la que se aisló producto deseado como un aceite amarillo oscuro tras eliminar el disolvente a presión reducida.

b: aceite amarillo oscuro. Rto.: 81%

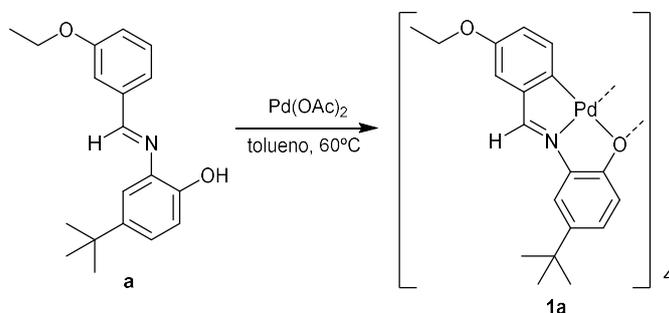
IR (cm⁻¹): 1621d, ν (C=N).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.56 [s, 1H, OH], 8.52 [s, 1H, H_i], 7.61 [s, 2H, H₂/H₆], 7.11 [d, 1H, H₈], 7.04 [dd, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.4, ⁴*J*(H₁₀H₈) = 2.4], 6.78 [d, 1H, H₁₁], 3.31 [s, 6H, 3-CH₃/5-CH₃], 1.27 [s, 9H, ^tBu].

RMN ¹³C-{¹H} (75.5 MHz, DMSO, δ ppm, *J* Hz): δ = 159.1 [s, C=N], 156.8 [s, C₄], 148.9 [s, C₁₂], 142.1 [s, C₉], 138.0 [s, C₇], 123.5 [s, C₁₀], 129.8 [s, C₂/C₆], 128.2 [s, C₁], 124.7 [s, C₃/C₅], 116.1 [s, C₈], 115.5 [s, C₁₁], 34.35 [s, C(CH₃)₃], 31.88 [s, C(CH₃)₃], 17.0 [s, 3-CH₃/5-CH₃].

3.4 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

3.4.1. Síntesis de $[\text{Pd}\{3\text{-(EtO)C}_6\text{H}_3\text{C(H)=N(2'-O-5'-tBuC}_6\text{H}_3)\}]_4$ (**1a**)



En un tubo Schlenck se preparó una disolución del ligando **a** en tolueno anhidro (10 mL), se añadió la cantidad adecuada de acetato de paladio(II), se burbujeó una corriente de argón durante 3 minutos y la mezcla resultante, bajo agitación, se calentó a 60 °C durante 44h. El sólido rojo que apareció en la mezcla de reacción se separó por filtración y se secó a vacío.

	masa(g)	Pm(g/mol)	mmol	Nºeq
a	0,131	297,390	0,441	1,11
Pd(OAc) ₂	0,089	224,490	0,397	1
1a	0,160	1607,200	0,397	1

1a: Sólido rojo. Rto.: 81%

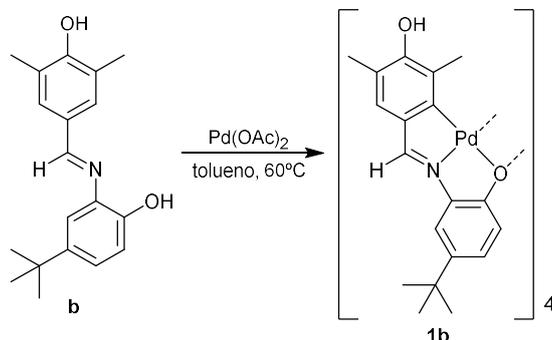
IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C=N})$ 1603 d cm⁻¹.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.30 [s, 1H, H_i], 7.11 [d, 1H, H₁₁], 6.97 [dd, 1H, H₄, ³*J*(H₄H₅) = 8.8, ⁴*J*(H₄H₂) = 2.3], 6.86 [d, 1H, H₈], 6.59 [dd, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.4, ⁴*J*(H₁₀H₈) = 2.8], 6.27 [d, 1H, H₅], 3.96 [q, 2H, CH₂, ³*J*(CH₂CH₃) = 6.9], 1.30 [t, 3H, CH₃], 1.21 [s, 9H, ^tBu].

RMN ¹³C-¹H (125.8 MHz, DMSO, δ ppm, *J* Hz): δ = 170.4 [s, C₁₂], 160.6 [s, C=N], 157.1 [s, C₃], 154.6 [s, C₆], 148.0 [s, C₉], 137.8 [s, C₇], 136.6 [s, C₁], 134.0 [s, C₅], 129.3 [s, C₁₀], 120.4 y 113.7 [s, C₂/C₄], 116.2 [s, C₈], 115.6 [s, C₁₁], 63.4 [s, CH₂], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 31.7 [s, C(CH₃)₃], 15.1 [s, CH₂].

MS-FAB (m/z): 401.1, [(L-2H)PdH]⁺; 802.1, [(L-2H)Pd]₂H]⁺; 1607.1, [(L-2H)Pd]₄H]⁺.

3.4.2. Síntesis de $[\text{Pd}\{3,5\text{-(CH}_3\text{)-4-OHC}_6\text{HC(H)=N(2'-O-5'-tBuC}_6\text{H}_3)\}]_4$ (**1b**)



En un tubo Schlenk se preparó una disolución del ligando **a** en 10 ml de tolueno anhidro, y se añadió la cantidad necesaria de acetato de paladio(II), posteriormente, se burbujeó una corriente de argón durante 5 minutos y la mezcla resultante (de color rojizo claro) se calentó bajo agitación a 60 °C durante 44 h. En el seno de la disolución precipitó un sólido de color rojo oscuro que se filtró y se secó a vacío.

	masa(g)	Pm(g/mol)	mmol	Nºeq
b	0,1089	297,39	0,366	1,11
Pd(OAc) ₂	0,074	224,49	0,329	1
1b	0,132	1607,2	0,329	1

1b: sólido rojo. Rto.: 60%

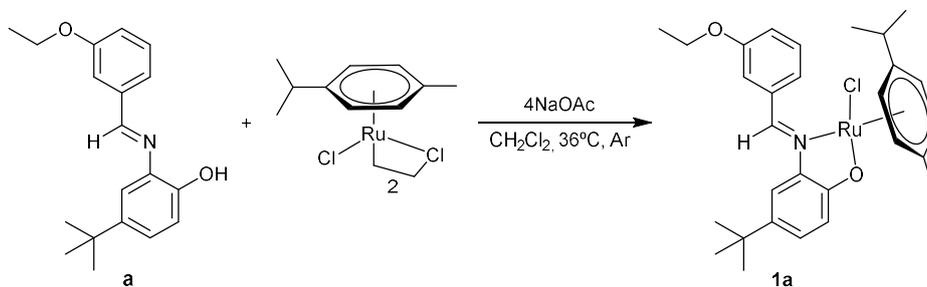
IR (cm⁻¹): 1602m, ν(C=N).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 7.95 [s, 1H, H_i], 7.24 [d, 1H, H₁₁], 7.13 [s, 1H, OH], 6.92 [dd, 1H, H₁₀, ³J(H₁₀H₁₁) = 8.6, ⁴J(H₁₀H₈) = 1.9], 6.70 [s, 1H, H₂], 6.60 [d, 1H, H₈], 2.10 [s, 3H, CH₃], 1.43 [s, 3H, CH₃], 1.21 [s, 9H, ^tBu].

RMN ¹³C-¹H} (125.8 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 162.9 [s, C₁₂], 159.9 [s, C=N], 155.1 [s, C₄], 153.3 [s, C₆], 143.5 [s, C₉], 139.2 [s, C₇], 135.9 [s, C₁], 131.2 [s, C₅], 130.9 [s, C₁₀], 129.3 [s, C₈], 128.6 [s, C₁₁], 125.1 [s, C₂], 118.7 [s, C₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 31.7 [s, C(CH₃)₃], 16.8 [s, CH₃], 13.1 [s, CH₃].

MS-FAB (m/z): 401.1, [(L-2H)PdH]⁺; 802.1, [{(L-2H)Pd}₂H]⁺; 1607.1, [{(L-2H)Pd}₄H]⁺.

3.4.3. Síntesis de [Ru{3-(EtO)C₆H₃C(H)=N(2'-O-5'-(^tBu)C₆H₃)}Cl(*p*-Me-ⁱPr-C₆H₄)] (2a)



En un tubo Schlenck se preparó una disolución del ligando **a** en diclorometano anhidro (10 mL) y se añadió la cantidad adecuada de tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio y acetato de sodio. Se burbujeó una corriente de argón durante 5 minutos y la mezcla resultante, de color rojizo, se calentó a 36 °C bajo agitación durante 68 horas. La disolución, de color rojo oscuro, se llevó a sequedad, y el sólido resultante se trituroó con éter dietílico. Al filtrar se obtuvo un precipitado rojo que posteriormente se purificó por recristalización.

	masa(g)	Pm(g/mol)	mmol	Nºeq
a	0,149	297,390	0,5	2
[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂	0,152	609,760	0,25	1
NaOAc	0,820	82,030	1	4
2a	0,291	582,17	0,5	2

2a: cristales rojos. Rto.: 61%

IR (cm⁻¹): 1595d, ν(C=N).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ=9.36 [s 1H, Hi], 7.96 [m, 1H, H₂], 7.80 [d, 1H, H₆, ³J(H₆H₅) = 7.9], 7.57 [d, 1H, H₈, 4J(H₁₀H₈) = 2.3], 7.62 [t, 1H, H₅, ³J(H₅H₄) = 8.0], 6.56 [dd, 1H, H₄, ³J(H₄H₅) = 8.7, ⁴J(H₄H₆) = 2.0], 7.11 [dd, 1H, H₁₀, ³J(H₁₁H₁₀) = 8.1, ⁴J(H₁₀H₈) = 2.1], 6.56 [d, 1H, H₁₁, ³J(H₁₁H₁₀) = 8.7], 5.40 [d, 1H, ³J = 5.6], 5.05 [d, 1H, ³J = 5.9], 4.85 [d, 1H, ³J = 5.9], 4.30 [d, 1H, ³J = 5.6] {H₁₃/H₁₄/H₁₆/H₁₇}, 4.17 [m, 2H, CH₂CH₃, ³J(CH₂CH₃) = 6.9], 2.06 [s, 3H, CH₃], 1.38 [t, 3H, CH₂CH₃], 1.28 [s, 9H, ^tBu], 1.05 [d, 3H, CH(CH₃)₂, ³J(ⁱPrH₁₈) = 6.9], 1.00 [d, 3H, CH(CH₃)₂, ³J(ⁱPrH₁₈) = 6.8].

RMN ¹³C-{¹H} (125.8 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 167.35 [s, C₁₂], 160.78 [s, C=N], 158.47 [s, C₁₃], 139.20 [s, C₉], 137.56 [s, C₇], 136.03 [s, C₁], 129.67 [s, C₆], 127.04 [s, C₅], 123.04 [s, C₁₀], 118.43 [s, C₂], 117.23 [s, C₈], 116.62 [s, C₁₁], 112.95 [s, C₄], 100.07 [s, C₁₅/C₁₈], 85.92, 82.65, 81.40, 79.83 [s, C₁₃/C₁₄/C₁₆/C₁₇], 63.82 [s, CH₂], 34.28 [s, C(CH₃)₃], 32.05 [s, C(CH₃)₃], 30.87 [s, C₁₉], 22.45 [s, ⁱPr], 22.11 [s, ⁱPr], 18.75 [s, CH₃], 15.15 [s, CH₃CH₂].

MS-FAB (m/z): 532.18 [(L-H)(*p*-cimeno)Ru]⁺

Tabla. Datos de resolución y refinamiento del complejo **2a**.

Fórmula empírica	C ₂₉ H ₃₆ ClNO ₂ Ru
Temperatura	100(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 14.4793(5) Å α = 90° b = 12.3506(4) Å β = 110.726(2)° c = 16.2883(5) Å γ = 90°
Z	4
Intervalo θ de la medida	1.620 to 26.459°
Reflexiones independientes	5594 [R _{int} = 0.1190]
Datos / restricciones / parámetros	5594 / 88 / 339
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0650, wR ₂ = 0.1658
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.1450, wR ₂ = 0.2116
Principales picos diferenciales (positivo y negativo)	0.948 and -1.028 e.Å ⁻³

4. Discusión de resultados

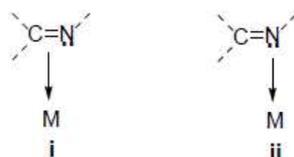
4.DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:

Espectroscopia IR.

La espectroscopia IR permite conocer datos relevantes sobre la coordinación del grupo imino, estudiando la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ propia de los ligandos utilizados en el presente trabajo, que aparece sobre los 1600 cm^{-1} y es un valor fundamental en el estudio de la unión entre el átomo metálico y la agrupación $\text{C}=\text{N}$. Esta banda se encuentra solapada con otras bandas propias del ligando como las de vibraciones causadas por $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anillos aromáticos y, dependiendo de los cambios que se pueden producir en el entorno del grupo imino, su intensidad y posición presentarán variaciones importantes. En este sentido, en iminas no conjugadas del tipo $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$ aparece en el espectro infrarrojo a una frecuencia de $1673\text{-}1663\text{ cm}^{-1}$, sin embargo, cuando estas se conjugan, por ejemplo a un anillo aromático ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$) o a dos anillos aromáticos ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}$) la señal se encuentra, respectivamente, entre $1656\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$ y $1636\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado, la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ depende del tipo de unión que existe entre el grupo imino y el átomo metálico⁸⁸. Esta unión puede efectuarse de dos maneras, a través de un doble enlace o a través del par electrónico del átomo de nitrógeno. Puede dar lugar a dos situaciones diferentes representadas a continuación:



Teniendo en cuenta las situaciones anteriores se interpreta que, en la primera representación (i), la donación que existe de carga al metal se realiza por parte del orbital $\pi(\text{C}=\text{N})$ enlazante, lo que genera un debilitamiento de dicho enlace, y por lo tanto las señales de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ se verán desplazadas hacia números de onda menores en el espectro IR. Por otra parte, si el ion metálico es capaz de retrodonar carga electrónica al orbital del orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino, dicho efecto se verá aumentado por la retrodonación.

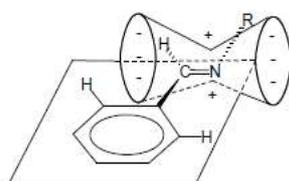
En la segunda situación (ii), la donación de carga sobre el metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, este par electrónico, se encuentra en un orbital no enlazante de este, por lo que no influirá en la fuerza del enlace $\text{C}=\text{N}$. En esta situación también es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$, que da lugar a un desplazamiento hacia números de onda inferiores en la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$.

De esta manera, aunque la unión del átomo metálico a la agrupación $\nu(\text{C}=\text{N})$ produce el mismo efecto, ya que en las dos situaciones disminuye la frecuencia de vibración, este desplazamiento es más importante en el caso i que en el caso ii. En los compuestos ciclotalados sintetizados en el presente trabajo la unión del átomo de metal al grupo $\text{C}=\text{N}$ se producía tal y como se esquematiza en la situación ii, disminuyendo la $\nu(\text{C}=\text{N})$, con respecto al ligando libre, sobre $20\text{-}35\text{ cm}^{-1}$.

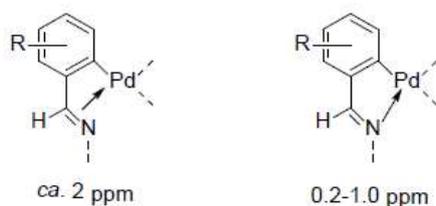
Espectroscopia de RMN de ^1H .

Esta técnica resulta de gran utilidad para la elucidación estructural de los compuestos organometálicos. Gracias al RMN de ^1H se puede demostrar tanto la unión del ligando que forma el anillo ciclometalado al átomo de metal como la coordinación de otros ligandos a la esfera de coordinación del metal.

El protón imínico⁸⁹ que se origina en la reacción de condensación que da lugar a las bases de Schiff resuena en torno a 8.9-8.0 ppm. Este valor a campo bajo es debido a que dicho protón cae dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico³, tal y como se puede ver en la siguiente figura, donde se representan las diferentes zonas, de apantallamiento (+) y de desapantallamiento (-), del doble C=N.



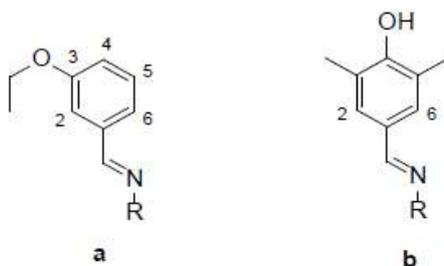
La coordinación del átomo metálico al grupo imino se confirma por el desplazamiento que sufre la señal del protón imínico hacia campo alto con respecto a su posición en el ligando libre. También nos permite deducir el modo de coordinación que tuvo lugar, ya que de acuerdo con Ustynyuk et al.⁴, en función de la magnitud de dicho desplazamiento se puede determinar si la unión tiene lugar a través del par electrónico solitario del átomo de nitrógeno ($\Delta\delta = 0.2-1.0$ ppm) o a través del doble enlace ($\Delta\delta$ ca. 2 ppm):



La formación del enlace σ Metal-carbono conlleva la desaparición de la señal correspondiente al hidrógeno que ha sido sustituido por el metal. Por lo tanto, se produce una disminución en la multiplicidad de las señales de los protones que estaban acoplados al mismo, mientras que los patrones de acoplamiento de los demás protones no se ven modificados apreciablemente⁹⁰, por consiguiente el análisis del espectro no solo evidencia la metalación del ligando, también permite analizar la regioselectividad de la metalación.

89 A. van Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3007.

90 S. F. Dyke, S. N. Quessy, *Transition Met. Chem.*, **1982**, 7, 233.



En el ligando **a**, las posiciones 2 y 6 no son equivalentes, de modo que la metalación podría llevarse a cabo en una u otra posición. Si la metalación se produjese en la posición 6, como consecuencia de la desaparición de la señal de H6 se verían modificadas las señales de los protones H4 y H5. Por otro lado si la metalación se produjese en la posición 2 la señal de H2 desaparecería y la multiplicidad del resto de las señales se mantendría. En el caso del ligando **b**, la sustitución del anillo fenílico hace equivalentes las posibles posiciones de metalación 2 y 6, pero si la metalación se lleva a cabo en cualquiera de ellas quedaría una única señal singlete cuya integración correspondería a un único átomo de hidrógeno.

Espectroscopia de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$.

Este tipo de espectroscopía de RMN sirve para confirmar las estructuras propuestas y apoyar así la base de otras técnicas. La asignación de las señales suele realizarse por comparación con las especies precursoras y por la posibilidad de realizar experimentos DEPT-135, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, se invierten la de los carbonos secundarios y no sufren alteración alguna las de los carbonos primarios o terciarios. Hay que tener en cuenta que la metalación del ligando provoca que se modifique su densidad electrónica, de modo que varía notablemente la posición de las señales de su espectro y por otra parte también se observa un desplazamiento hacia campo bajo de la señal del carbono que la experimenta⁹¹, y este desplazamiento también se observa, en menor magnitud, en los carbonos adyacentes. Para el carbono imínico se observa un desplazamiento menos acusado, si bien esto confirma la coordinación al metal^{92,93}.

Espectrometría de masas.

Esta técnica es muy útil ya que da información sobre la estructura, la composición y las relaciones isotópicas de los átomos en los complejos.

Los espectros de masas de los compuestos del presente trabajo se obtuvieron mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos seguido de detección de los iones positivos, denominada FAB. La determinación estructural se realizó de acuerdo con la observación de los iones moleculares $[\text{M}]^+$ y pseudomoleculares $[\text{MH}]^+$, y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas propuestas y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos⁹⁴. Las señales de

91 P. S. Pregosini, R. W. Kuntz, 31P y 13C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in P. Diehl, E. Fluck y R. Kosfeld (eds.), NMR, Vol. 16, Springer, Berlin, 1979.

92 A. Albinati, *Organometallics*, **1990**, 9, 379.

93 P. J. Steel, G. B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 327, 101.

94 L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 49.

los fragmentos que contienen el átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones que cubren aproximadamente un intervalo de m/z de 10 uma/e, debido a la presencia de numerosos isótopos de este elemento, de hecho, el isótopo más abundante es el $^{106}_{95}\text{Pd}$, con un 27.3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa superior al 10% .

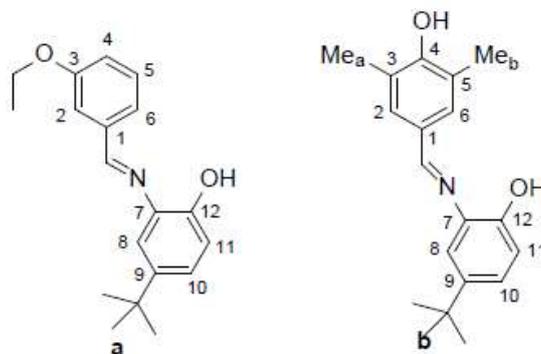
Estudio de difracción rayos X

Gracias a la obtención de una muestra adecuada para el compuesto de coordinación de rutenio, se ha podido utilizar la técnica de difracción de rayos X de monocristal, una técnica que nos ha ayudado a dilucidar con exactitud la estructura molecular de esta especie química.

Utilizar esta técnica exige disponer de un monocristal adecuado, lo que quiere decir que debe respetar unas dimensiones mínimas y no se deben encontrar fracturados ni maclados, y tampoco deben de ser opacos. Otra de las limitaciones de esta técnica es que la información que ofrece sobre la estructura de la especie en estado sólido no siempre es igual a las que presenta el compuesto en disolución. Por último, hay que tener en cuenta que esta técnica no permite detectar la posición exacta de átomos ligeros en la proximidad de otros más pesados, lo cual se puede solucionar mediante adecuados programas de refinamiento que los suponen situados en posiciones razonables.

4.2. LIGANDOS a Y b

Los ligandos empleados en el presente trabajo se obtuvieron a partir de la condensación de la amina con el aldehído correspondiente.



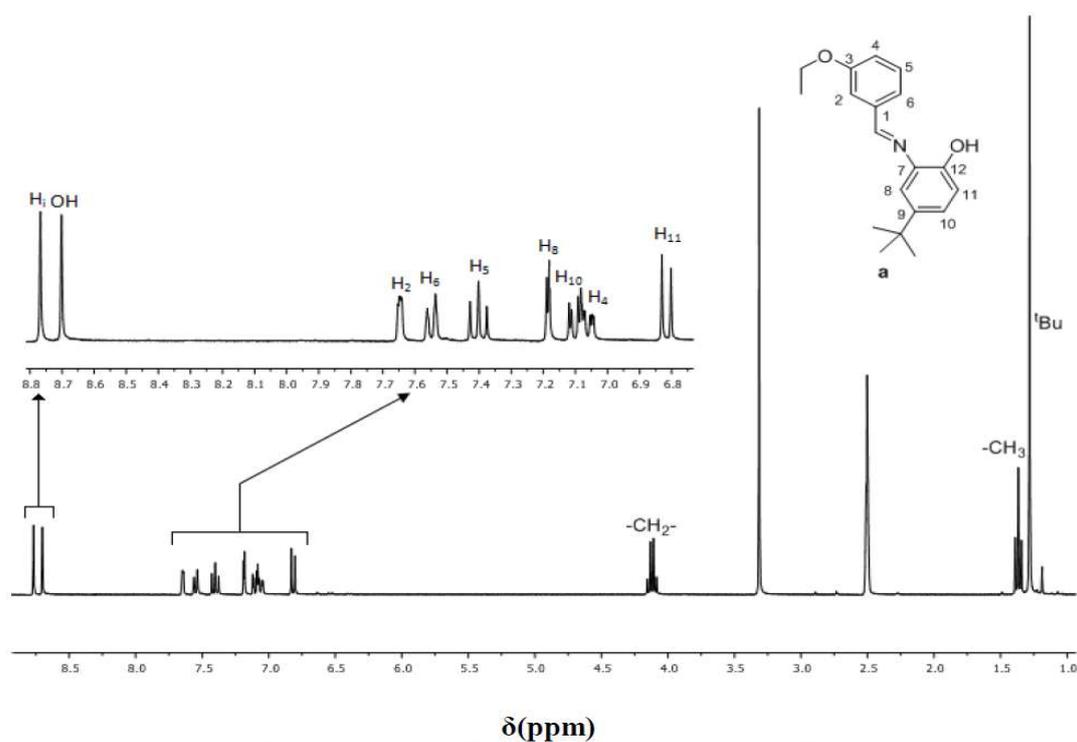
Los espectros de IR permiten asignar la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, a 1621 (a) y 1622 (b) cm^{-1} .

Los espectros de RMN de ^1H muestran una señal singlete para los ligandos **a** y **b**, respectivamente, correspondiente al protón del grupo $-\text{OH}$. Por otro lado a 8.77 ppm en el caso del ligando **a** y a 8.52 ppm para el ligando **b**, resuenan las señales asignadas al protón imínico; estas señales se observan a campo bajo como consecuencia del desapantallamiento anisotrópico ejercido por el enlace imínico.

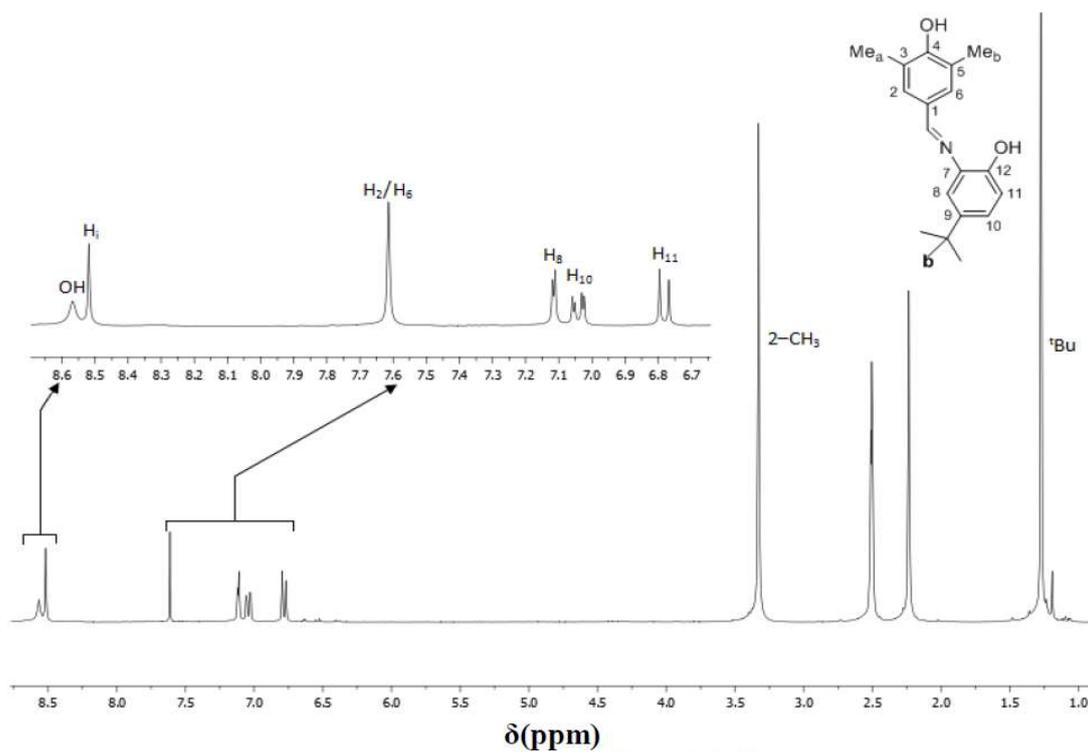
Para el ligando **a** la señal del protón H2 aparece a 7.65 ppm como un multiplete. A 7.55 y a 7.40 ppm se observan un doblete y un triplete que se asignan a los protones H6 ($^3J(\text{H6H5}) = 7.70$ Hz) y H5 ($^3J(\text{H5H4}) = 7.90$ Hz), respectivamente. La señal del protón H4 se observa como un multiplete centrado a 7.06 ppm. Para el ligando **b** se observa un singlete a 7.61 ppm que integra por dos protones, y se asigna a H2 y H6, ya que presentan un entorno químico idéntico.

Para las señales del anillo fenólico, el espectro del ligando **a** muestra a 7.19 ppm una señal doblete que corresponde a H8 ($^4J(\text{H8H10}) = 2.35$ Hz); a 7.10 ppm un doblete asignado a H10 ($^3J(\text{H10H11}) = 8.55$ Hz) y un doblete a 6.80 ppm correspondiente a H11. Para el ligando **b**, el patrón de señales es similar pero los desplazamientos son de 7.11, 7.04 y 6.78 para H8 ($^4J(\text{H8H10}) = 2.40$ Hz), H10 ($^3J(\text{H10H11}) = 8.40$ Hz) y H11, respectivamente.

A campo alto, en el espectro del ligando **a**, aparecen un cuadruplete (4.11 ppm) correspondiente a CH_2 ($^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 6.90$ Hz) y un triplete a 1.37 ppm que pertenece a CH_3 , ambos del grupo etoxilo. Finalmente para el espectro del ligando **b** aparece un singlete a 3.31 ppm que integra por seis protones y se asigna a los grupos metilo Me_a y Me_b. Los grupos ^tBu de **a** y **b** se encuentran a 1,28 y 1,27 ppm, respectivamente.

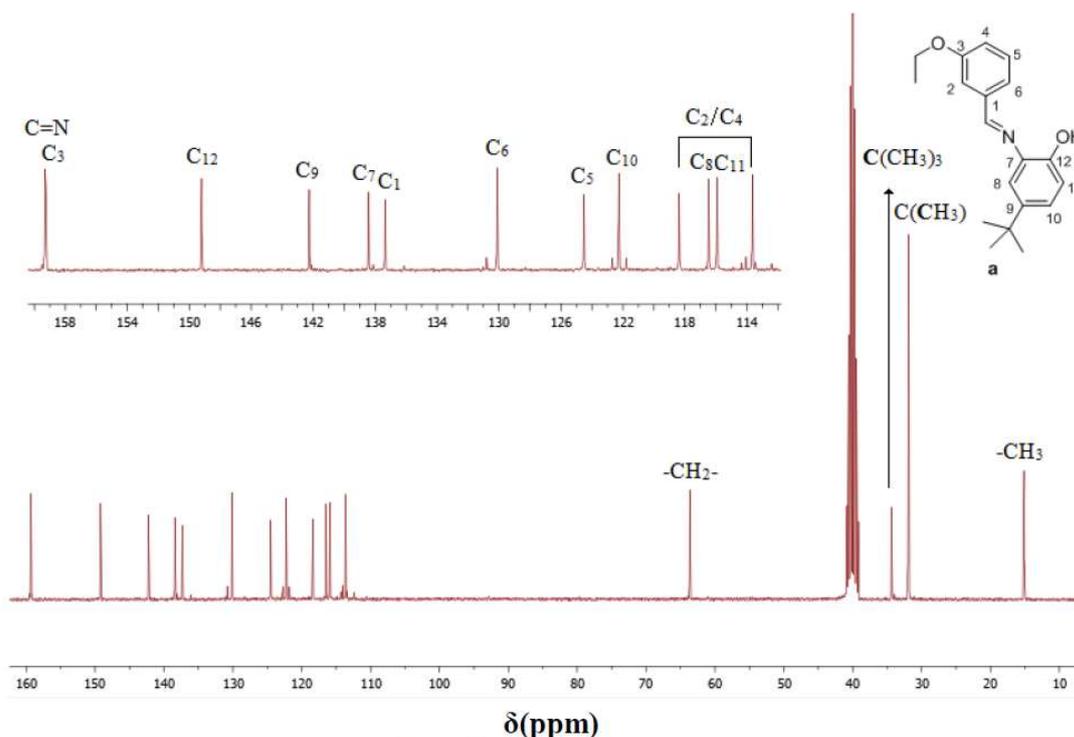


Espectro de RMN de ^1H en DMSO del ligando **a**



Espectro de RMN de ^1H en DMSO del ligando **b**.

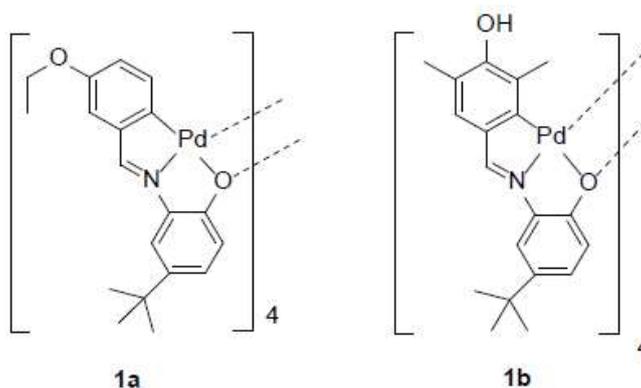
En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ cabe destacar las siguientes señales: la del carbono imínico, que aparece *ca.* 159 ppm; la del C12 (C-OH), próximo a 149 ppm; mientras que los carbonos C6 y C5 aparecen *ca.* 129 y *ca.* 124 ppm, respectivamente.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ en DMSO del ligando **a**.

4.3. COMPLEJOS TETRANUCLEARES [C,N,O]

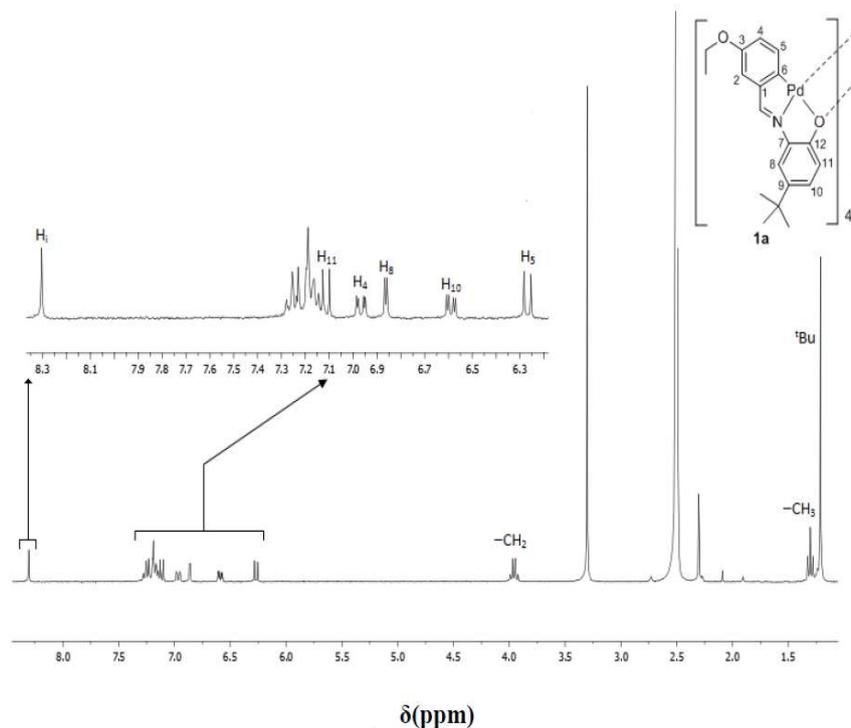
Como se ha descrito en la parte experimental, los ligandos **a** y **b** reaccionan con acetato de paladio(II) en tolueno, bajo atmósfera inerte de Ar a 60 °C, para dar lugar a los complejos ciclometalados **1a** y **1b**. Los complejos cumplen la regla de los 16 electrones, aplicable a los compuestos de geometría planocuadrada.



En los espectros de IR se observa que la banda de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece sobre a 1602 cm^{-1} para el compuesto **1a** y a 1603 cm^{-1} para el **1b**. Estas bandas están desplazadas a números de onda menores, con relación a su posición en los espectros de los ligandos libres, ya que la coordinación del grupo $\text{C}=\text{N}$ al metal se produce a través del par electrónico del átomo de nitrógeno. Esto se puede confirmar observando los espectros de RMN de ^1H de los compuestos, ya que la señal de protón imínico se ve desplazada hacia campo alto con respecto al ligando libre *ca.* 0.5 ppm.

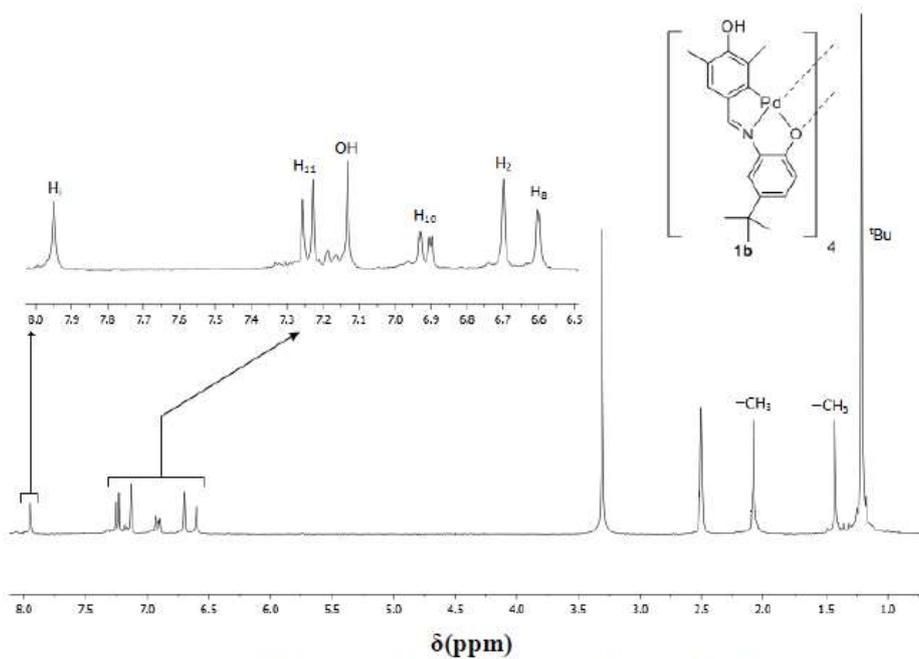
La ausencia de la señal de resonancia del protón H6 en el espectro de RMN de ^1H indica la formación del enlace Pd-C6, por lo que, consecuentemente, se simplifica el resto de las señales del

anillo metalado con respecto a los espectros de los ligandos libres. Por ejemplo, en el caso el compuesto **1a**, la señal de resonancia de H5, que aparecía en el espectro del ligando libre como un triplete, reduce su multiplicidad y aparece como un doblete; al igual que ocurre con la señal de H4 que pasa a ser un doblete, cuando en el espectro del ligando se presentaba como un multiplete.



Espectro de RMN de ^1H en DMSO del ciclometalado **1a**.

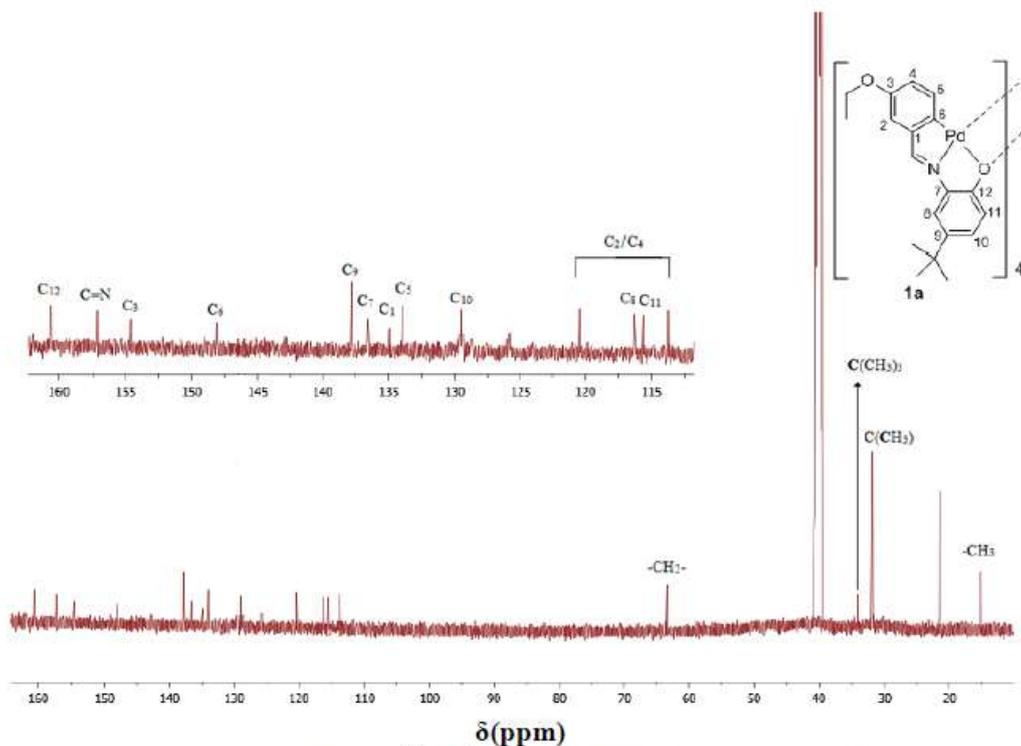
En el espectro del compuesto **1b** se observa una señal singlete, que integra por un único protón, asignable al único átomo de hidrógeno, H2.



Espectro de RMN de ^1H en DMSO del ciclometalado **1b**.

Por otro lado, en los espectros de los dos complejos tetraméricos no se observan las señales de resonancia asignables a los grupos –OH, lo cual es coherente con la desprotonación de dicho grupo.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, los desplazamientos más acusados se observan para las señales correspondientes al carbono C6 y C12, que se desplazan a campo bajo, más de 10 ppm, respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres.



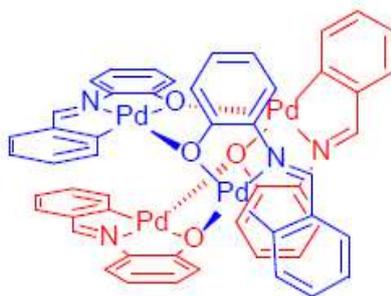
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ en DMSO del ciclometalado **1a**.

Valorando los espectros anteriores, se observa que el ligando se coordina al átomo de paladio como ligando tridentado, a través de carbono metalado, el átomo de nitrógeno del grupo imínico y el átomo de oxígeno del grupo fenol desprotonado, es decir, se comporta como ligando [C,N,O]. Es muy conocida la tendencia de los compuestos de Pd(II) a formar complejos de geometría planocuadrado, por lo que, teniendo en cuenta las discusiones anteriores, queda un posición de coordinación por determinar. Esta última posición podría estar ocupada por un ligando acetato, del agente metalante empleado durante la reacción, pero en los espectros de IR y en los de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ no se observa la presencia de dicho ligando. Por similitud con otros compuestos derivados de ligandos similares, donde las propiedades espectroscópicas se han mostrado idénticas a las de nuestros derivados^{96,97,98}, se puede llegar a la conclusión que el oxígeno fenólico de otra unidad ciclometalada es el que ocupa esa cuarta posición de coordinación, actuando como ligando bidentado puente entre dos subunidades (L-2H)Pd, formándose de esta forma una estructura tetramérica en donde las unidades ciclometaladas se encuentran paralelas enfrentándose dos a dos. En la siguiente figura se representa dicha estructura tetramérica formada por el paladio y la base de schiff.

96 N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.

97 J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721.

98 A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.



Esta estructura justifica los desplazamientos hacia campo más alto de los protones imínicos, ya que el grupo imino de las subunidades queda sometido a los efectos provocados por el anillo de la subunidad situado enfrente de él.

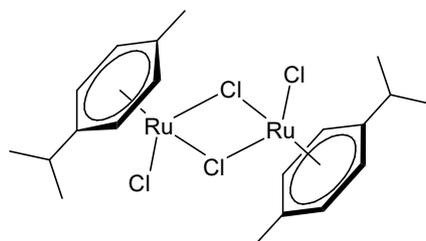
Además, para los grupos metilo del anillo metalado en el compuesto **1b**, la señal de resonancia aparece desplazada a campo alto, como dos señales diferentes, una a 2.10 ppm y la otra a 1.43 ppm; sin embargo, en el espectro del ligando libre su señal es única, un singlete que integra por 6 protones a 3.31 ppm. Esto se debe a que no sólo los dos grupos metilo son no equivalentes en el complejo, sino que su entorno químico es muy distinto en la estructura tetramérica, uno se sitúa hacia “fuera” y otro hacia “dentro” entre dos fragmentos ciclometalados paralelos. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ se puede observar algo similar: la señal de los dos grupos metilo aparece en el ligando libre como un singlete a 17.0 ppm, mientras que en el compuesto ciclometalado se ven dos señales diferentes, una a 16.8 ppm y la otra a 13.12 ppm.

En el anillo fenólico las señales también se ven afectadas por esta disposición, la señal correspondiente al protón H8 se desplaza 0.33 y 0.51 ppm en los espectros de los compuestos ciclometalados **1a** y **1b**, respectivamente, hacia campo alto, al igual que las señales de los protones H10 y H11 que se desplazan entre 0.12 y 0.51 ppm.

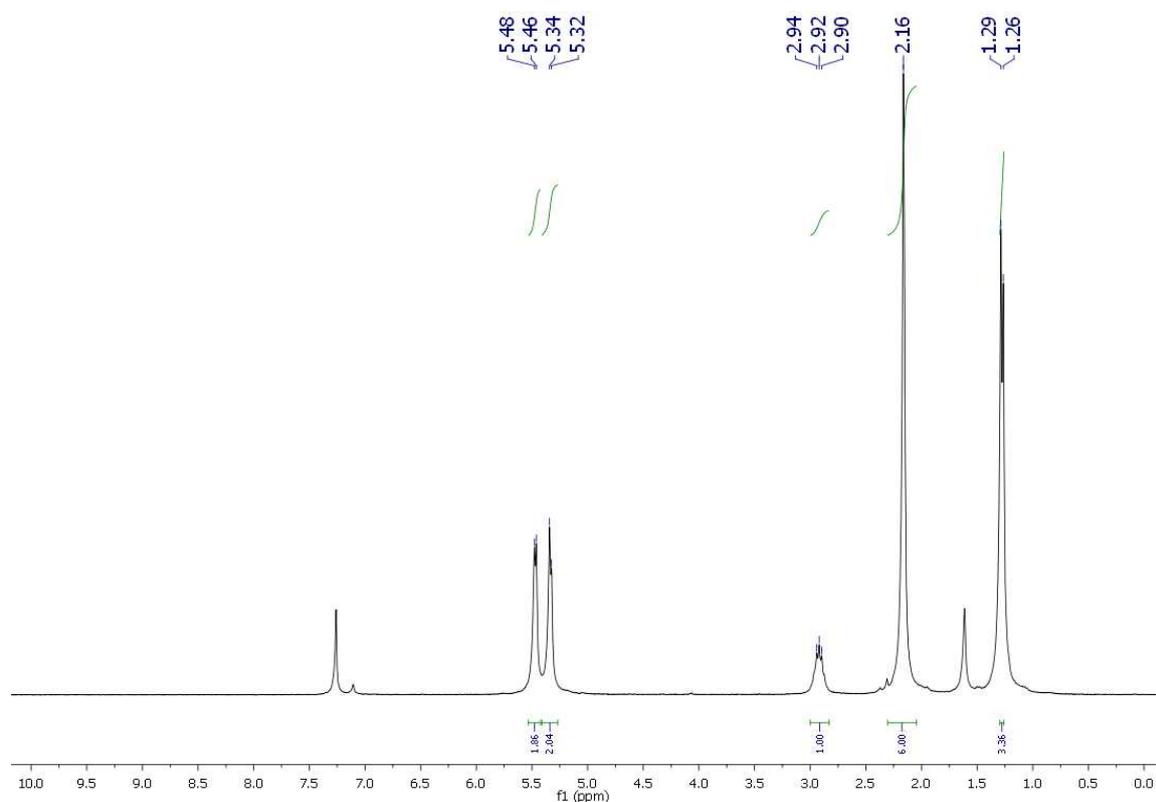
Los espectros de masas de los compuestos **1a** y **1b** presentan las señales, con el patrón isotópico esperado, correspondientes al ión molecular $[\{(L-2H)Pd\}_4]^+$, a m/z 1607.1, lo cual corrobora la naturaleza tetramérica de los complejos.

4.4. COMPUESTO MONONUCLEAR DE RUTENIO

El ligando **a** se hizo reaccionar con tetraclorobis(4-cimeno)dirutenio con el fin de evaluar si éste es un agente metalante apropiado capaz de originar derivados ciclometalados similares a los obtenidos con paladio. El reactivo de rutenio utilizado es un dímero que presenta dos enlaces cloro puente en su estructura, y su espectro de RMN de ^1H se presenta a continuación con el fin de compararlo con el del producto obtenido, **2a**.

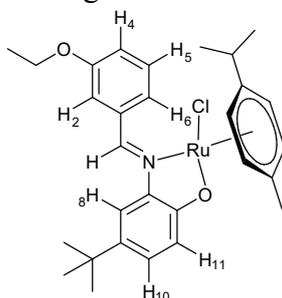


tetraclorobis(4-cimeno)dirutenio



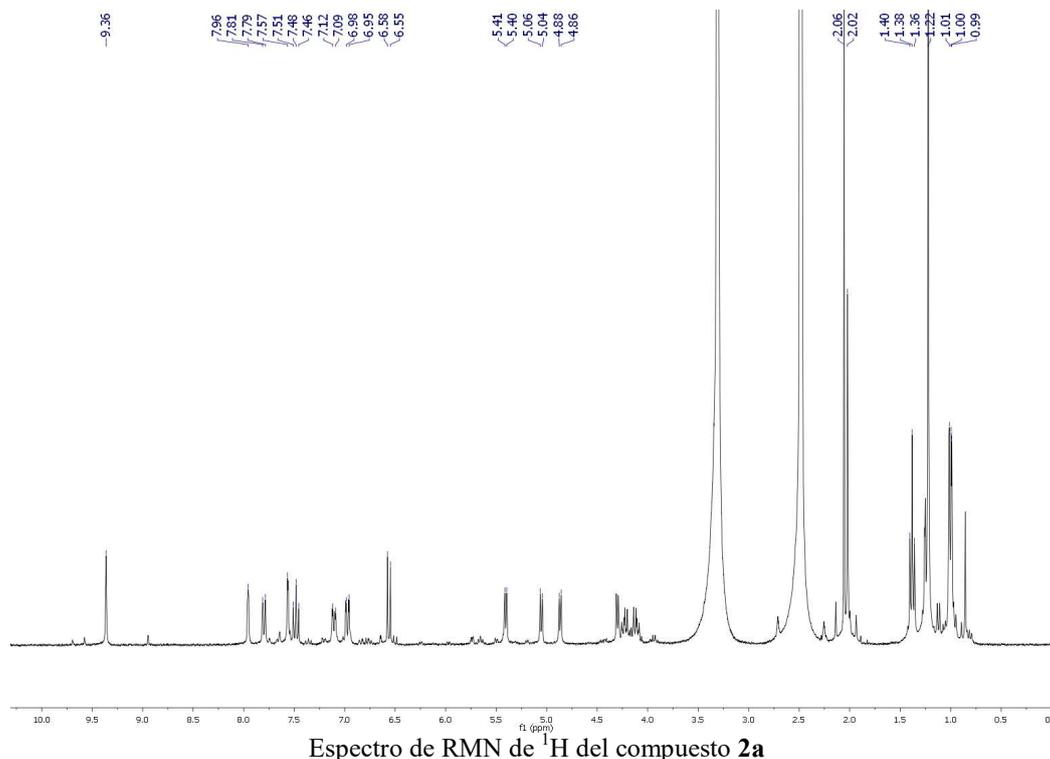
Espectro de RMN de ^1H de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$

La reacción se llevó a cabo trabajando bajo atmósfera inerte, añadiendo NaOAc y a una temperatura de 36°C. El compuesto **2a** es mononuclear, y es el producto de la ruptura del puente del reactivo de rutenio y la coordinación del ligando **a** a través del átomo de nitrógeno imínico y el átomo de oxígeno del grupo fenol desprotonado. Cumple la regla de los 18 electrones, aplicable a un gran número de compuestos organometálicos de los metales de transición.



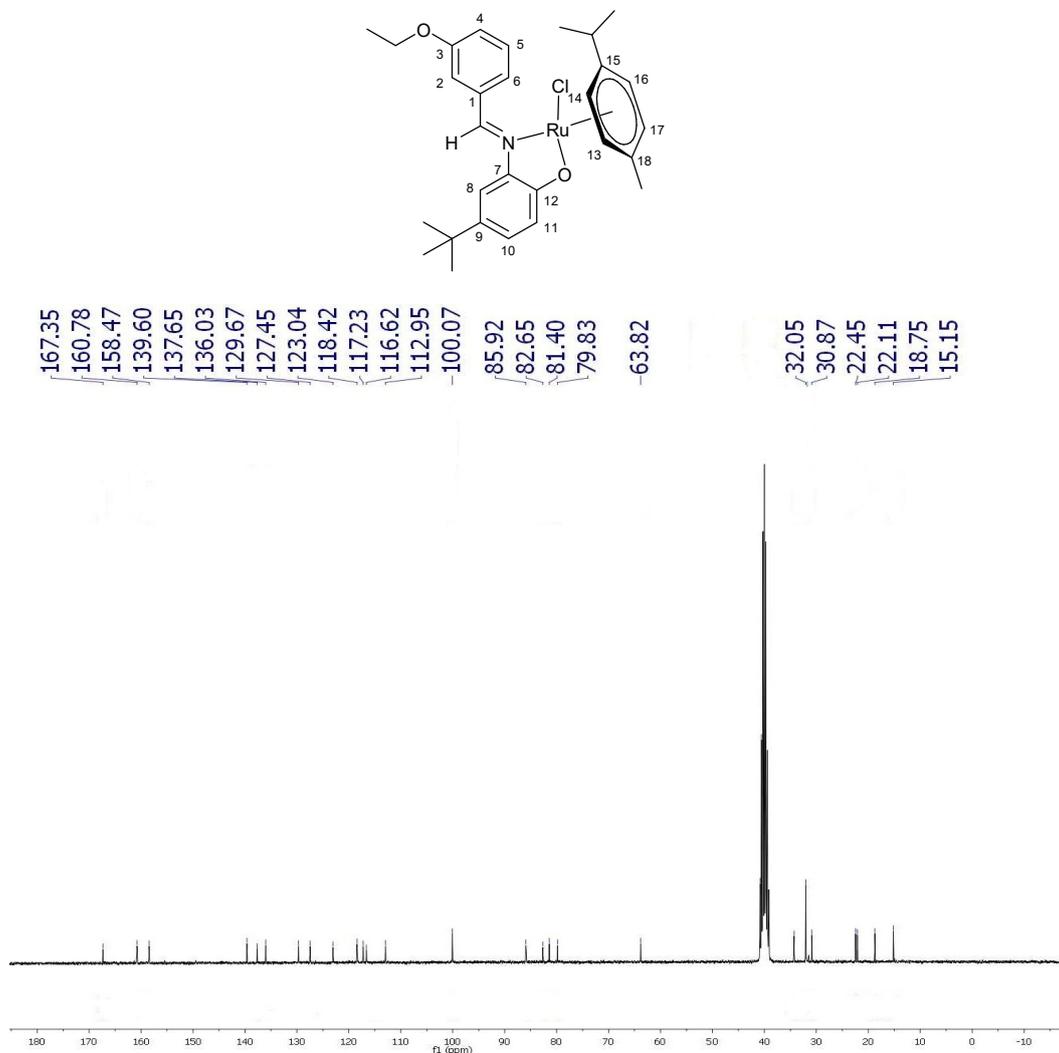
En el espectro de IR del compuesto **2a**, la banda de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece a 1595 cm^{-1} , desplazada a números de onda menores, *ca.* 25 cm^{-1} , con relación al ligando libre puesto que la coordinación del grupo $\text{C}=\text{N}$ al metal se realiza a través del par electrónico del átomo de nitrógeno. En el espectro de RMN de ^1H se observa que la señal de protón imínico se desplaza hacia campo alto con respecto al espectro del ligando libre.

La presencia de las señales de los átomos de hidrógeno H2 y H6 en el espectro de RMN de ^1H indica que no se ha producido la metalación de ningún enlace C-H, por lo que el ligando **b**, en esta ocasión y al contrario que en los compuestos de paladio, no está actuando como ligando tridentado [C,N,O]. Sin embargo, al igual que en el compuesto tetramérico de Pd, desaparece la señal que corresponde al grupo -OH, ya que el átomo de rutenio se coordina al ligando **a** a través del oxígeno fenólico. La señal del protón imínico aparece a campo más bajo (9.36 ppm), que en el espectro del ligando libre (8.70 ppm). Valorando los datos anteriores se puede concluir que el Ru se coordina simplemente al nitrógeno imínico y al oxígeno fenólico, formándose un compuesto de coordinación donde el ligando **b** actúa como ligando bidentado [N,O].



En el espectro de RMN de ^1H se puede observar un gran cambio en las señales de resonancia de los átomos de hidrógeno unidos al anillo de *p*-cimeno, ya que, si bien sigue actuando como un ligando hexahapto frente al Ru, la naturaleza asimétrica de la base de Schiff [N,O] provoca que el entorno químico de dichos hidrógenos sea distinto y su resonancia se observa como cuatro señales entre 5.4 y 4.3 ppm. Por otro lado, también se observa que la señal correspondiente a los átomos de hidrogeno de los dos grupos metilo del sustituyente isopropilo, que en el espectro de reactivo de rutenio aparecían como una única señal doblete al ser ambos equivalentes, se desdobra en dos señales doblete debido al distinto entorno químico de ambos grupos como consecuencia de la coordinación del ligando base de Schiff.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se observa que apenas hay variación en la posición de los carbonos C2 y C6, lo que quiere decir que no hay metalación sobre ninguno de dichos carbonos, lo que justifica que no existe la formación del ciclotalado de rutenio. La existencia de las características señales de los átomos de carbono del ligando *p*-cimeno corroboran su permanencia sobre la esfera de



coordinación del metal.

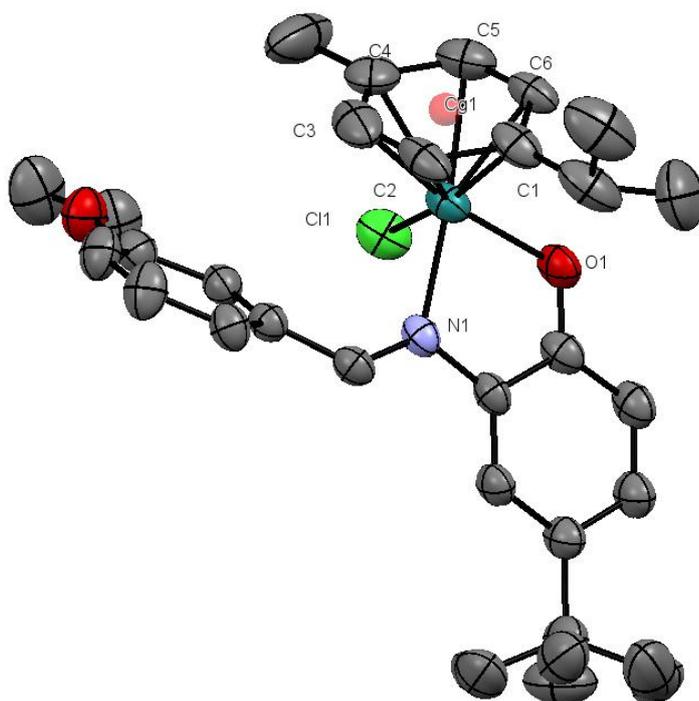
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **2a**

El espectro de masas corrobora todos los datos expuestos anteriormente y es coherente con la estructura propuesta, observándose, entre otros, un grupo de señales centradas a $m/z = 532.18$ que se asigna al fragmento $[(L-H)(p\text{-cimeno})RuH]^+$, producto de pérdida del átomo de cloro.

4.4.1. Difracción de Rayos X de Monocristal.

El crecimiento de monocristales de este compuesto de coordinación ha permitido estudiar su estructura mediante difracción de rayos X.

Dicha estructura, cuya figura se muestra más abajo, permite confirmar la asignación estructural llevada a cabo a partir de los datos espectroscópicos.



Estructura molecular del complejo 2a. Los átomos de hidrógeno se han omitido. Elipsoides al 30% de probabilidad.

El átomo de Ru se encuentra unido al ligando base de Schiff, a través del oxígeno fenolato y del átomo de nitrógeno del grupo imino, a un ligando cloro y al *p*-cimeno que se encuentra actuando como hexahaptoligando. Se observa que el anillo fenílico que contiene al átomo de oxígeno está prácticamente perpendicular al plano definido por el átomo de rutenio, el ligando cloro y el centroide del anillo de *p*-cimeno. Teniendo esto en cuenta, la geometría en torno al átomo de Ru se puede considerar como seudotetraédrica, con el poliedro de coordinación formado por el centroide del anillo C1-C6, el ligando cloro, y los dos heteroátomos de ligando base de Schiff.

Esta disposición relativa del ligando coordinado con respecto al anillo de *p*-cimeno nos permite explicar el desdoblamiento de las señales de los protones de dicho grupo en los espectros de RMN *vide supra*.

Las distancias y ángulos de enlaces más significativos, que se encuentran reflejados en la tabla, son similares a los observados en compuestos similares.

Tabla. Distancias y ángulos de enlace seleccionados.

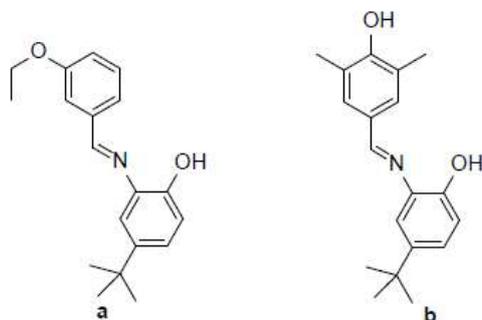
C(1)-Ru(1)	2.164(7)
C(2)-Ru(1)	2.153(7)
C(3)-Ru(1)	2.206(8)
C(4)-Ru(1)	2.233(9)
C(5)-Ru(1)	2.190(9)
C(6)-Ru(1)	2.158(7)
Cg(1)-Ru(1)	1.676(4)
N(1)-Ru(1)	2.120(5)
O(1)-Ru(1)	2.058(5)
Cl(1)-Ru(1)	2.406(2)
Cg(1)-Ru(1)-Cl(1)	129.9(2)
Cg(1)-Ru(1)-N(1)	130.6(2)
Cg(1)-Ru(1)-O1(1)	127.5(2)
O(1)-Ru(1)-N(1)	78.9(2)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	84.6(2)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.9(1)

Cg(1): centroide del anillo C(1)-C(6), correspondiente al *p*-cimeno.

5. Resultados y conclusiones

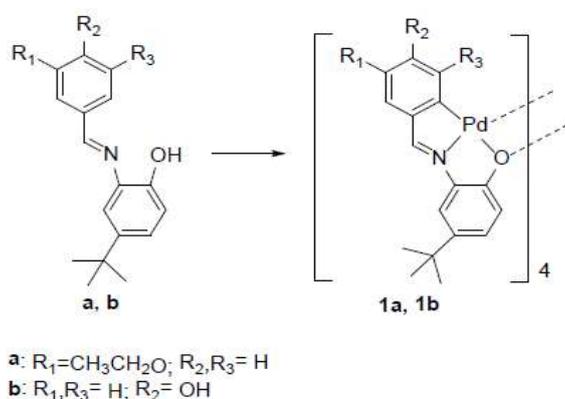
5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La reacción de los aldehídos 3-etoxibenzaldehído y 3,5-dimetil-4-hidroxi-benzaldehido con 2-amino-4-terbutilfenol en cloroformo a reflujo en un aparato Dean-Stark modificado, condujo a la obtención de los ligandos base de Schiff **a** y **b**, respectivamente, tras la preceptiva reacción de

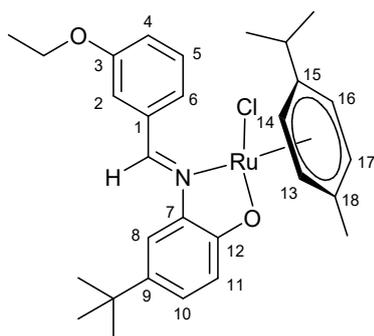


condensación.

La reacción de dichos ligandos con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en tolueno a 60°C y en atmósfera inerte dio los compuestos ciclometalados de Pd(II) **1a** y **1b** en los cuales el ligando base de Schiff actúa como tridentado [C,N,O] uniéndose al átomo de paladio a través del carbono *orto*-C6 del anillo bencílico, del nitrógeno imínico y del oxígeno del grupo fenol que se ha desprotonado. Una cuarta posición de coordinación del átomo de Pd se ve ocupada por el oxígeno del grupo fenol de otra unidad ciclometalada, que actúa como bidentado puente formando un anillo Pd_4O_4 . Dicho anillo constituye el núcleo de una estructura tetranuclear en la cual los ligandos ciclometalados se encuentran enfrenados dos a dos.

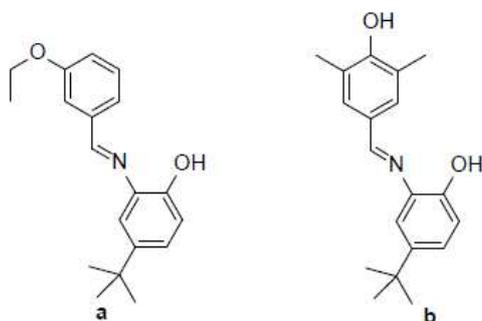


Por otro lado, la reacción de $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ con el ligando **a** en diclorometano a 36°C no dio como resultado la obtención de un compuesto ciclometalado; en su lugar se obtuvo un compuesto de coordinación mononuclear en el que el átomo de rutenio está enlazado a un cloro, a un ligando *p*-cimeno, que actúa como hexahaptoligando y al ligando base de Schiff a través del nitrógeno imínico y el oxígeno del grupo fenol que se ha desprotonado. El compuesto presenta una estructura pseudo octaédrica.

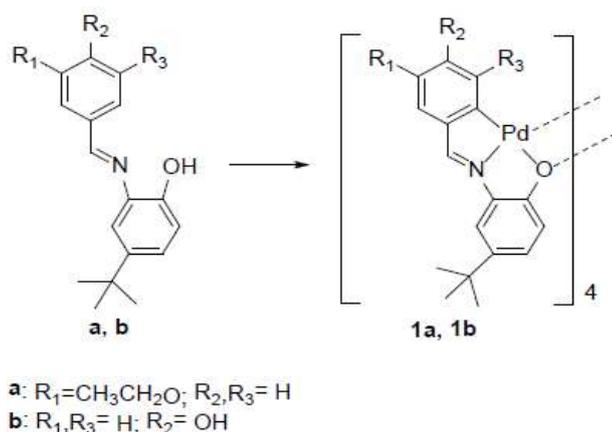


5. RESULTADOS E CONCLUSIÓNS

A reacción dos aldehídos 3-etoxibenzaldehído e 3,5-dimetil-4-hidroxi-benzaldehído con 2-amino-4-terbutilfenol en cloroformo a refluxo nun aparello Dean-Stark modificado, conduciu á obtención dos ligandos base de Schiff a e b, respectivamente, tras a preceptiva reacción de condensación.

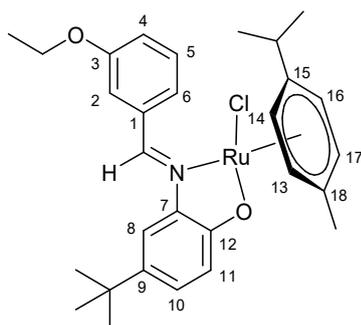


A reacción dos devanditos ligandos con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en tolueno a 60°C e en atmosfera inerte deu os compostos ciclometalados de Pd(II) **1a** e **1b** nos cales o ligando base de Schiff actúa como tridentado [C,N,Ou] uníndose ao átomo de paladio a través do carbono *orto*-C6 do anel benzílico, do nitróxeno imínico e do osíxeno do grupo fenol que se ha desprotonado. Unha cuarta posición de coordinación do átomo de Pd está ocupada polo osíxeno do grupo fenol doutra unidade ciclometalada, que actúa como bidentado ponte formando un anel Pd_4O_4 . Este anel constitúe o



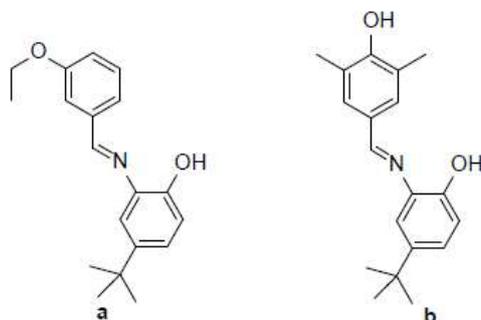
núcleo dunha estrutura tetranuclear na cal os ligandos ciclometalados atópanse enfrontados.

Doutra banda, a reacción de $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ co ligando **a** en diclorometano a 36°C non deu como resultado a obtención dun composto ciclometalado; no seu lugar obtívose un composto de coordinación mononuclear no que o átomo de ruteno está enlazado a un cloro, a un ligando *p*-cimeno, que actúa como hexahaptoligando e ao ligando base de Schiff a través do nitróxeno imínico e o osíxeno do grupo fenol que se ha desprotonado. O composto presenta unha estrutura pseudo tetraédrica.

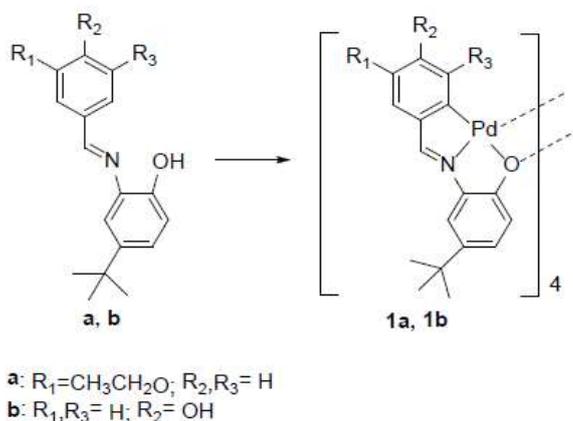


5. RESULTS AND CONCLUSIONS

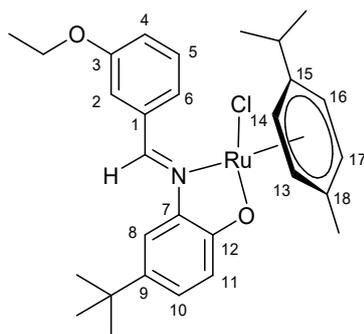
The reaction of 3-ethoxybenzaldehyde and 3,5-dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde with 2-amino-4-(tertbutyl)phenol in chloroform under reflux in a modified Dean-Stark apparatus gave the Schiff base ligands **a** and **b**, respectively, after the necessary condensation reaction.



The reactions of these ligands with $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in toluene at 60°C under argon atmosphere gave the cyclometallated complexes **1a** and **1b** in which the Schiff base ligand is acting as [C,N,O] tetradentate. The ligand is bonded to the palladium atom through the C6 *ortho* carbon atom, the iminic nitrogen and the deprotonated phenol oxygen atom. The phenol oxygen of other cyclometallated moiety, which is acting as bidentate bridging forming a Pd_4O_4 ring, occupies a fourth coordination position of the palladium atom. This ring is the core of a tetranuclear structure in which the cyclometallated ligands are in a face-to-face disposition.



Finally, the reaction of $[\text{RuCl}_2(\text{P-Cy})]_2$ with the Schiff base ligand **a** in dichloromethane at 36°C gave a coordination compound, in spite of the expected cyclometallated one. In this compound, the Ru atom is bonded to a chlorine atom, the η^6 -(*p*-cymene) ligand and the Schiff base ligand through the iminic nitrogen and the deprotonated phenol oxygen. The compound shows a pseudo-tetrahedral structure.



6. Abreviaturas

ν	número de onda (en cm^{-1})
δ	desplazamiento químico (en ppm)
Å	amstrong
Ar.	argon
^t Bu	<i>tert</i> -butil
<i>ca.</i>	cerca
d (IR)	intensidad débil
d	(RMN) doblete
dd	(RMN) doblete de dobletes
FAB	bombardeo de átomos rápidos
g	gramos
Hz	Hertzio
IR	infrarrojo
ⁱ Pr	isopropilo
<i>J</i>	constante de acoplamiento (en Hz)
L	ligando
m	masa
mL	mililitros
mmol	milimol
m (IR)	intensidad media
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga
Mhz	megahertzio
ppm	partes por millón
q (RMN)	cuartete
Rto	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
s (RMN)	singlete
t (RMN)	triplete
TLC	cromatografía en capa fina
tol.	tolueno
<i>t</i>	trans