



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
FACULTAD DE CIENCIAS

**Grado en Química**

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

***Modificación de la reactividad de ligandos coordinados:  
adición de nucleófilos al doble enlace C=C de la vdpp  
coordinada.***

***Modificación da reactividade de ligandos coordinados:  
adición de nucleófilos ao dobre enlace C=C da vdpp  
coordinada.***

***Modification of the reactivity of coordinated ligands:  
nucleophilic addition to the C=C double bond of  
coordinated vdpp.***

**Director(es):** Jesús J. Fernández  
Alberto A. Fernández

**XAQUÍN RODILES ÁLVAREZ**

**Curso: 2015/2016**

**Convocatoria: junio**



# ABREVIATURAS

---

v.....	número de onda (en $\text{cm}^{-1}$ )
$\mu\text{l}$ .....	microlitros
$\delta$ .....	desplazamiento químico (en ppm)
Ar.....	Argón
ATR.....	del inglés (attenuated total reflectance)
$\text{C}_i, \text{C}_o, \text{C}_m, \text{C}_p$ .....	carbonos –ipso, -orto, -meta, -para
$\text{cm}^3$ .....	centímetros cúbicos
d (RMN).....	doblete
DEPT.....	distortionless enhanced by polarization transfer
$\text{dms}\text{-d}^6$ .....	dimetil sulfóxido deuterado
eq.....	equivalentes
ESI.....	del inglés (electro spray ionization)
g.....	gramos
IR.....	infrarrojo
J.....	constante de acoplamiento (en Hz)
Ln.....	n ligandos
M.....	metal
m.....	masa
m (IR).....	intensidad media
m (RMN).....	multiplete
m/z.....	relación masa/carga
Me.....	metilo
mg.....	miligramos
MHz.....	Mega Hertzios
mL.....	mililitros
mmol.....	milimol
<i>o</i> -.....	posición orto
OMs.....	orbitales moleculares
<i>p</i> -.....	posición para
Pm.....	peso molecular
ppm.....	partes por millón
RMN.....	resonancia magnética nuclear
Rto.....	rendimiento
s (RMN).....	singlete
$t_a$ (RMN).....	triplete aparente
tBuOH.....	tert-butanol
TOM.....	teoría de orbitales moleculares
TLC.....	cromatografía en capa fina
vdpp.....	1,1-bis(difenilfosfino)eteno

# ÍNDICE

---

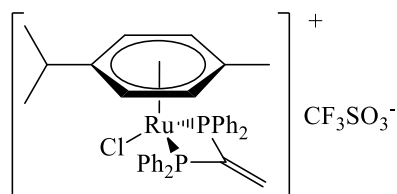
<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>2</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>6</b>
1.1. Definición de compuesto organometálico.....	6
1.2. Compuestos organometálicos de rutenio.....	6
1.2.1. Aplicaciones de los complejos de rutenio. ....	7
1.3. Enlace areno-metal (areno-rutenio).....	8
1.4. Complejos semi-sandwich areno-rutenio. ....	10
1.4.1. Naturaleza del areno. ....	12
1.4.2. Naturaleza de los ligandos quelatantes. ....	13
1.5. Activación de las fosfinas por coordinación. ....	14
1.5.1. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno libre. ....	16
1.5.2. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno coordinada.....	17
<b>2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
3.1. Reactivos y disolventes. ....	26
3.1.1. Reactivos. ....	26
3.1.1.1. Reactivos inorgánicos. ....	26
3.1.1.2. Reactivos orgánicos.....	26
3.1.2. Disolventes. ....	27
3.2. Técnicas de caracterización.....	28
3.2.1. Espectroscopia de RMN. ....	28
3.2.2. Espectroscopia de IR. ....	28
3.2.3. Espectrometría de masas. ....	28
3.3. Síntesis de los compuestos. ....	29
3.3.1. Síntesis del complejo de partida: (rutenio-vdpp).....	29
3.3.2. Síntesis de los compuestos por adición de aminas al compuesto de partida: .....	32
3.3.2.1. Adición de N-metilpiperazina. ....	32
3.3.2.2. Adición de morfolina. ....	34
3.3.2.3. Adición de 4-hidroxipiperidina. ....	36
3.3.2.4. Adición de piperazina.....	38
3.3.2.5. Adición de pirrolidina. ....	39
3.3.3. Esquema de reacción: .....	40

<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>42</b>
4.1. Consideraciones generales. ....	42
4.1.1. Espectroscopia de IR. ....	42
4.1.2. Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ . ....	42
4.1.3. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ .....	43
4.1.4. Espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ .....	43
4.1.5. Espectrometría de Masas. ....	43
4.2. Estudio del complejo de partida y los compuestos de adición.....	44
4.2.1. Compuesto de partida Ru- <i>vdpp</i> . ....	44
4.2.2. Producto de adición de la N-metilpiperazina. ....	48
4.2.3. Producto de adición de la morfolina. ....	52
4.2.4. Producto de adición de la 4-hidroxipiperidina. ....	56
4.2.5. Producto de adición de la piperazina. ....	59
4.2.6. Producto de adición de la pirrolidina.....	62
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>66</b>
<b>5. CONCLUSIÓNS</b> .....	<b>67</b>
<b>5. CONCLUSIONS</b> .....	<b>68</b>

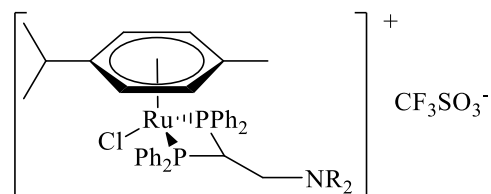


# RESUMEN

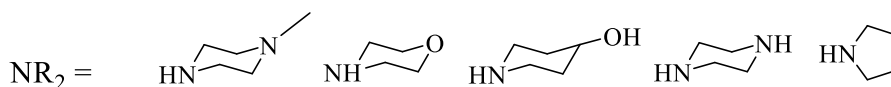
El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y reactividad de compuestos organometálicos de rutenio.



Complejo de partida Ru-vdpp.



Complejo de adición al doble enlace C=C.



Diferentes aminas usadas en la adición nucleófila al doble enlace C=C de la vdpp coordinada.

Para este proyecto se escogió como reactivo principal el complejo tipo semi-sandwich tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II), el cual se hizo reaccionar con el ligando 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) a fin de obtener el complejo de partida (Ru-vdpp).

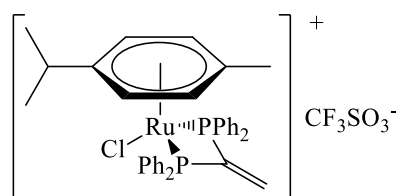
Una vez preparado el complejo tipo semi-sandwich de partida (Ru-vdpp), se estudió el comportamiento de éste frente a la adición de nucleófilos al doble enlace C=C de la vdpp coordinada, usando como nucleófilos diferentes aminas como: *N*-metilpiperazina, morfolina, 4-hidroxipiperidina, piperazina y pirrolidina.

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón seco en línea de vacío convencional. Los disolventes fueron secados y destilados bajo atmósfera de argón antes de ser utilizados, empleando pentóxido de fósforo como agente deshidratante.

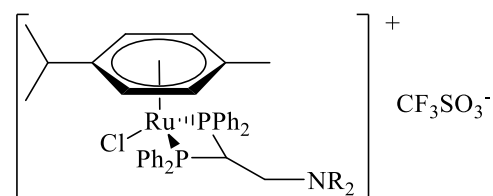
Todos los compuestos obtenidos han sido debidamente caracterizados mediante espectroscopia IR, espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  y espectrometría de masas.

# RESUMO

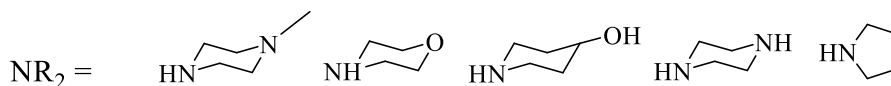
O presente traballo céntrase no estudo da síntese e reactividade de compostos organometálicos de rutenio.



Complexo de partida Ru-vdpp.



Complexo de adición ao dobre enlace C=C.



Diferentes aminas usadas na adición nucleófila ao dobre enlace C=C da vdpp coordinada.

Para este proxecto escolleuse como reactivo inicial o complexo tipo semi-sandwich tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II), o cal fíxose reaccionar con o ligando 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) coa idea de obter o complexo de partida (Ru-vdpp).

Unha vez preparado o complexo tipo semi-sandwich de partida (Ru-vdpp), estudouse o comportamento fronte á adición de nucleófilos ao dobre enlace C=C da vdpp coordinada, usando como nucleófilos diferente aminas como: *N*-metilpiperazina, morfolina, 4-hidroxipiperidina, piperazina e pirrolidina.

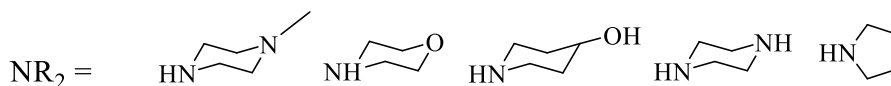
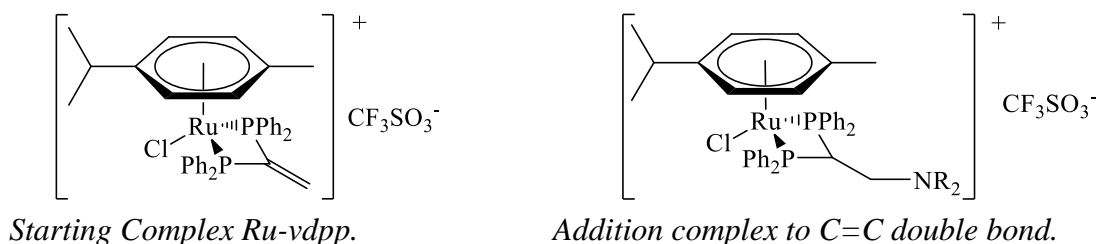
Todas as reaccións descritas neste traballo fixéronse baixo atmósfera de argón seco en liña de baleiro convencional. Os disolventes foron secados e destilados baixo atmósfera de argón antes de ser utilizados, usando pentóxido de fósforo como axente deshidratante.

Todos os compostos obtidos foron debidamente caracterizados mediante espectroscopia IR, espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  e  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  e espectrometría de masas.



# ABSTRACT

This project focuses on a small part of inorganic chemistry; the chemistry of organometallic compounds, specifically organometallic compounds of ruthenium.



Different amines used in the nucleophilic addition to the C=C double bond of coordinated vdpp.

The semi-sandwich-type complex tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II) was chosen for this project as the initial reagent, and was reacted with the 1,1-bis(diphenylphosphine) ethene (vdpp) ligand to obtain the starting complex (Ru-vdpp).

Once prepared the starting semi-sandwich complex (Ru-vdpp), the first step was to study its behavior against the addition of nucleophiles to the C=C of coordinated vdpp, using as nucleophiles different amines such as *N*-methylpiperazine, morpholine, 4-hydroxypiperidine, piperazine and pyrrolidine.

All reactions described in this paper were carried out under dry argon atmosphere in a conventional vacuum line. Solvents were dried and distilled under argon, using phosphorus pentoxide as dehydrating agent.

All the compounds obtained have been properly characterized by IR spectroscopy, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass spectrometry.



# CAPÍTULO 1

## Introducción

---

# 1. Introducción

---

### 1.1. Definición de compuesto organometálico.

Los compuestos organometálicos son aquellos que contienen, al menos, un enlace directo metal-carbono con un ligando orgánico. La diversidad de la entidad orgánica es muy amplia, variando desde los sustituyentes alquílicos a los alquenos, alquinos, alilos, así como a los hidrocarburos aromáticos y heterocíclicos, entre otros.

Además del interés académico este tipo de compuestos tiene aplicaciones importantes en diversos campos, siendo una de las más destacables su uso a nivel industrial como catalizadores.

### 1.2. Compuestos organometálicos de rutenio.

En este trabajo nos centraremos en complejos con centros metálicos de rutenio.

El rutenio es un metal de transición del grupo 8 de la segunda serie, cuyos estados de oxidación más estables son el +2, +3 y +4, aunque en este trabajo nos centraremos en el estado de oxidación +2.

La química de los complejos de rutenio, con especial atención a sus propiedades de transferencia electrónica, ha despertado un gran interés en las últimas décadas.

Como ya hemos señalado, el rutenio ofrece un amplio rango de estados de oxidación los cuales, son accesibles químicamente y electroquímicamente. Por lo tanto, los complejos de rutenio son “activos en procesos redox” y sus aplicaciones como agentes redox en diferentes reacciones químicas resultan ser de gran interés. La estabilidad cinética que presentan en algunos de estos estados de oxidación hace reversibles dichos procesos redox. La relativa facilidad con la que se pueden preparar complejos con diferentes ligandos mediante métodos controlados por etapas, y su fácil

caracterización por técnicas como el RMN hace que los complejos de rutenio sean metas de estudio particularmente atractivas<sup>1</sup>.

Los complejos de rutenio exhiben un gran número de aplicaciones en muchos campos de la química. Así, por ejemplo, los complejos de rutenio con grupos sulfóxido han sido ampliamente estudiados en las dos últimas décadas debido a sus propiedades y utilidades, particularmente, en catálisis y quimioterapia.

### 1.2.1. Aplicaciones de los complejos de rutenio.

El rutenio es un catalizador eficiente y versátil. Así fue ilustrado por los premios Nobel 2001 (Noyori, “enantio selective hydrogenation reactions catalysed by chiral ruthenium complexes”)<sup>2</sup> y 2005 (Grubbs, “olefin metathesis reactions catalysed by ruthenium carbene complexes”)<sup>3</sup>.

Más recientemente, las propiedades de captador de luz del rutenio también han sido reconocidas, cuando Grätzel ganó el premio del Milenio de 2010 por el desarrollo de células solares sensibilizadas por colorante basado en complejos de rutenio<sup>4</sup>.

El rutenio también resulta ser el metal más prometedor para reemplazar al platino en terapia de cáncer en el futuro. La mayoría de los complejos de rutenio tienen una toxicidad sistémica baja, y la mayor parte de los complejos de rutenio(II) exhiben intercambio de ligandos de cinética lenta, similares a los de los complejos de platino(II), que parece ser esencial para la actividad contra el cáncer.

Por otra parte, el rutenio se puede acumular en las células cancerígenas mejor que el platino<sup>5</sup>. Este campo ha sido promovido por Alessio, Sava y Keppler, que desarrollaron complejos de rutenio(III) con ligandos derivados del indazol, (denominados NAMI-A y KP1019) y que entraron en la evaluación clínica<sup>6,7,8</sup>.

---

<sup>1</sup> J. Furrer, G. Süß-Fink, *Coordination Chemistry Reviews*. 309 (2016) 36–50

<sup>2</sup> R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 41 (2002) 2008.

<sup>3</sup> R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 3760.

<sup>4</sup> H.J. Snaith, A.J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R.H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* 7 (2007) 3372.

<sup>5</sup> G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 2.

<sup>6</sup> E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Curr. Top. Med. Chem.* 4 (2004) 1525.

<sup>7</sup> C.G. Hartinger, M.A. Jakupec, S. Zorbas-Seifried, M. Groessl, A. Egger, W. Berger, H. Zorbas, P.J. Dyson, B.K. Keppler, *Chem. Biodivers.* 5 (2008) 2140.

<sup>8</sup> G. Süß-Fink, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1673.

Sorprendentemente, los estudios clínicos anticancerígenos revelaron resultados prometedores acompañados de modestos efectos secundarios<sup>9</sup>, que representan exactamente las propiedades deseadas de un fármaco anticancerígeno ideal.

Más recientemente, el desarrollo de compuestos organometálicos de rutenio(II)-areno, estabilizados en el estado de oxidación +2 por la hexa-coordinación del ligando areno, han introducido una gran cantidad de metalofármacos diferentes a la de los compuestos de coordinación que han entrado en los estudios clínicos hasta la fecha<sup>10,11</sup>.

### 1.3. Enlace areno-metal (areno-rutenio).

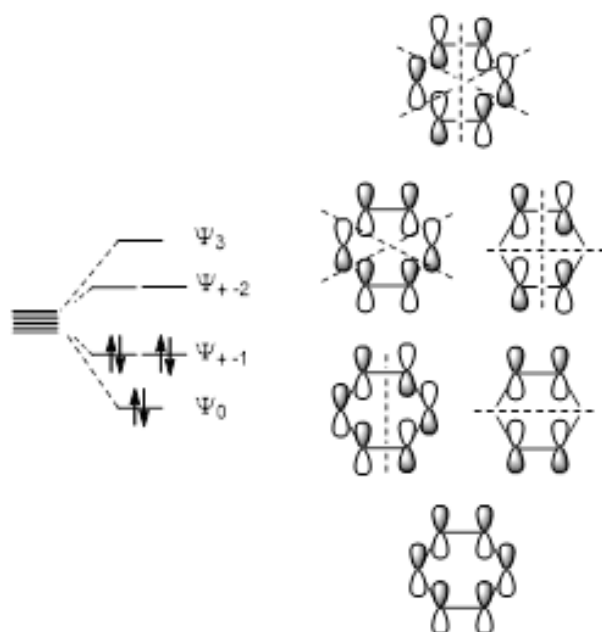
El más estable de todos los compuestos de fórmula  $M(\eta^6\text{-ARENO})_2$  es el  $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ , que cumple la regla de los 18 electrones, en cuya estructura en estado sólido los dos anillos de benceno se sitúan paralelos entre sí y en disposición eclipsada (la molécula presenta una simetría  $D_{6h}$ ). La situación es similar a la de los metallocenos de fórmula  $M((\eta^5\text{-C}_5\text{P}))_2$ . Para interpretar el enlace mediante la TOM, deberemos considerar los OMs del esqueleto  $\pi$  del areno, determinar su simetría y combinarlos con los orbitales del metal.

---

<sup>9</sup> R. Trondl, P. Heffeter, C.R. Kowol, M.A. Jakupec, W. Berger, B.K. Keppler, Chem.Sci. 5 (2014) 2925.

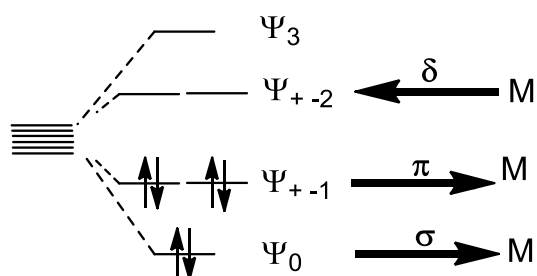
<sup>10</sup> R.A. Zelonka, M.C. Baird, J. Organomet. Chem. 44 (1972) 383.

<sup>11</sup> R.A. Zelonka, M.C. Baird, Can. J. Chem. 50 (1972) 3063.



Teniendo esto en cuenta el enlace se puede justificar por la donación  $\sigma$  y  $\pi$  desde los orbitales  $\psi_0$  y  $\psi_{+1}$ , respectivamente, de areno hacia orbitales de simetría adecuada del átomo del metal. Dicha donación se vería reforzada por la retrodonación  $\delta$  hacia  $\psi_{+2}$ .

El anillo libre tiene carácter aromático, pero la interacción anillo-metal reduce dicho carácter aromático, ya que se retira carga de OM enlazantes y se introduce en antienlazantes. Ello va a influir en el comportamiento químico.

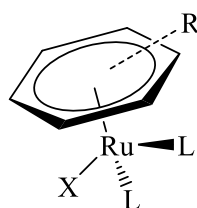


#### 1.4. Complejos semi-sandwich areno-rutenio.

Entre la amplia variedad de complejos de rutenio  $\eta^6$ -areno, los complejos tipo semi-sandwich representan unos de los más buscados debido a sus potenciales aplicaciones en varias áreas.

Se han encontrado aplicaciones en catálisis, ensamblajes supramoleculares, dispositivos moleculares, y han demostrado tener actividades antibióticas, antivirales y anticancerígenas.<sup>12,13,14,15</sup>

Estos complejos con forma de taburete de piano poseen una geometría pseudo-octaédrica en el átomo de rutenio (II) si se supone que el areno ocupa tres posiciones de coordinación. No obstante, la geometría del complejo también puede ser descrita como pseudo-tetraédrica, al asignarle al ligando areno una única posición de coordinación. Esta última posibilidad permite definir de manera adecuada la mayoría de los isómeros que pueden presentar este tipo de complejos al tiempo que simplifica su descripción.



R= sustituyentes en el areno

L= ligandos como PPh<sub>3</sub>...

X= F, Br, Cl

Se ha demostrado que la naturaleza del areno (R), los ligandos (L), y el grupo saliente (X) en estos complejos, influyen fuertemente en su actividad biológica y química habiendo así una relación entre estructura y actividad<sup>16</sup>.

<sup>12</sup> E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P.H. Dixneuf and A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* (2011), 133, 10161–10170.

<sup>13</sup> S. Mirtschin, A. Slabon-Turski, R. Scopelliti, A.H. Velders and K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132, 14004–14005.

<sup>14</sup> G.S. Smith and B. Therrien, *Dalton Trans.* (2011), 40, 10793–10800.

<sup>15</sup> N.J. Farrer and P.J. Sadler, in *Bioinorganic Medicinal Chemistry*, ed. E. Alessio, Wiley-VCH. (2011), vol. 1, 1–47.

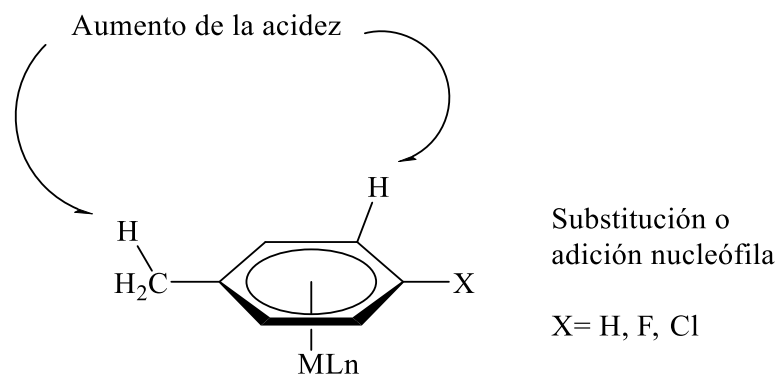
<sup>16</sup> A. Habtemariam, M. Melchart, R. Fernández, S. Parsons, I.D.H. Oswald, A. Parkin, F.P.A. Fabbiani, J.E. Davidson, A. Dawson, R.E. Aird, D.I. Jodrell and P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* (2006), 49, 6858–6868.



Las posiciones ocupadas por L y X pueden ser utilizadas para introducir una amplia variedad de ligandos con átomos dadores como N-, O-, S- o P-. Los complejos resultantes son neutros, mono- o dicatiónicos, y, a menudo, estos ligandos son lábiles.

Esta tendencia al intercambio de ligandos en disolución es crucial en la producción de auto-ensamblados<sup>17</sup> y procesos catalíticos<sup>18</sup>.

La coordinación de un fragmento de metal ( $ML_n$ ) a un anillo de areno aumenta radicalmente su carácter electrófilo. En consecuencia, reacciones como la adición nucleófila aromática, sustitución nucleófila aromática y desprotonación benéfica se vuelven mucho más fáciles.



Dependiendo de la naturaleza del areno coordinado, los complejos de rutenio areno actúan como valiosos catalizadores en transformaciones orgánicas como la hidrogenación<sup>19</sup>, esterificación, cicloadición 1,3-dipolar y cicloadiciones Diels-Alder<sup>20,21,22</sup>.

<sup>17</sup> M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 369.

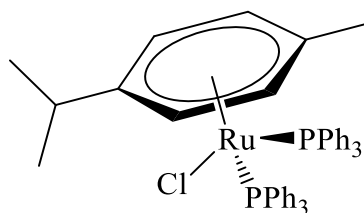
<sup>18</sup> M.A. Bennett, *Coord. Chem. Rev.* 166 (1997) 225.

<sup>19</sup> R. Noyori and S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* (1997), 30, 97–102.

<sup>20</sup> M.A. Bennett, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, ed. D. S. Shriver and M. I. Bruce, Elsevier Science, Ltd., Oxford. (1995), vol. 7, 549–602.

<sup>21</sup> H. Le Bozec, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* (1989), 29, 163–247.

<sup>22</sup> R.M. Moriarty, U.S. Gill, Y.Y. Ku, *J. Organomet. Chem.* (1988), 350, 157–190.



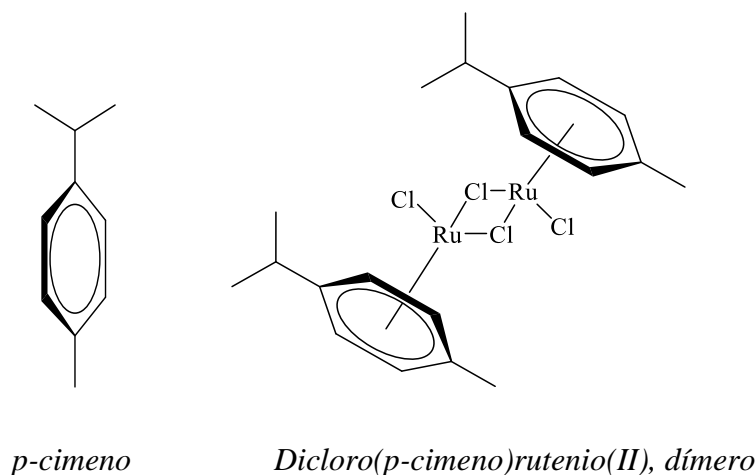
*Ejemplo concreto de un complejo semi-sandwich de rutenio con *p*-cimeno como areno y fosfinas y cloro como ligandos.*

### 1.4.1. Naturaleza del areno.

La presencia del ligando aromático estabiliza y protege el centro metálico, y lo previene de la oxidación rápida a rutenio(III). Además, los ligandos areno son relativamente inertes a las reacciones de sustitución electrófila y por lo tanto a menudo se consideran como ligandos espectadores. Sin embargo, el areno, que está fuertemente coordinado al átomo de rutenio, se puede personalizar con sólo conectar diferentes sustituyentes. Estos sustituyentes funcionalizados pueden ser modificados para ajustar las propiedades de los complejos areno-rutenio.

En nuestro caso concreto nos centraremos en el areno *p*-cimeno, que es un compuesto orgánico aromático de origen natural. El *p*-cimeno se clasifica como un alquilbenceno relacionado con un monoterpene. Su estructura se compone de un anillo de benceno para-sustituido con un grupo metilo y un grupo isopropilo. Tiene dos isómeros geométricos menos comunes: *o*-cimeno, en el que los grupos alquilo son orto-sustituidos, y *m*-cimeno, en los que son meta-sustituidos (el *p*-cimeno es el único isómero natural).

En los últimos años el *p*-cimeno se ha convertido en uno de los ligandos más comunes para el rutenio, siendo un producto comercial muy utilizado el  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$ .

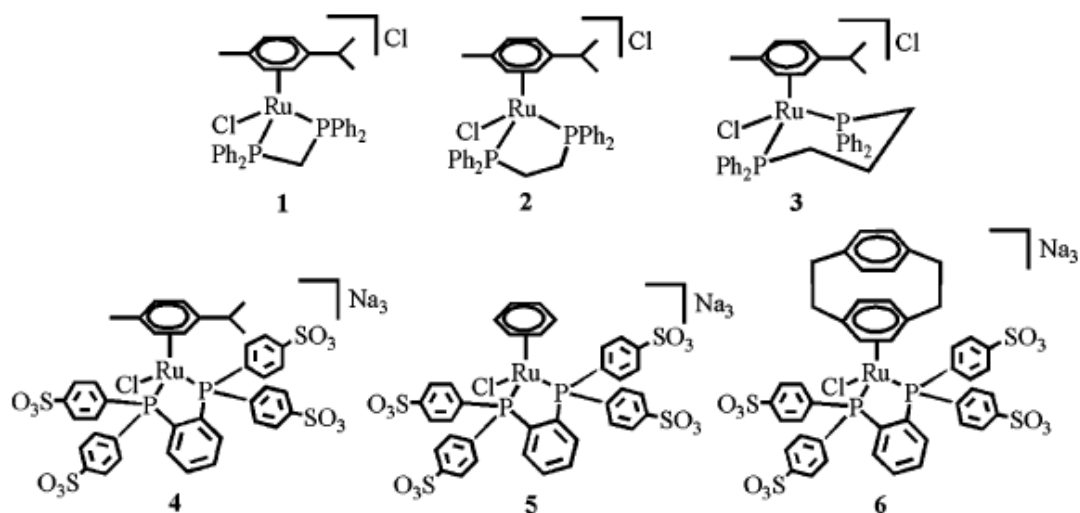


#### 1.4.2. Naturaleza de los ligandos quelatantes.

Los complejos semi-sándwich de rutenio-areno experimentan una gran variedad de reacciones de sustitución de ligandos que no suelen afectar al areno debido a la mayor inercia de su enlace con el átomo del metal. Uno de los ligandos más empleados, tanto por su afinidad por el rutenio, como por las aplicaciones de los compuestos resultantes son las fosfinas y, de estas, las bidentadas.

Por ello, dentro de la amplia variedad de ligandos quelatantes<sup>23</sup>, los que más interés presentan para este trabajo son las fosfinas quelatantes como las difosfinas, de las que se pueden encontrar numerosas referencias bibliográficas. A continuación se muestran algunos ejemplos de difosfinas en complejos de Ru(areno).

<sup>23</sup> C. Dagueuet, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *Organometallics*. (2004) 23, 4849-4857.



*Ejemplos de complejos de rutenio-areno con difosfinas*

La preparación de estos complejos suele ser bastante sencilla y se suele partir del dímero con puentes cloro de Ru(*p*-cimeno). En ocasiones, previamente al ataque de la fosfina, es preciso extraer el halógeno por precipitación con una sal de Ag(I).

### 1.5. Activación de las fosfinas por coordinación.

Las fosfinas terciarias se emplean frecuentemente en la química de la coordinación moderna<sup>24</sup> dado que sus propiedades electrónicas y estéricas varían de forma muy acusada según la naturaleza de los sustituyentes<sup>25</sup>. Además, en el caso de las polifosfinas, ejerce una gran influencia la longitud y naturaleza de la cadena carbonada que une los átomos de fósforo.<sup>26,27</sup>

<sup>24</sup> F.A. Cotton, B. Hong, Prog. Inorg. Chem. (1992), 40, 179.

<sup>25</sup> C.A. Tolman, Chem. Rev. (1977), 77, 313.

<sup>26</sup> P.E. Garrou, Chem. Rev. (1981), 18, 229.

<sup>27</sup> F.R. Hartley, "The chemistry of organophosphorus compounds", vol1, John Wiley and sons, Nueva York, (1990).

Según la clasificación de Pearson<sup>28</sup> las fosfinas son bases blandas, lo cual justifica el hecho de que se unan preferentemente a centros metálicos blandos, por lo que se emplean con frecuencia para estabilizar compuestos organometálicos con metales en estados de oxidación bajos.<sup>24,29</sup>

En la mayor parte de los casos, estas polifosfinas se preparan por vías sintéticas convencionales, aislándose en forma libre, y posteriormente se procede a la coordinación al metal. Sin embargo, dado que la coordinación produce cambios importantes en la distribución electrónica, el enlace al metal puede modificar la reactividad de la fosfina, lo cual se puede aprovechar para su funcionalización y, de esta forma, sintetizar nuevas fosfinas.

En el presente trabajo se ha estudiado la reactividad de la difosfina 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (la cual se citará por su abreviatura usual, vdpp) cuando se encuentra coordinada a rutenio(II).

Particularmente la vdpp es una difosfina que presenta un gran interés en la química inorgánica debido a sus particularidades como ligando, ya que la existencia de un único átomo de carbono entre sus dos centros donadores hace de ella una difosfina de cadena corta que, cuando actúa como ligando bidentado quelato, da lugar a anillos de cuatro miembros, estables a pesar de su indudable tensión. Y cuando actúa como ligando puente mantiene a corta distancia a los átomos de metal coordinados. En ambos casos, los complejos formados presentan interesantes características, tanto electrónicas como de tipo estructural. Por otro lado, la presencia del doble enlace vinílico permite pensar en extender los estudios sobre la reactividad de dicho grupo, de tanto interés en multitud de procesos de síntesis, a la química inorgánica de esta fosfina.

A continuación se explica brevemente la reactividad y características de la difosfina 1,1-bis(difenilfosfino)eteno en estado libre y coordinado.

---

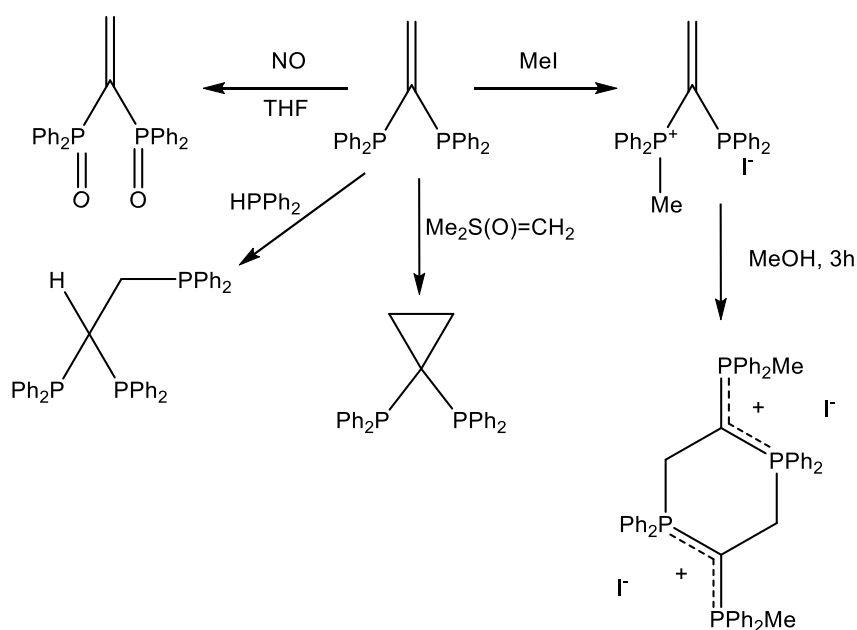
<sup>28</sup> (a) R.G. Pearson, *“Hard and Soft Acids and Bases”*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA (1973). (b) R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* (1990), 100, 403.

<sup>29</sup> L.H Pignolet, *“Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes”*; Plenum Press: New York, (1983).

### 1.5.1. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno libre.

El doble enlace vinilideno en la vdpp no coordinada es poco susceptible de sufrir un ataque nucleofílico<sup>30</sup>, aunque en la bibliografía se muestran algunos ejemplos puntuales de reacciones de este tipo:

La formación de la sal de fosfonio con haluros de alquilo conduce a una segunda reacción en la que tiene lugar una cicloadición [3+3]<sup>31</sup>. También es posible llevar a cabo una reacción de ciclopropanación mediante transferencia de un grupo metileno<sup>32</sup>. La posición adyacente de los dos grupos difenilfosfino permite la adición al doble enlace, de especies con uno o varios enlaces P-H, lo que constituye una vía de síntesis de fosfinas polidentadas<sup>33</sup>.



Asimismo, se ha publicado la oxidación de la vdpp mediante el empleo de óxido nítrico<sup>34</sup>, sin embargo, no se conocen adiciones conjugadas sobre el óxido de la fosfina, reacción que se presenta el óxido de difenilvinilfosfina<sup>35</sup>.

<sup>30</sup> I.J. Colquhoun, W. McFarlane. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1982), 1915.

<sup>31</sup> H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1984), 23, 247.

<sup>32</sup> H. Schmidbaur, T. Pollok, Helv. Chim. Acta, (1984), 67, 2175.

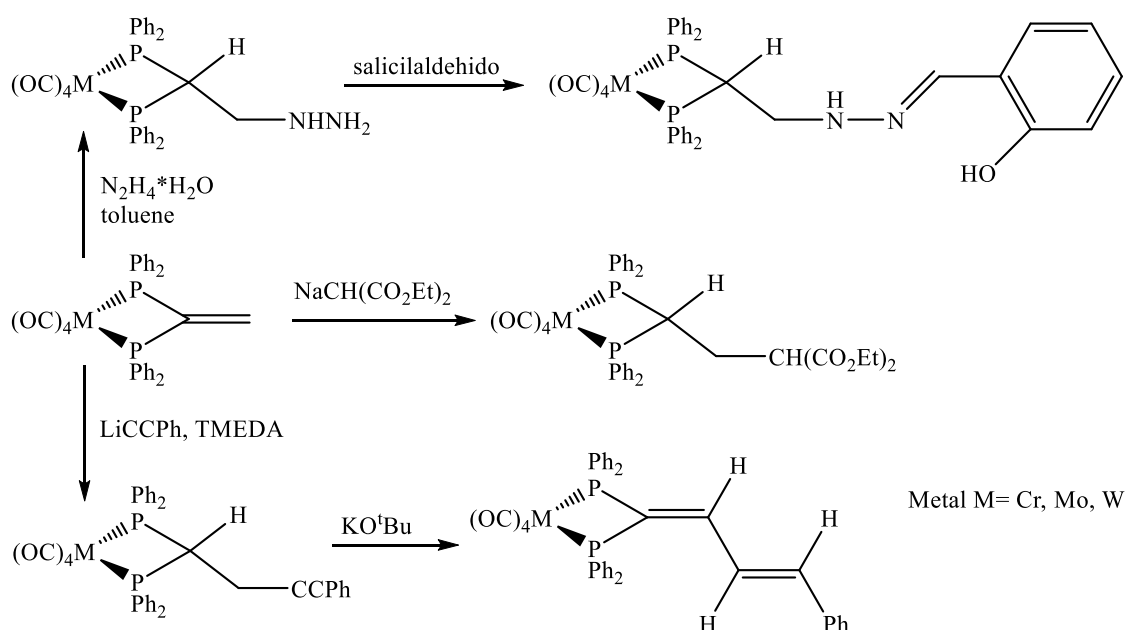
<sup>33</sup> J.L. Bookham, W. McFarlane, I.J. Colquhoun, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1986), 1041.

<sup>34</sup> H. Schmidbaur, R. Herr, G. Mueller, Z. Chem. (1984), 24, 378.

<sup>35</sup> M.S. Rahman, J.W. Steed, K.K. Hii, Synthesis, (2000), 1320.

### 1.5.2. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno coordinada.

La coordinación de la vdpp a centros metálicos diferentes;  $M(\text{CO})_4$ <sup>36,37</sup>; ( $M=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ );  $\text{MX}_2$  ( $M=\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ;  $\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{AcO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{I}$ )<sup>38,39</sup> y  $\text{RuCl}_2$ <sup>40</sup>, activa el doble enlace hacia reacciones de adición conjugada o de Michael sobre el doble enlace  $\text{C}=\text{CH}_2$ <sup>41</sup> debido al adicional efecto polarizante del centro metálico, de una variedad de nucleófilos (aminas, hidracinas, aniones acetiluro...).



<sup>36</sup> a) A.M. Herring, S.H. Koskimies, B.L. Shaw, J. Organomet. Chem. (1988), 338, 13. (b) F. S. Hassan, B. L. Shaw, M.J. Thornton-Pett. Chem. Soc., Dalton Trans. (1988), 89.

<sup>37</sup> J.L. Bookham, W. McFarlane, I.J. Colquhoun. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1988), 503.

<sup>38</sup> S.J. Higgins, B.L. Shaw. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1989), 1527 y referencias internas.

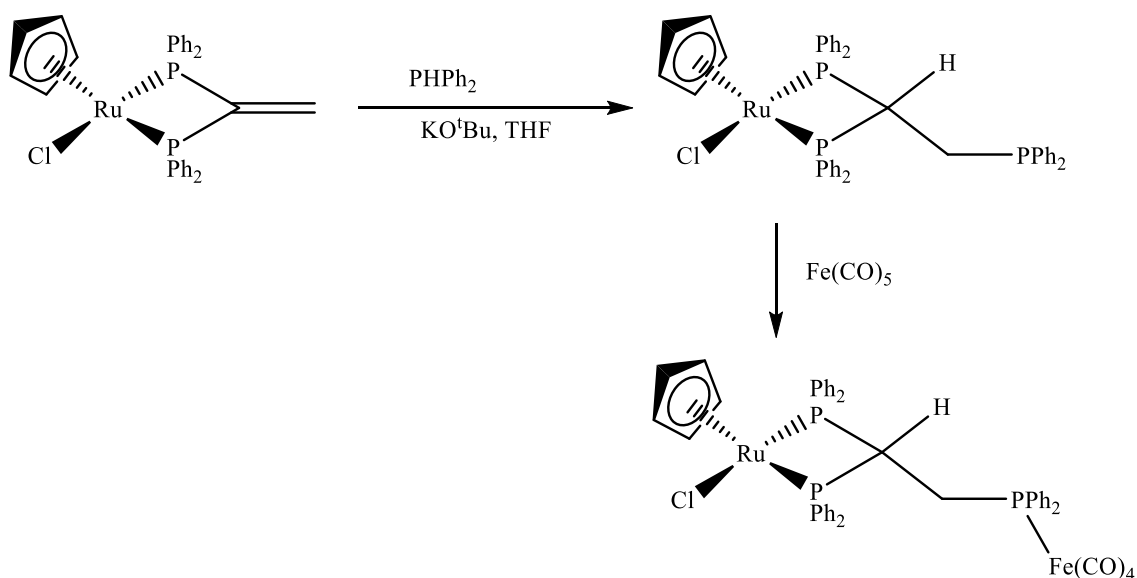
<sup>39</sup> (a) G. King, S.J. Higgins, A.J. Hopton. Chem. Soc., Dalton Trans. (1992), 3403. (b) R. L. Keiter, J. W. Benson, E.A. Keiter, W. Lin, Z. Jia, D. M. Olson, D.E. Brandt, J.L. Wheeler. Organometallics (1985), 4, 1208.

<sup>40</sup> J.V. Barkley, S.J. Higgins, M.K. McCart, T. Pounds. J. Inorg. Chem. (1997), 36, 6188.

<sup>41</sup> G.R. Cooper, F. Hassan, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett. J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985), 614.

Los compuestos con un átomo de carbono de carácter nucleofílico, como puede ser el  $\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$ , también reaccionan con el doble enlace<sup>42</sup>. Sin embargo, la reacción con  $\text{LiCCPh}$  sólo da lugar al producto de adición en presencia de tetrametilendiamina<sup>43</sup>. La funcionalización puede ser alterada por tratamiento con *tert*-butóxido potásico, que genera un nuevo grupo vinílico<sup>44</sup>.

El ligando *vdpp* sufre adición nucleófila cuando se encuentra quelatado a un centro metálico de rutenio<sup>45,46</sup> o hierro<sup>47</sup>. La presencia de una base (*t*-BuOH) cataliza el proceso, que da lugar a compuestos con un grupo difenilfosfino libre que pueden ser precursor de especies homo- o heteropolimetálicas.



<sup>42</sup> G.R. Cooper, D. McEwan, B.L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta*, (1986), 122, 207.

<sup>43</sup> F.S.M. Hassan, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988), 89.

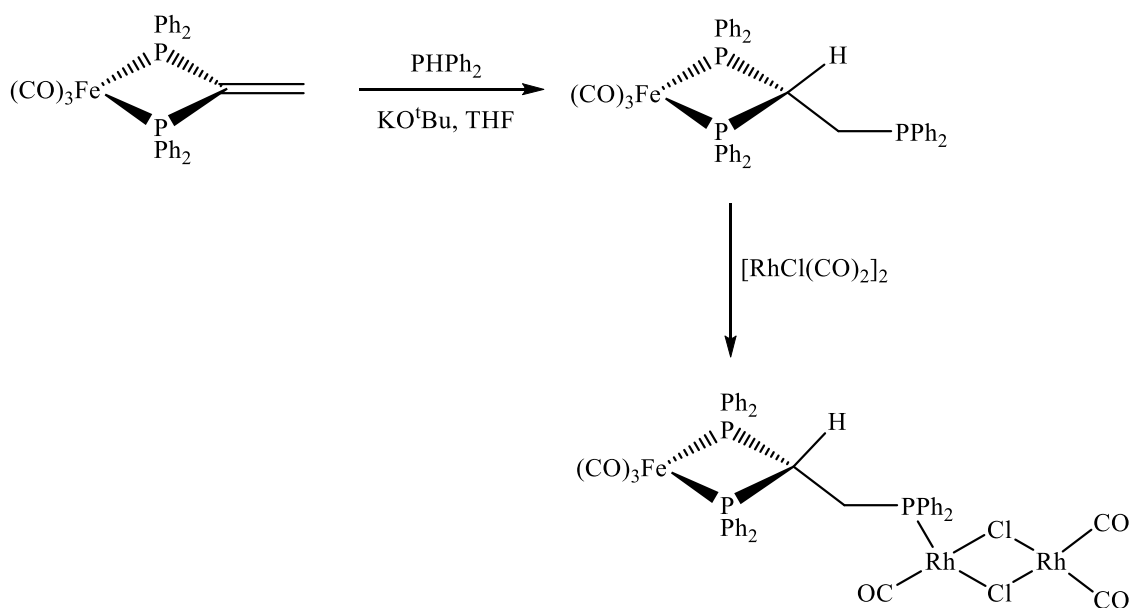
<sup>44</sup> A.M. Herring, S.H. Koskimies, B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* (1988), 338, 13.

<sup>45</sup> N. Nawar, A.K. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, (1994), 227, 79.

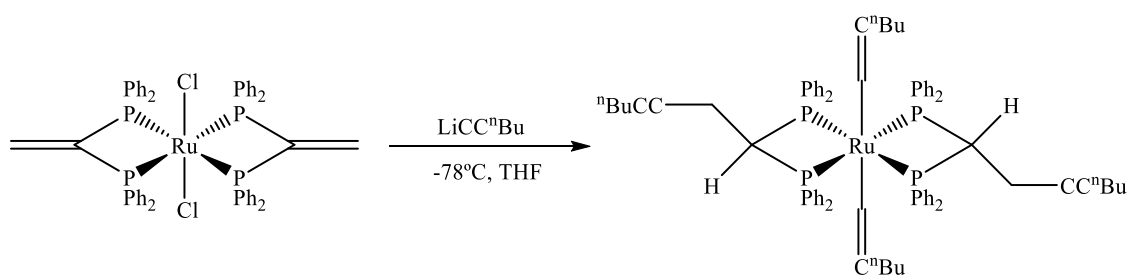
<sup>46</sup> N. Nawar, A.K. Smith, *J. Organomet. Chem.* (1995), 493, 239.

<sup>47</sup> P.A. Dolby, M.M. Harding, N. Newar, A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992), 2939.





Se pueden llevar a cabo adiciones dobles sobre compuestos cis- y trans- $[\text{RuCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P}'\}_2]$ . Estos complejos de Ru(II) y otros relacionados que contienen fosfinas funcionalizadas con grupos amino o acetiluro han demostrado ser adecuados para la modificación de superficies de electrodos con monocapas, probablemente debido a la conjunción de dos características, la estabilidad química de estos compuestos y la existencia de procesos reversibles de oxidación-reducción entre Ru(II) y Ru(III)<sup>48,49</sup>.



<sup>48</sup> S.J. Higgins, M.K. McCart, M. McElhinney, D.C. Nugent, T.J. Pounds, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995), 2119.

<sup>49</sup> J.V. Barkley, S.J. Higgins, M.K. McCart, T.J. Pounds, Inorg. Chem. (1997), 36, 6188.



## CAPÍTULO 2

### Antecedentes y Objetivos

---

## 2. Antecedentes y Objetivos

---

Desde que I.J. Colquhoun y W. McFarlane sintetizaron por primera vez la difosfina  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$  (1,1-bis(difenilfosfino)eteno, vdpp)<sup>50</sup>, ésta ha despertado un gran interés entre los químicos inorgánicos. Por un lado, debido a sus particularidades como ligando, ya que la existencia de un único átomo de carbono entre sus dos centros donadores hace de ella una difosfina de cadena corta que, cuando actúa como ligando bidentado quelato, da lugar a anillos de cuatro miembros, estables a pesar de su indudable tensión. Y cuando actúa como ligando puente mantiene a corta distancia a los átomos de metal coordinados. En ambos casos, los complejos formados presentan interesantes características, tanto electrónicas como de tipo estructural.<sup>51</sup> Por otro lado, la presencia del doble enlace vinílico permite pensar en extender los estudios sobre la reactividad de dicho grupo, de tanto interés en multitud de procesos de síntesis, a la química inorgánica de esta fosfina.

En este último sentido, como se ha visto en la introducción de este trabajo, la fosfina libre presenta una reactividad muy limitada en lo que concierne al doble enlace del grupo vinílico. Sin embargo, es de esperar que esta reactividad se vea modificada en gran medida cuando la fosfina se encuentre coordinada a un centro metálico que, a través del enlace con los átomos de fósforo, modifique la densidad electrónica de dicho grupo. Este incremento de la reactividad del grupo vinílico de la difosfina coordinada ha sido observado, sobre todo, en derivados con carbonilos de elementos del grupo 6, aunque también en algunos derivados de paladio,<sup>39,52</sup> platino<sup>53</sup>, oro<sup>54</sup> o rutenio.<sup>45,46</sup>

Por ejemplo, el grupo de investigación en el que realizo el presente trabajo tiene una amplia experiencia en la preparación de compuestos organometálicos de Pd(II)<sup>55</sup> en

---

<sup>50</sup> I.J. Colquhoun, W. McFarlane. *J. chem. Soc., Dalton Trans.* (1982), 1915.

<sup>51</sup> C.A. Tolman. *Chem. Rev.* (1977), 77, 313.

<sup>52</sup> A.M. Herring, S.J. Higgins, G.B. Jacobsen, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986), 882.

<sup>53</sup> F.S.M. Hassan, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988), 3011.

<sup>54</sup> E.J. Fernández, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, E. Olmos, *Organometallics*, (1997), 16, 1130.

<sup>55</sup> B. Tejjido, A. A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, R. Mosteiro, J. J. Fernández, *Organometallics*. (2002), 21, 1304-1307.

los que la difosfina vdpp actúa como ligando bidentado quelatante<sup>56</sup>. Se ha podido comprobar que la coordinación del centro metálico a la fosfina activa el doble enlace del grupo vinilo haciéndolo susceptible al ataque de una variedad de nucleófilos entre los que se encuentran las aminas.<sup>57,58</sup> De esta manera es posible obtener fosfinas funcionalizadas imposibles de preparar por otros medios.

Por otro lado, últimamente se está estudiando la aplicación de complejos de rutenio como posibles anticancerígenos<sup>59</sup> que permitan reducir los efectos secundarios de los complejos de platino. Entre otros complejos de rutenio se están estudiando los derivados de rutenio *p*-cimeno con ligandos fosfina. Por ello se pensó que la preparación de complejos de rutenio *p*-cimeno con la fosfina vdpp y su posterior funcionalización con aminas, podía conducir a la obtención de complejos, imposibles de preparar por otros métodos y que mostraran potencialmente actividad antitumoral.

De acuerdo con estos antecedentes el trabajo llevado a cabo en la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña, tiene dos objetivos principales:

- La obtención de un producto denominado en esta memoria como producto de partida (Ru-vdpp) por la reacción del tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) con el ligando 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp). Comprobando de este modo si la vdpp, actúa como ligando quelatante bidentado, monodentado o puente.
- Llevar a cabo diferentes reacciones de adición nucleófila al doble enlace de la vdpp coordinada, de aminas como la *N*-metilpiperazina, morfolina, 4-hidroxi piperidina, piperazina y pirrolidina.

---

<sup>56</sup> R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. Suárez, J. J. Fernández, J. M. Vila, *New J. Chem.* (2002), 26, 1425-1432.

<sup>57</sup> R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, L. Naya, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* 720, (2012), 30-37.

<sup>58</sup> R. Mosteiro, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez-Castro, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011), 1824-1832.

<sup>59</sup> A.A. Nazarov, C.G. Hartinger, P.J. Dyson. *J. Organomet. Chem.* 751, (2014), 251-260.



## CAPÍTULO 3

# Procedimiento Experimental

---

## 3. Procedimiento Experimental

---

### 3.1. Reactivos y disolventes.

#### 3.1.1. Reactivos.

##### 3.1.1.1. Reactivos inorgánicos.

Tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) (Johnson Matthey riqueza metal 32.95%).

Trifluorometano sulfonato de plata (Alfa Aesar 98%)

##### 3.1.1.2. Reactivos orgánicos.

Piperazina (Aldrich 99%)

*N*-metilpiperazina (Aldrich 99%)

Morfolina (Aldrich 99+%)

Pirrolidina (Aldrich 99%)

4-hidroxipiperidina (Fluka >98%)

1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) (Aldrich 98%)

Para la realización de la columna cromatográfica se utilizó sílica gel 60 (Fluka). Para las cromatografías en capa fina (TLC) se utilizaron placas TLC sílica-gel 60 F<sub>254</sub> Sigma-Aldrich, y para visualizar las manchas de los compuestos se empleó una lámpara de ultravioleta visible a longitud de onda de 254 nm.



### 3.1.2. Disolventes.

Acetona (Panreac, 99.5%)

Cloroformo (Panreac, 99.9%)

Diclorometano (Panreac, 99.8%)

Dietiléter (Panreac, 99.7%)

Hexano (Panreac, 95%)

EtOAc (acetato de etilo) (Fisher Scientific, 99.8%)

El diclorometano y el cloroformo, cuando ha sido necesario, se han sometido a reflujo bajo atmósfera de argón en presencia de pentóxido de fósforo como agente desecante para obtener los disolventes totalmente secos (anhidros).

Para la realización de los espectros de RMN se prepararon las muestras empleando como disolvente cloroformo deuterado,  $\text{CDCl}_3$  (Sigma Aldrich, 99.98%) y dimetil sulfóxido deuterado,  $\text{dmsO-d}_6$  (Euriso-Top 99.80%).

### **3.2. Técnicas de caracterización.**

La caracterización de los compuestos sintetizados se ha hecho de acuerdo con los resultados obtenidos mediante las técnicas que se exponen a continuación.

#### **3.2.1. Espectroscopia de RMN.**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  y de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300.0 MHz para  $^1\text{H}$ , 121.5 MHz para  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , y 75.5 MHz para  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ).

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

#### **3.2.2. Espectroscopia de IR.**

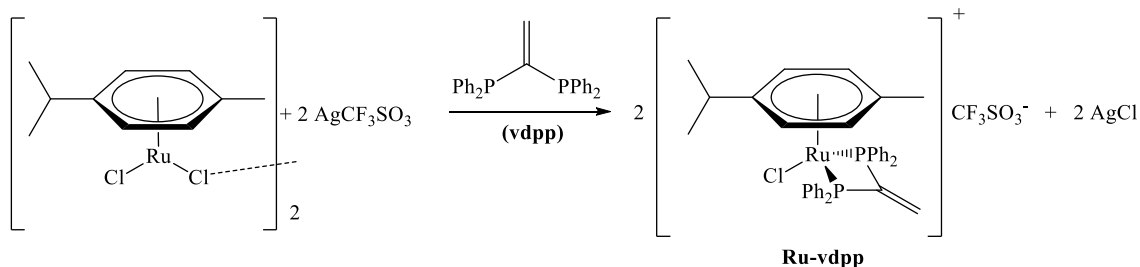
Los espectros de ATR se realizaron en un espectrómetro de infrarrojo BRUKER VECTOR 22 con accesorio para ATR en un rango de frecuencias de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.3. Espectrometría de masas.**

Los espectros de masas se obtuvieron empleando un espectrómetro de masas ESI-Q-q-TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.

### 3.3. Síntesis de los compuestos.

#### 3.3.1. Síntesis del complejo de partida: (rutenio-*vdpp*).



	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -cimeno)] <sub>2</sub>	203.2	610.37	0.33	1
AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	168.3	256.93	0.66	2
<i>vdpp</i>	260.6	396.41	0.66	2
Ru- <i>vdpp</i>	-	667.142	0.66	2

Se añaden a un balón Schlenk tipo pera de 50 cm<sup>3</sup>, 203.2 mg del tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II), y la mínima cantidad necesaria de diclorometano seco para que se disuelva el compuesto. La disolución de color rojizo resultante, se burbujeó con argón (atmosfera inerte) durante 4 minutos, mientras se añadió el triflato de plata, manteniendo en todo momento el balón y el tapón tapados con papel de aluminio.

Se dejó reaccionar 2 horas bajo agitación magnética. Se observó la precipitación del cloruro de plata como sólido blanco en el fondo del balón.

En un balón Slenck tipo pera, se añadió la *vdpp* y usando una cánula, por vacío, se trasvasó el líquido de la primera reacción (color rojizo), al balón con la *vdpp*, evitando el paso del precipitado. Se burbujeó nuevamente durante 3 minutos con argón.

La mezcla resultante se mantuvo con agitación magnética y en atmósfera inerte 16 horas. Durante este período se pudo observar que, aunque la disolución se mantuvo con

un color rojizo, en los bordes presentaba un color amarillento, indicativo de que los compuestos estaban reaccionando.

En un balón de 100 cm<sup>3</sup> se añadieron 40-50 ml de éter dietílico (Et<sub>2</sub>O) y con una pipeta Pasteur se fue añadiendo la disolución de la reacción con la vdpp, previamente preparada. Durante la adición se observó la precipitación de un sólido amarillento que se filtró a vacío en una placa porosa y se dejó secar a vacío en un desecador.

### **Métodos de purificación del compuesto de partida:**

#### **Método A) Columna cromatográfica.**

Se realizó una cromatografía en columna con la intención de purificar el producto de partida, usando para ello una columna cromatográfica con 13 g de sílica para unos 144 mg de producto de partida. Se realizaron eluciones con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: EtOAc en proporciones 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50. Se realizaron TLC para comprobar si se había logrado separar compuestos y por consiguiente purificación del producto deseado. Es en esta última fracción 50:50 en la que se observa una mejor separación de los compuestos obteniendo así el compuesto deseado en esta fracción.

Sólido amarillo cristalino. Rto.: 40%

#### **Método B) Recristalización.**

Se disolvieron 144 mg del producto de partida en 10 cm<sup>3</sup> de acetona en un balón. Se añadió de golpe el doble de éter (20 cm<sup>3</sup>). No se formó ninguna suspensión así que se dejó reposar en nevera 5 horas.

Pasadas las 5 horas se observó un sólido cristalino anaranjado pegado a las paredes del matraz que se filtró en una placa porosa y se dejó secar a vacío en un desecador.

Sólido amarillo cristalino. Rto.: 64%

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 7.65–7.41 (m, 20H), 6.45 – 6.24 (m, 2H), 6.02 – 5.95 (m, 4H), 2.37 – 2.28 (m, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.06 (d, 6H).

**$^{31}\text{P}$  NMR (121,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 22.14 (s, 2P).

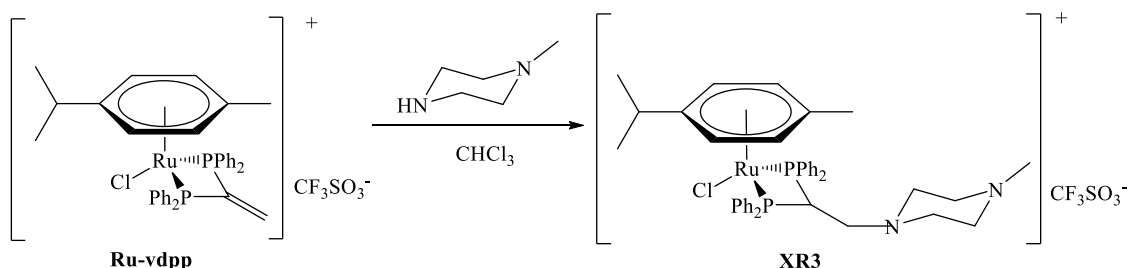
**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**  $\delta$ = 139.03 (C=CH<sub>2</sub>), 133.66, 132.77, 129.81, 128.62 (t<sub>a</sub>, C<sub>i</sub>, C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub>, C<sub>p</sub>), 132.23 (s, C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>), 131.71 (s, C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>), 126.01, 122.96 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>), 91.78 (C<sub>7</sub>), 30.98, 22.23, 18.01 (s, Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>).

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 767.20, [M<sup>+</sup>].

**IR-ATR( $\text{cm}^{-1}$ )** 1261,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ; 1222,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ; 1149,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 1029,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .

### 3.3.2. Síntesis de los compuestos por adición de aminas al compuesto de partida:

#### 3.3.2.1. Adición de *N*-metilpiperazina.



	Masa (mg)	Volumen (μl)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	50.2	-	667.142	0.061	1
N-metilpiperazina	-	13.5	100.17	0.122	2
XR3	-	-	767.304	0.061	1

En un matraz de fondo redondo de 50 cm<sup>3</sup> se disolvieron 50.2 mg del producto de partida (Ru-vdpp) en la mínima cantidad necesaria de cloroformo seco. Con ayuda de una pipeta automática se añadieron 13.5 μl de la amina *N*-metilpiperazina, mientras se burbujeaba con corriente de argón. La mezcla de reacción se dejó en agitación magnética 20 horas.

Una vez transcurrido este tiempo de espera, la mezcla de reacción se llevó a sequedad en rotavapor obteniéndose un aceite anaranjado, que se rompió añadiendo, con ayuda de una pipeta Pasteur, pequeñas cantidades de éter dietílico. Posteriormente se filtró a vacío en una placa porosa y el sólido anaranjado obtenido se secó en un desecador de vacío.

Se disolvió todo el producto obtenido en la mínima cantidad necesaria de cloroformo seco. Una vez disuelto, se añadió hexano gota a gota hasta que se formó una dispersión de un sólido. Se dejó en nevera una noche entera.

Pasada la noche, se filtró el sólido cristalino obtenido y se secó en un desecador de vacío.

Sólido anaranjado. Rto.: 73%

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ= 7.66 – 7.46 (m, 20H), 6.27 – 6.18 (m, 4H), 5.04 – 4.93 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.02 (d, 6H).

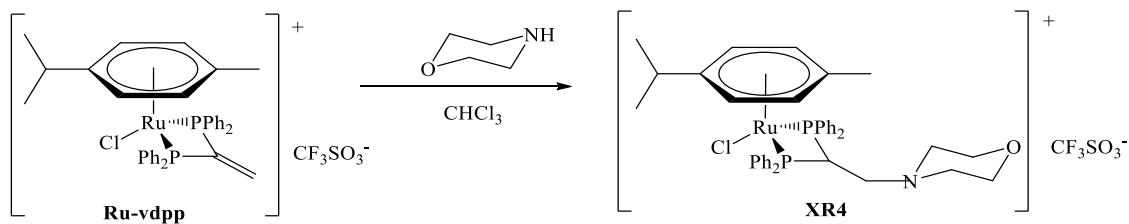
**<sup>31</sup>P NMR (121,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ= 21.20 (s, 2P).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ= 135.01, 132.64, 129.37, 128.35 (t<sub>a</sub>, C<sub>i</sub>, C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub>, C<sub>p</sub>), 132.75 (s, C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>), 131.27 (s, C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>), 126.00, 122.88 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>), 88.68 (C<sub>7</sub>), 54.54, 53.00, 46.66, 45.07 (C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>), 31.94, 22.54, 18.84, 18.16 (s, Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>).

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 767.20, [M<sup>+</sup>]; 270.98, [Ru(p-cimeno)Cl]<sup>+</sup>.

**IR-ATR (cm<sup>-1</sup>)** 1259, ν<sub>as</sub>(SO<sub>3</sub>); 1223, ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>); 1147, ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>); 1029, ν<sub>s</sub>(SO<sub>3</sub>).

### 3.3.2.2. Adición de morfolina.



	Masa (mg)	Volumen (μl)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	50.3	-	667.142	0.061	1
Morfolina	-	11.0	87.12	0.122	2
XR4	-	-	754.262	0.061	1

En un balón Slenck tipo pera de 50 cm<sup>3</sup> se disolvieron 50.3 mg del producto de partida (Ru-vdpp) en la mínima cantidad necesaria de cloroformo seco. Con ayuda de una pipeta automática de 10/100 μl se añadieron 11 μl de morfolina, mientras se burbujeaba con corriente de argón durante dos minutos. La mezcla de reacción resultante de color naranja, se dejó en agitación magnética 20 horas.

Una vez transcurrido este tiempo de espera, la mezcla de reacción se llevó a sequedad en rotavapor, obteniéndose un aceite rojizo que se rompió añadiendo, con ayuda de una pipeta Pasteur, pequeñas cantidades de éter dietílico. Posteriormente se filtró a vacío en una placa porosa el sólido obtenido y se secó en un desecador de vacío.

Se disolvió todo el producto obtenido en 3 ml de acetona en un balón de 50 cm<sup>3</sup>. Se añadió de golpe el doble de cantidad de éter (6 ml). Como no precipitó nada al principio, se dejó en nevera 2 horas.

Pasadas las 2 horas, se observó en el fondo un sólido que se filtró y la parte líquida se llevó a sequedad en rotavapor, rompiendo el aceite de color naranja oscuro obtenido, con éter. Posteriormente se filtró y se secó en un desecador de vacío.

Sólido naranja-marrón. Rto.: 66%



**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ = 7.72 – 7.49 (m, 20H), 6.29 – 6.23 (m, 4H), 5.12 (s, 1H), 2.72 – 2.66 (m, 1H), 2.00 (s, 3H), 1.05 (d, 6H).

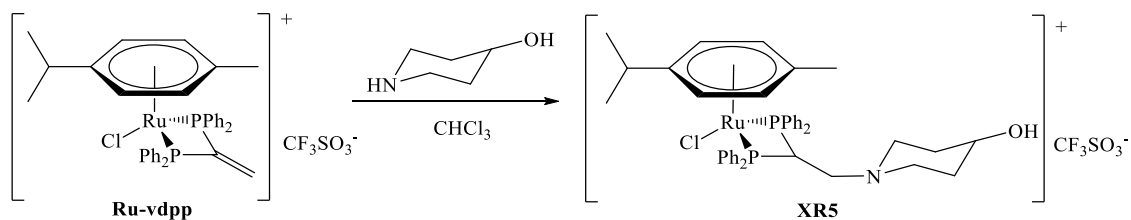
**$^{31}\text{P}$  NMR (121,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ = 21.55 (s, 2P).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ = 135.21, 132.64, 129.65, 128.43 ( $t_a$ ,  $C_i$ ,  $C_o$ ,  $C_m$ ,  $C_p$ ), 133.04 (s,  $C_2/C_6$ ), 131.39 (s,  $C_3/C_5$ ), 125.85, 116.65 ( $C_1$ ,  $C_4$ ), 88.63 ( $C_7$ ), 66.13, 52.53, 53.46 ( $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ), 32.08, 22.69, 19.15(s,  $\text{Me}_1$ ,  $\text{Me}_2$ ,  $\text{Me}_3$ ).

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 754.17, [ $\text{M}^+$ ].

**IR-ATR( $\text{cm}^{-1}$ )** 1256,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ; 1219,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ; 1149,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 1028,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .

### 3.3.2.3. Adición de 4-hidroxipiperidina.



	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	50.00	667.142	0.061	2
4-hidroxipiperidina	3.15	101.15	0.0305	1
XR5	-	768.289	0.0305	1

En un balón Slenck tipo pera de 50 cm<sup>3</sup> se disolvieron 50.0 mg del producto de partida (Ru-vdpp) en la mínima cantidad necesaria de cloroformo seco. Se añadieron 3.15 mg de 4-hidroxipiperidina mientras se burbujeaba dos minutos con corriente de argón. La mezcla de reacción resultante de color amarillento, en la que no se vio ningún indicio de precipitación, se dejó en agitación magnética 20 horas.

Una vez transcurrido este tiempo de espera, la mezcla de reacción se llevó a sequedad en rotavapor, obteniéndose un aceite anaranjado que se rompió añadiendo, con ayuda de una pipeta Pasteur, pequeñas cantidades de éter dietílico. Posteriormente se filtró a vacío en una placa porosa el sólido anaranjado obtenido y se secó en un desecador de vacío.

Se disolvió todo el producto obtenido en 3 ml de acetona en un matraz esférico de 50 cm<sup>3</sup>. Se añadió de golpe el doble de cantidad de éter (6ml). Se dejó en nevera una noche entera.

Pasada la noche se filtró el sólido cristalino obtenido y se secó en un desecador de vacío.

Sólido Cristalino amarillento. Rto.: 85%

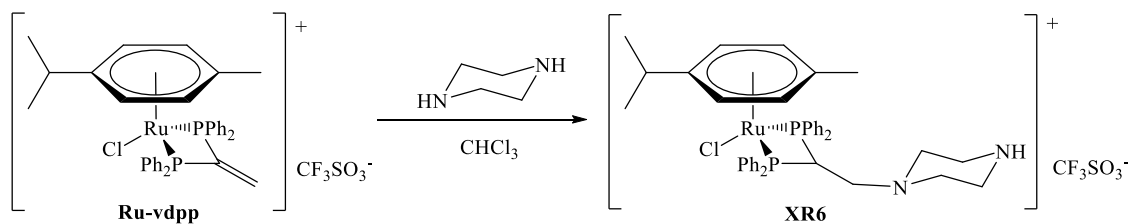
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$ = 7.68 – 7.44 (m, 20H), 6.27 – 6.18 (m, 4H), 5.08 – 4.93 (m, 1H), 1.02 (d, 6H).

**<sup>31</sup>P NMR (121,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$ = 20.94 (s, 2P).

**MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z)** 768.19, [M<sup>+</sup>].

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

### 3.3.2.4. Adición de piperazina.



	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	55.8	667.142	0.068	2
Piperazina	3.01	86.14	0.034	1
XR6	-	753.277	0.034	1

En un balón Slenck tipo pera de 50 cm<sup>3</sup> se disolvieron 55.8 mg del producto de partida (Ru-vdpp) en la mínima cantidad necesaria de cloroformo seco. Se añadieron 3.01 mg de piperazina mientras se burbujeaba dos minutos con corriente de argón. La mezcla de reacción resultante de color anaranjado se dejó en agitación magnética 20 horas.

Una vez transcurrido este tiempo de espera, se observó la precipitación de un sólido en la mezcla de reacción y se llevó a sequedad en rotavapor, obteniéndose un sólido amarillento. Posteriormente se filtró a vacío en una placa porosa el sólido anaranjado obtenido y se secó en un desecador de vacío.

Sólido amarillento. Rto.: 77%

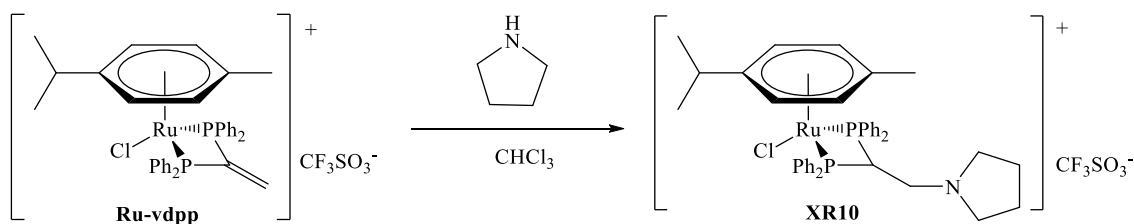
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, dmsó-d<sub>6</sub>) δ= 7.70 – 7.44 (m, 20H), 6.28 – 6.20 (m, 4H), 5.06 – 4.96 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.03 (d, 6H).

<sup>31</sup>P NMR (121,5 MHz, dmsó-d<sub>6</sub>) δ= 21.28 (s, 2P).

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z) 753.17, [M<sup>+</sup>].

IR-ATR(cm<sup>-1</sup>) 1256, ν<sub>as</sub>(SO<sub>3</sub>); 1223, ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>); 1149, ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>); 1028, ν<sub>s</sub>(SO<sub>3</sub>).

### 3.3.2.5. Adición de pirrolidina.



	Masa (mg)	Volumen (μl)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	50.6	-	667.142	0.061	1
Pirrolidina	-	10.5	71.12	0.122	2
XR10	-	-	738.263	0.061	1

En un balón Slenck tipo pera de 50 cm<sup>3</sup> se disolvieron 50.6 mg del producto de partida (Ru-vdpp) en la mínima cantidad necesaria de cloroformo seco. Con ayuda de una pipeta automática de 10/100 μl se añadieron 10.5 μl de pirrolidina, mientras se burbujeaba con corriente de argón durante tres minutos. La mezcla de reacción resultante de color naranja, se dejó en agitación magnética 20 horas.

Una vez transcurrido este tiempo de espera, la mezcla de reacción se llevó a sequedad en rotavapor, obteniéndose un aceite de apariencia marrón-anaranjado que se rompió añadiendo, con ayuda de una pipeta Pasteur, pequeñas cantidades de éter dietílico. Posteriormente se filtró a vacío en una placa porosa el sólido obtenido y se secó en un desecador de vacío.

Sólido amarillento. Rto.: 55%

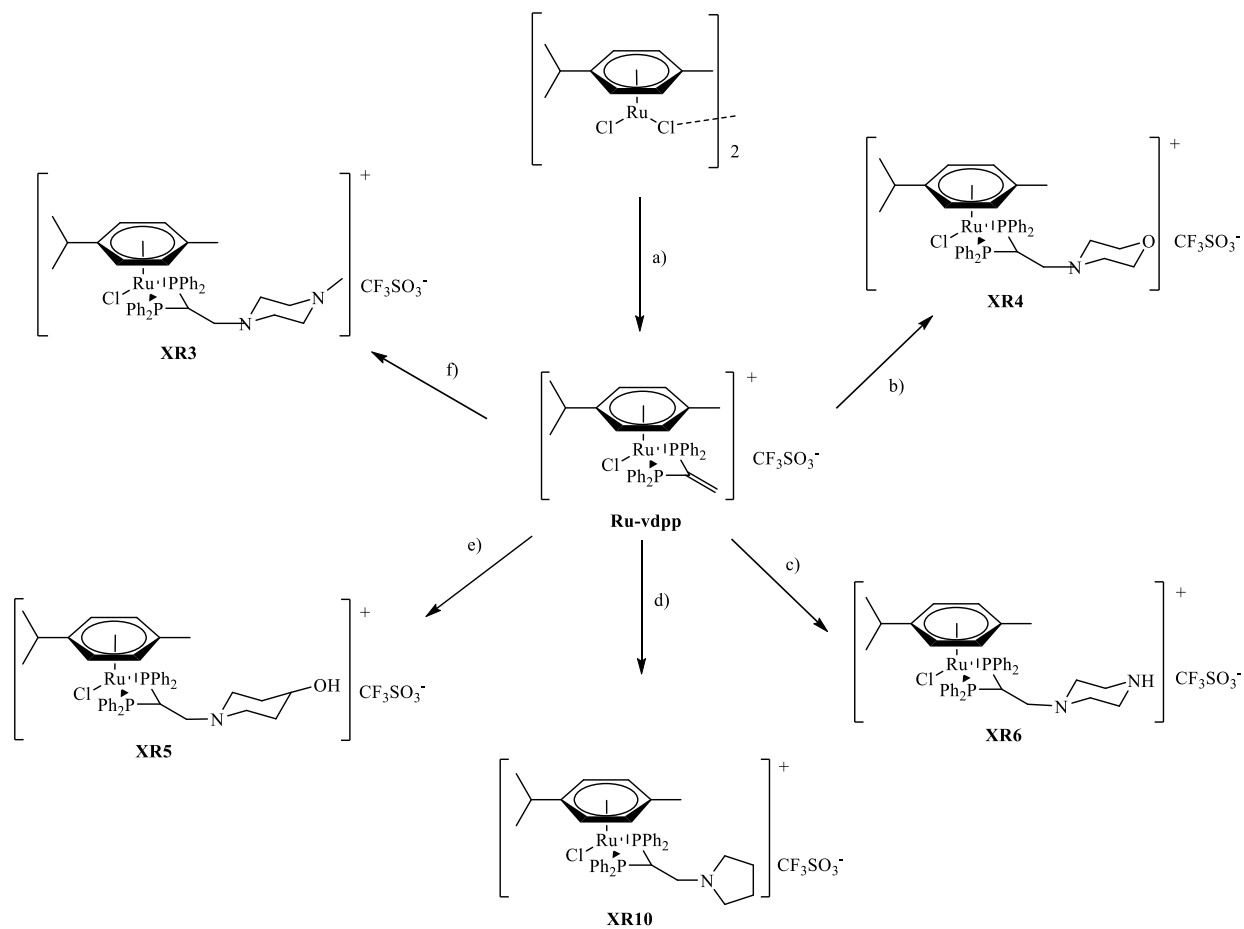
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.71 – 7.43 (m, 20H), 6.22 (m, 4H), 5.17 – 5.04 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 0.99 (d, 6H).

<sup>31</sup>P NMR (121,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 21.80 (s, 2P).

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z) 738.18, [M<sup>+</sup>].

IR-ATR(cm<sup>-1</sup>) 1258, ν<sub>as</sub>(SO<sub>3</sub>); 1222, ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>); 1146, ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>); 1028, ν<sub>s</sub>(SO<sub>3</sub>).

3.3.3. Esquema de reacción.



Esquema de reacción: a)  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  y vdpp, b) morfolina, c) piperazina, d) pirrolidina, e) 4-hidroxipiperidina, f) N-metilpiperazina.

# CAPÍTULO 4

## Discusión de Resultados

---

## 4. Discusión de Resultados

---

### 4.1. Consideraciones generales.

Seguidamente se realizará una descripción pormenorizada de la información que se puede llegar a extraer de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos estudiados en este trabajo.

#### 4.1.1. Espectroscopia de IR.

La espectroscopia de IR puede servirnos como herramienta útil a la hora de dilucidar la estructura de los compuestos. El estudio se centrará en las bandas que aportan datos referentes al contraión triflato de los complejos. Nos centraremos en el estudio de las bandas de vibración simétrica  $\nu_s(\text{CF}_3)$  y  $\nu_s(\text{SO}_3)$  y de vibración asimétrica  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$  y  $\nu_{as}(\text{SO}_3)$  que aparecen en el intervalo de  $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ .

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

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica que resulta, en general, de extraordinaria utilidad para la elucidación estructural de los compuestos organometálicos, convirtiéndose por ello en una herramienta clave para el estudio de los complejos organometálicos de Ru(II) obtenidos en el presente trabajo.

El estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  nos permitirá observar la desaparición de la señal correspondiente a los protones del  $\text{CH}_2$  del doble enlace  $\text{C}=\text{CH}_2$  de la vdpp coordinada, cuando se hayan producido las adiciones, apareciendo una nueva señal multiplete a diferente desplazamiento químico, permitiendo deducir así si la reacción de adición nucleófila se ha producido correctamente.



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

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  resultan de gran utilidad en la caracterización estructural de especies organometálicas. La asignación de las señales suele ser sencilla por comparación con las especies precursoras y por la posibilidad de realizar experimentos DEPT, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, se invierten las de los carbonos secundarios y no sufren alteración alguna las de los carbonos primarios o terciarios.

#### 4.1.4. Espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ .

Con la ayuda de la espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  se puede ver si los dos átomos de fósforo de los compuestos son equivalentes, y así determinar si el ligando vdpp actúa como un ligando bidentado quelatante o puente, dependiendo de cada complejo.

#### 4.1.5. Espectrometría de Masas.

La espectrometría de masas es una técnica muy útil ya que da información sobre la estructura, la composición y las relaciones isotópicas de los átomos en los complejos. La determinación estructural se realizó de acuerdo con la observación de los iones moleculares  $[\text{M}]^+$  y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo.

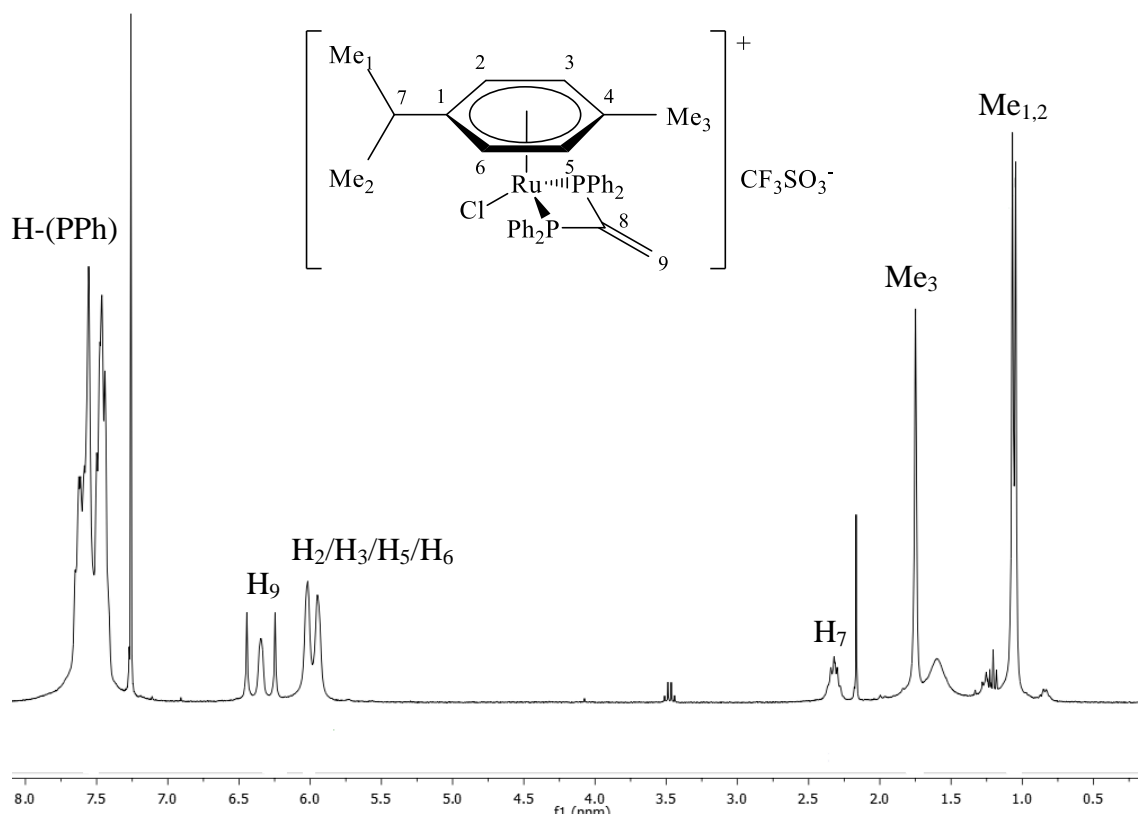
El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas propuestas y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos.

Todos los espectros de masas presentan las señales de los correspondientes iones moleculares  $[\text{M}]^+$  con el patrón isotópico esperado.

## 4.2. Estudio del complejo de partida y los compuestos de adición.

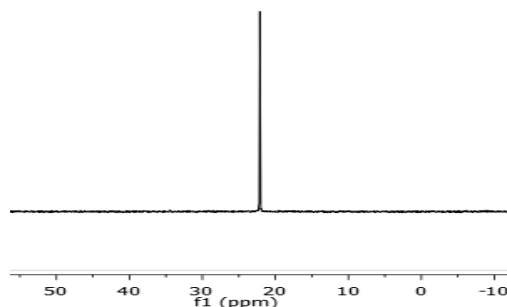
### 4.2.1. Compuesto de partida Ru-*vdpp*.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal multiplete a 7.54 ppm que integra por los 20 protones correspondientes a los fenilos de las fosfinas, a 6.35 ppm una señal multiplete que integra por los dos protones de la *vdpp*, describiendo un sistema AA'XX', a 5.99 ppm muestra un multiplete que describe un sistema AA'BB', que integra por cuatro protones y que corresponde con los protones aromáticos del *p*-cimeno. A un desplazamiento químico de 2.32 ppm muestra un multiplete que integra por un protón correspondiente al protón H<sub>7</sub> del carbono C<sub>7</sub> del *p*-cimeno, a 1.75 ppm un singlete que integra por tres protones correspondiente al metilo Me<sub>3</sub> del *p*-cimeno y a 1.06 un doblete que integra por seis protones y que corresponde a los protones de los otros dos metilos del *p*-cimeno (Me<sub>1</sub> y Me<sub>2</sub>).



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto de partida Ru-*vdpp*

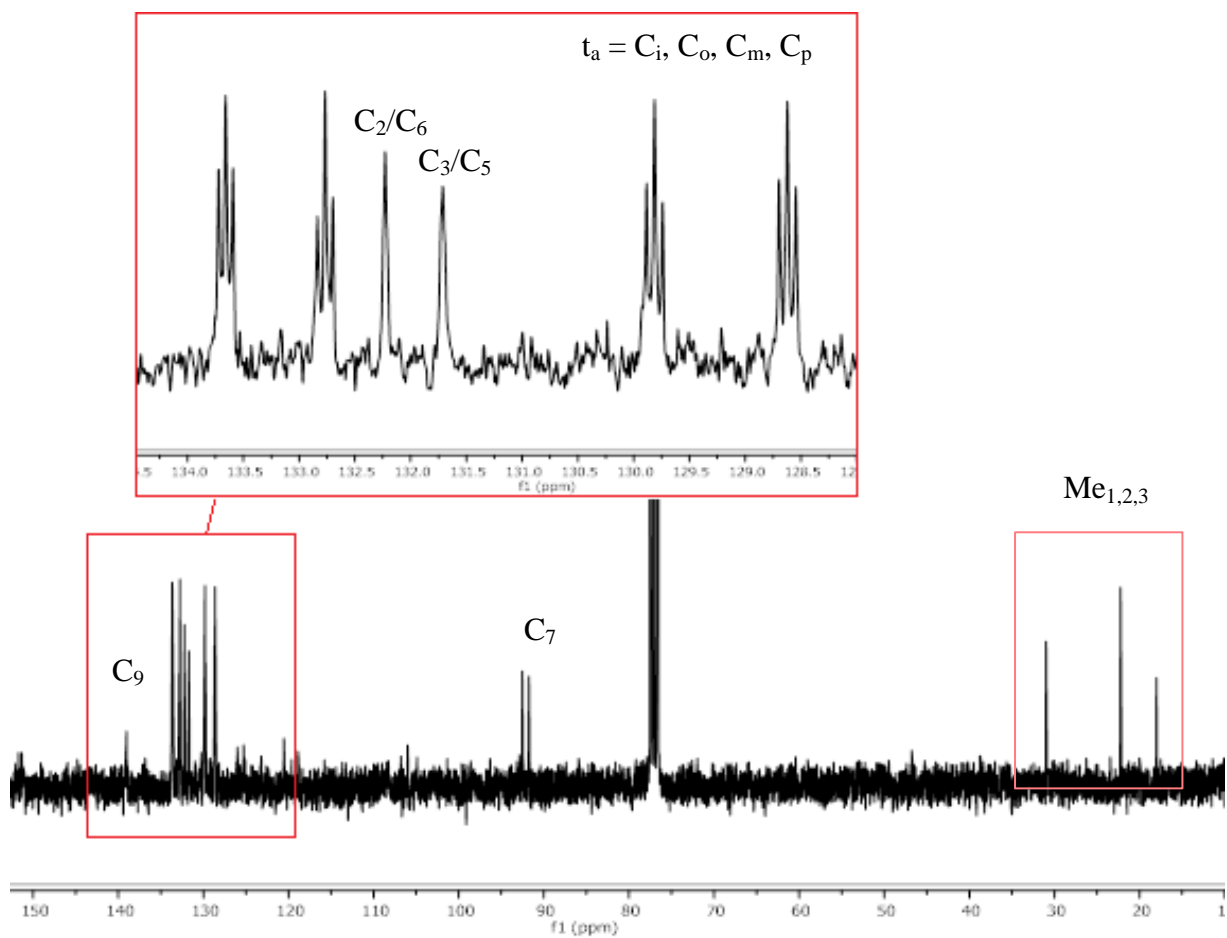
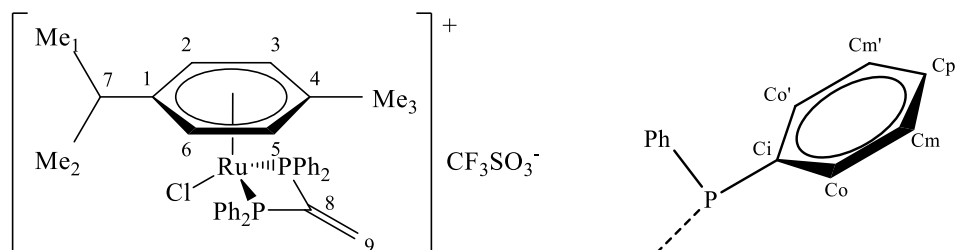
El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un único singlete a 21.77 ppm indicando que los dos átomos de fósforo del compuesto son equivalentes, de lo que se deduce que la vdpp está actuando como un ligando bidentado quelato.



*Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del compuesto de partida Ru-vdpp*

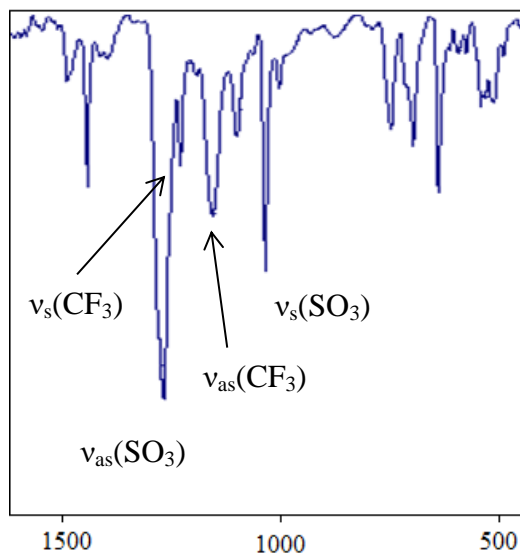
En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  cabe destacar las siguientes señales: la señal del carbono  $\text{sp}^2$  correspondiente al  $\text{CH}_2$  (carbono  $\text{C}_9$  del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  de la vdpp) que aparece a un desplazamiento químico de 139.03 ppm, como la señal más desapantallada por el efecto de los fósforos adyacentes. Se puede también identificar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de las fosfinas  $\text{C}_i$ ,  $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{C}_p$ , en forma de cuatro señales triplete aparente entre 133.66 y 128.82 ppm. Estos carbonos aromáticos son equivalentes dos a dos en cada uno de los grupos fenilos, y también entre dichos grupos, por lo que aparecen apenas estas 4 señales para 24 carbonos que son. A un desplazamiento químico de 132.23 y 131.71 se observan dos señales singlete de los carbonos ( $\text{C}_2/\text{C}_6$ ) y ( $\text{C}_3/\text{C}_5$ ) respectivamente. A 126.01 y 122.96 se observan dos singletes que corresponden indistintamente a los carbonos cuaternarios  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_4$  y a 91.78 la señal correspondiente al carbono  $\text{C}_7$ . Entre 30.98 y 18.01 se observan tres señales singlete correspondientes a los carbonos de los metilos del *p*-cimeno  $\text{Me}_1$ ,  $\text{Me}_2$  y  $\text{Me}_3$ .

Por último, los datos obtenidos del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , fueron contrastados con los datos de los espectros DEPT, de gran ayuda para la identificación de los carbonos cuaternarios y secundarios, y para verificar la correcta asignación de las señales.



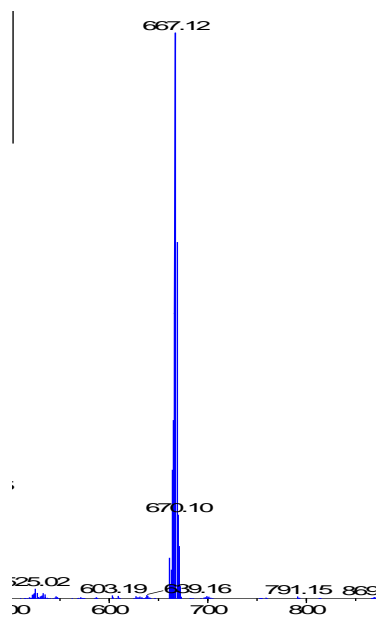
*Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del compuesto de partida Ru-vdpp*

El espectro de IR permite asignar la bandas de vibración asimétricas y simétricas  $\nu_{as}(\text{SO}_3)$  a  $1261\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CF}_3)$  a  $1222\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$  a  $1149\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(\text{SO}_3)$  a  $1029\text{ cm}^{-1}$ . Así se confirma la presencia de triflato en forma de contraión del complejo.



*Espectro de IR-ATR del compuesto de partida Ru-vdpp*

En el espectro de masas podemos ver la señal correspondiente al ion molecular  $[\text{M}^+]$  a una relación  $m/z$  de 667.12 con el patrón isotópico esperado.

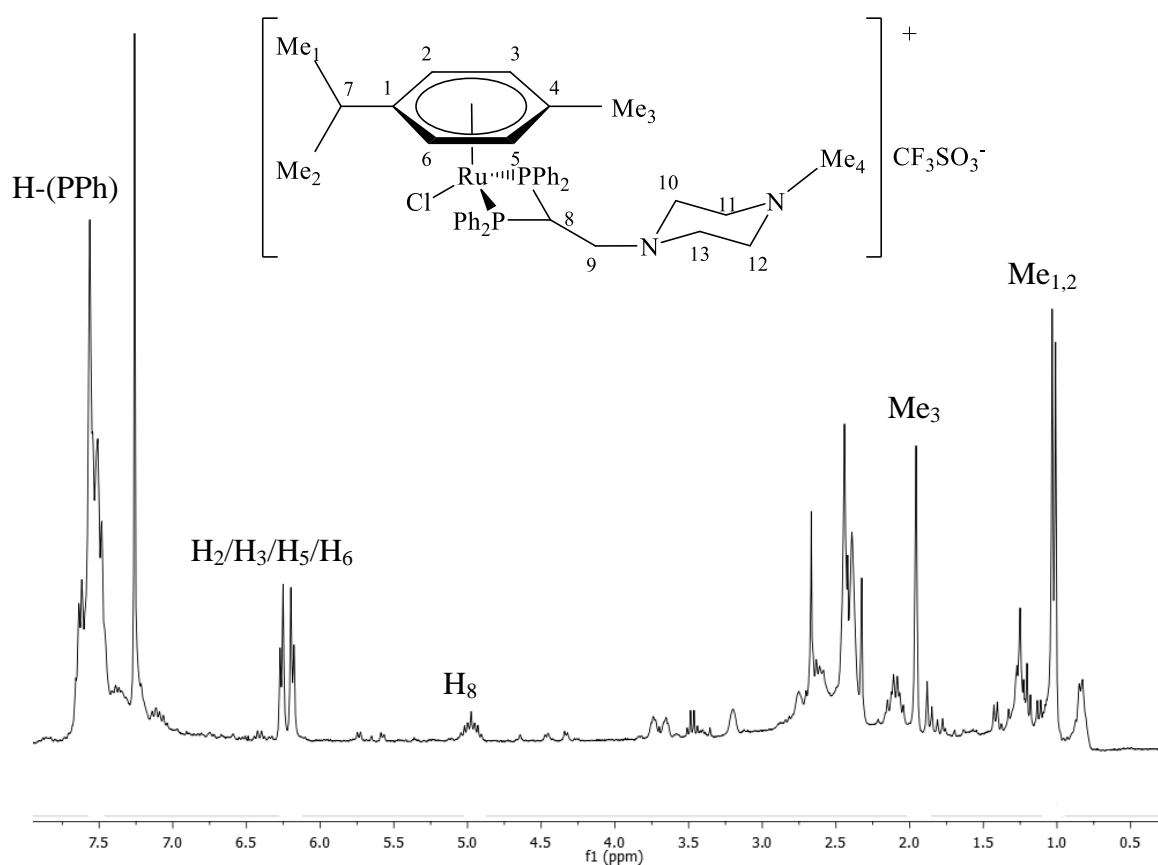


*Espectros de masas del producto de partida Ru-vdpp*

#### 4.2.2. Producto de adición de la *N*-metilpiperazina.

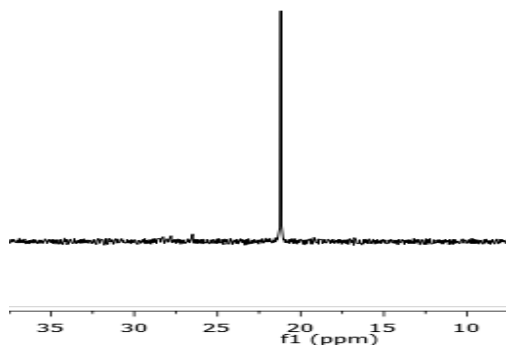
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal multiplete a 7.53 ppm que integra por los 20 protones de los fenilos de las fosfinas. A un desplazamiento químico de 6.22 ppm se observa una señal multiplete que integra por cuatro protones, en un sistema AA'BB', que corresponde a los protones aromáticos del *p*-cimeno ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_6$ ).

El hecho más destacable que indica que la reacción de adición ha sucedido, es la desaparición del multiplete que integra por dos protones a 6.35 ppm correspondiente a los protones del doble enlace vinilideno de la vdpp y la aparición de un multiplete que integra por un único protón a un desplazamiento químico de 4.97 ppm, que corresponde al protón del carbono  $\text{C}_8$ . Se observan también la señal singlete a 1.96 ppm que integra por tres protones y que corresponde al metilo  $\text{Me}_3$  del *p*-cimeno y la señal doblete a 1.02 ppm que integra por seis protones y corresponde a los otros dos metilos del *p*-cimeno  $\text{Me}_1$  y  $\text{Me}_2$ .



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de adición de *N*-metilpiperazina

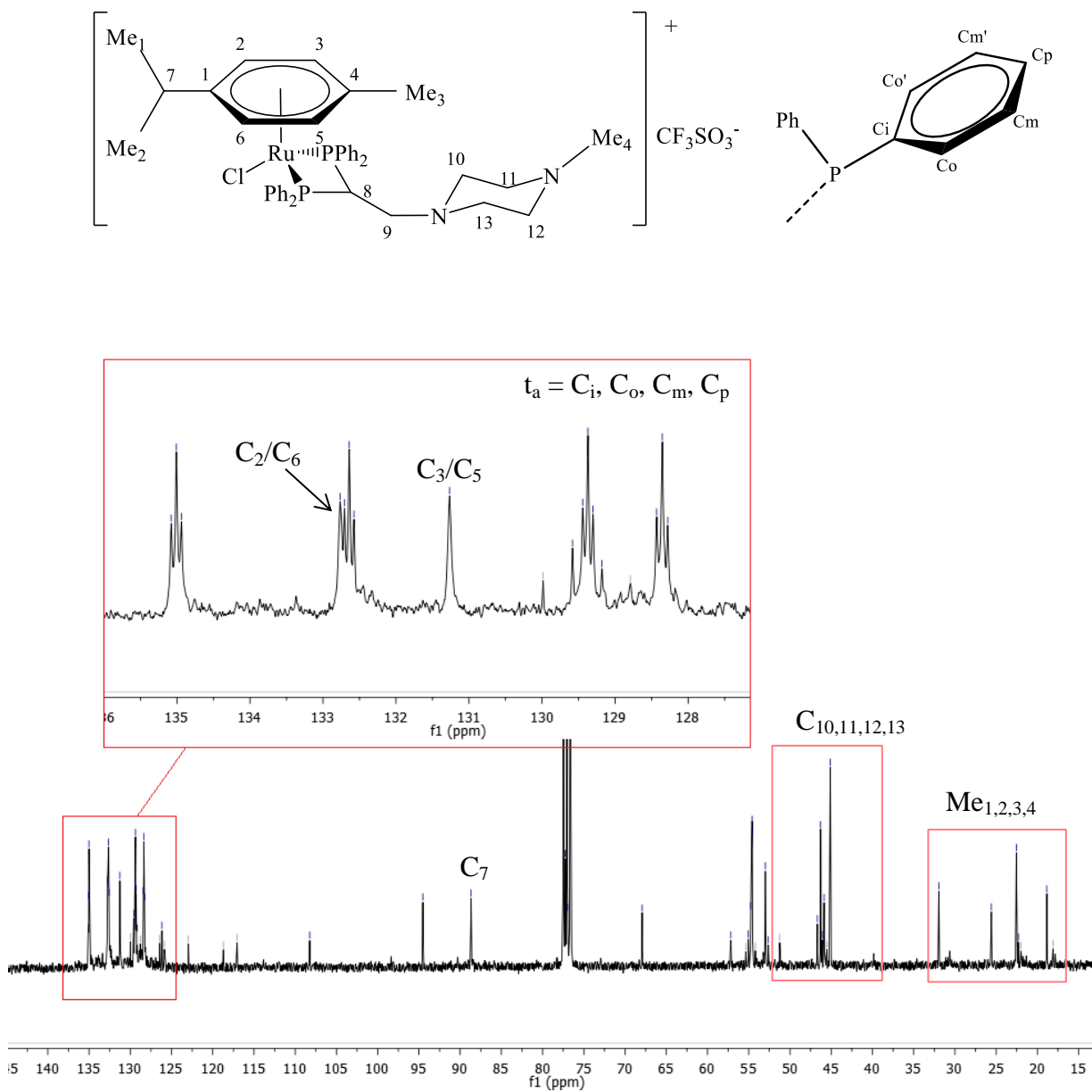
El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un único singlete a 21.20 ppm indicando que los dos átomos de fósforo del compuesto son equivalentes, de lo que se deduce que la vdpp está actuando como un ligando bidentado quelato.



*Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del producto de adición de N-metilpiperazina*

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  cabe destacar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de las fosfinas  $\text{C}_i$ ,  $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{C}_p$ , en forma de cuatro señales triplete aparente a 135.01, 132.64, 129.37 y 128,35 ppm. Estos carbonos aromáticos son equivalentes dos a dos en cada uno de los grupos fenilos, y también entre dichos grupos, por lo que aparecen apenas estas 4 señales para 24 carbonos que son. Se puede observar también a un desplazamiento químico de 132.75 y 131.27 dos señales singlete de los carbonos del *p*-cimeno ( $\text{C}_2/\text{C}_6$ ) y ( $\text{C}_3/\text{C}_5$ ) respectivamente. A 126.00 y 122.88 se observan dos singletes que corresponden indistintamente a los carbonos cuaternarios  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_4$  y a 88.68 la señal correspondiente al carbono  $\text{C}_7$ . Los carbonos de la amina adicionada al doble enlace vinilideno  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ , y  $\text{C}_{13}$  aparecen a 54.54, 53.00, 46.66, 45.07 ppm. A un menor desplazamiento químico, en la zona de campo más alto, se observan las señales de los cuatro metilos del complejo  $\text{Me}_1$ ,  $\text{Me}_2$ ,  $\text{Me}_3$ ,  $\text{Me}_4$  a 31.94, 22.54, 18.84 y 18.16 ppm.

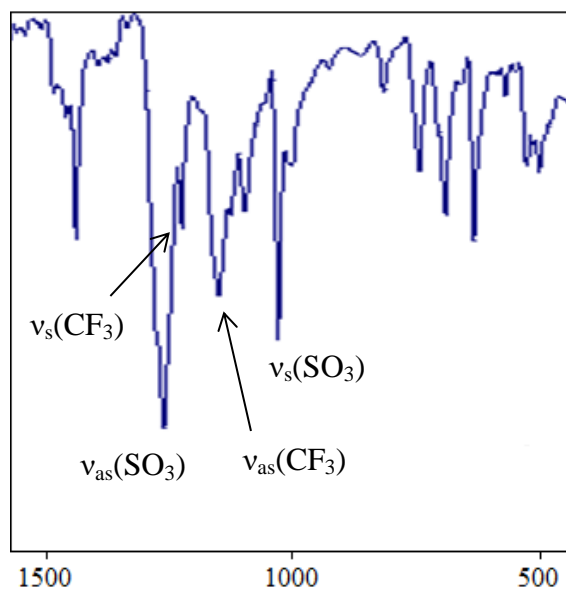
Los datos obtenidos del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , fueron contrastados con los datos de los espectros DEPT, de gran ayuda para la identificación de los carbonos cuaternarios y secundarios, y para verificar la correcta asignación de las señales.



*Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del producto de adición de N-metilpiperazina*

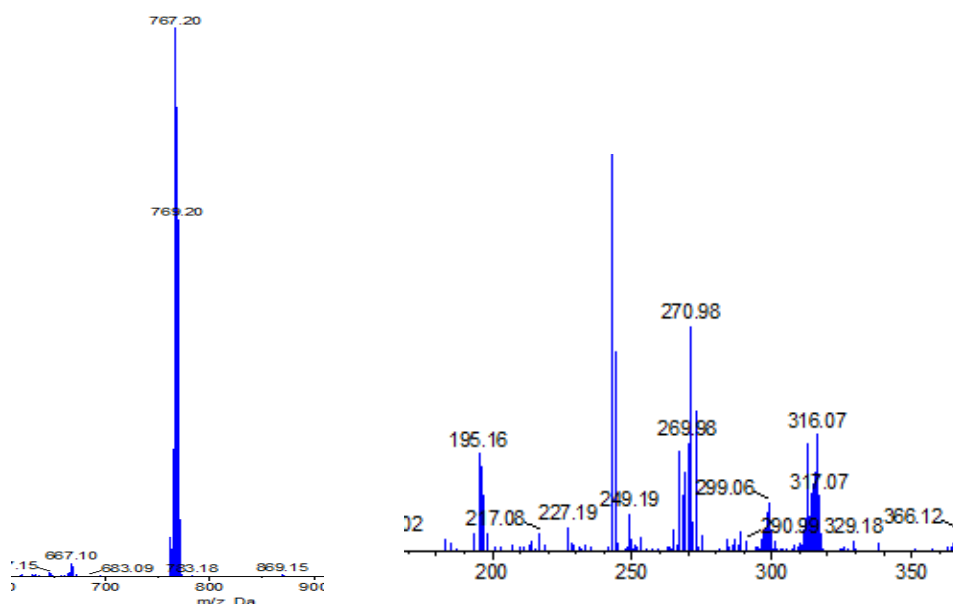
Los espectros de IR permiten asignar la bandas de vibración asimétricas y simétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  a  $1259\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  a  $1223\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  a  $1147\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  a  $1029\text{ cm}^{-1}$ , y de este modo se puede confirmar la presencia de triflato en forma de contraión del complejo.





*Espectro de IR-ATR del producto de adición de N-metilpiperazina*

En el espectro de masas podemos ver la señal correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a una relación  $m/z$  de 706.20 y el ion molecular  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  a un  $m/z$  de 270.98, ambos con el patrón isotópico esperado.



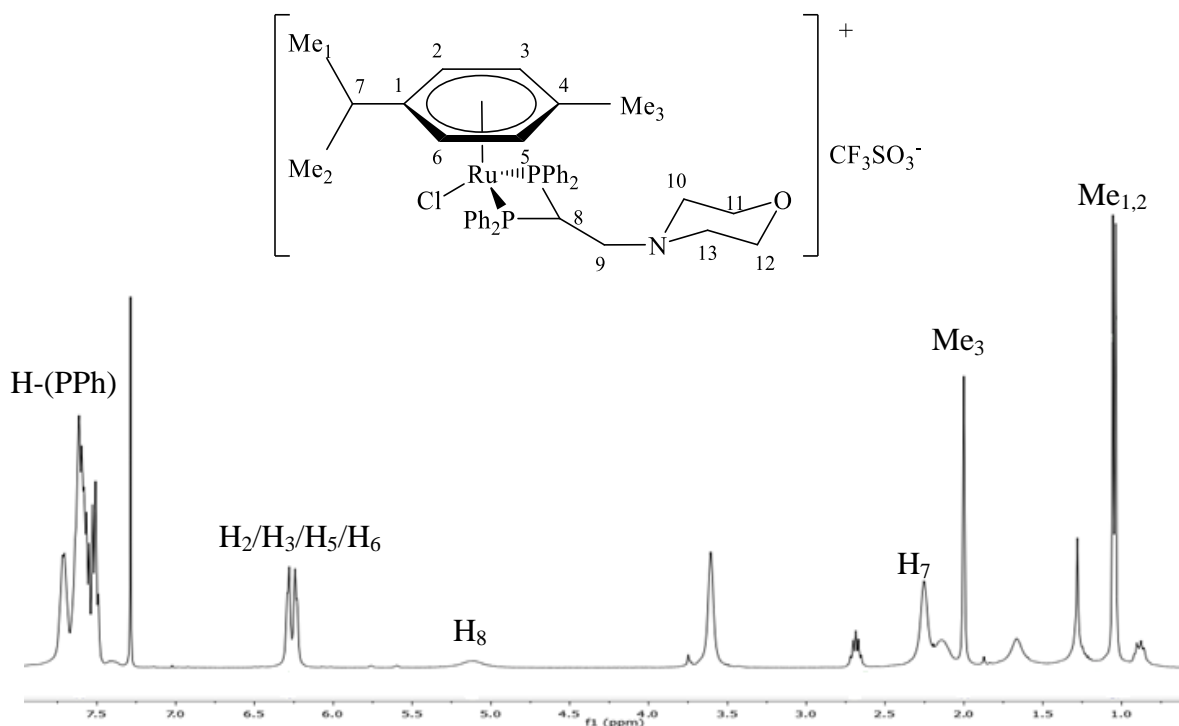
*Espectros de masas del producto de adición de la N-metilpiperazina*

### 4.2.3. Producto de adición de la morfolina.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal multiplete a 7.61 ppm que integra por los 20 protones de los fenilos de las fosfinas. A 6.26 ppm se observa un multiplete con sistema AA'BB' que integra por los cuatro protones aromáticos del *p*-cimeno.

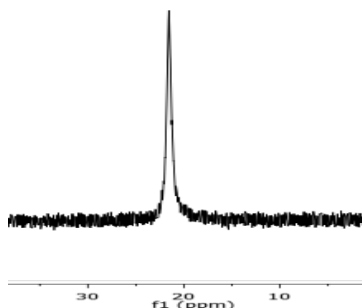
Nuevamente, como en todas las adiciones, se observa la desaparición de la señal multiplete que integra por dos protones a unos 6.35 ppm correspondiente a los protones del doble enlace vinilideno de la vdpp y aparece una señal multiplete que integra por un protón ( $\text{H}_8$ ) y que corresponde al carbono  $\text{C}_8$  unido a los dos fósforos, a un desplazamiento químico de 5.11 ppm.

Se muestra también un multiplete a 2.69 ppm que integra por un protón y que se ha asignado a  $\text{H}_7$ ; un singlete que integra por tres a 2.00 ppm que corresponde al metilo  $\text{Me}_3$  del *p*-cimeno y un doblete a 1.05 ppm correspondiente a seis hidrógenos de los metilos  $\text{Me}_1$  y  $\text{Me}_2$ .



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de adición de la morfolina

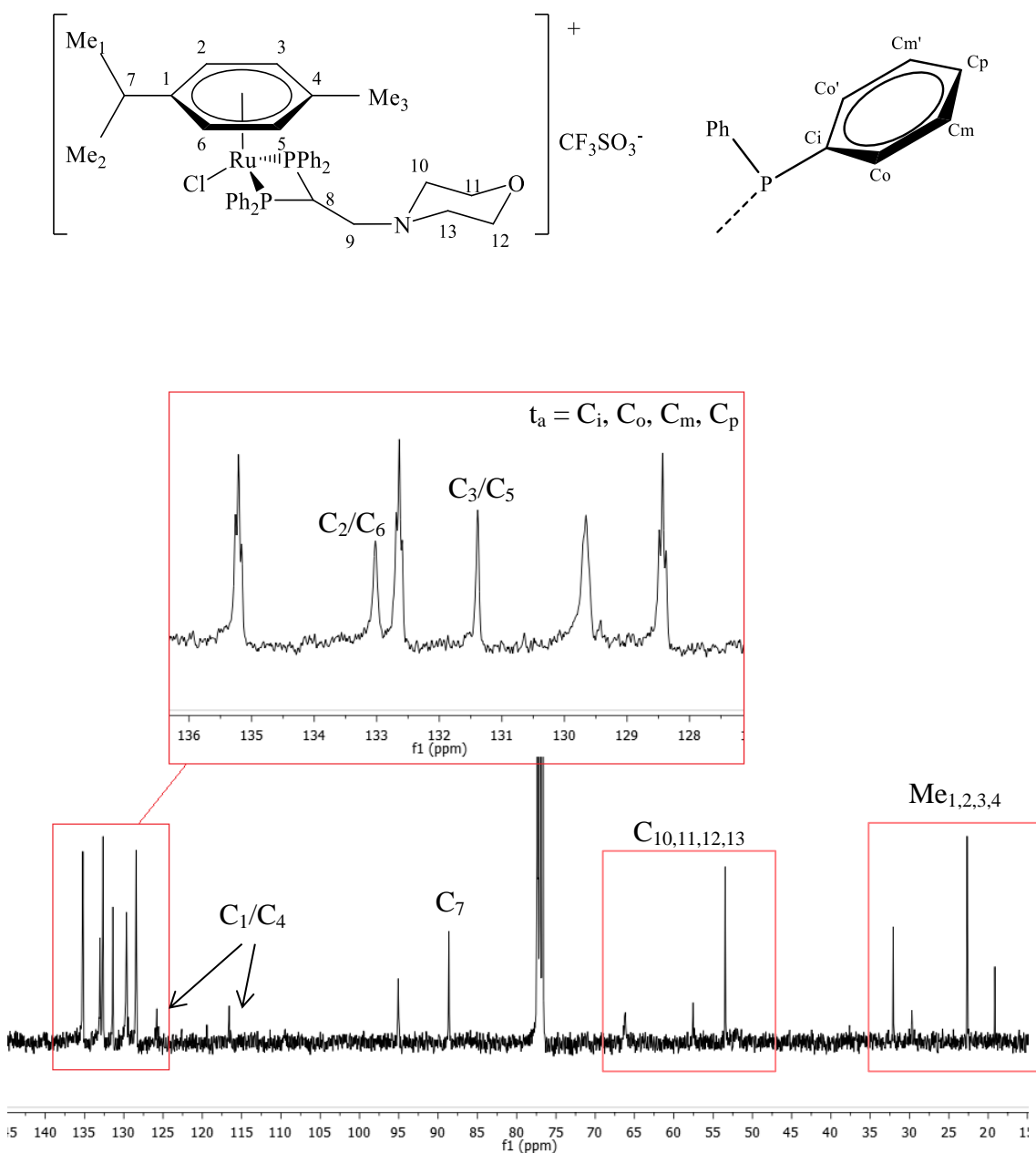
El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un único singlete a 21.55 ppm indicando que los dos átomos de fósforos del compuesto son equivalentes, de lo que se deduce que la vdpp está actuando como un ligando bidentado quelato.



*Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del producto de adición de la morfolina*

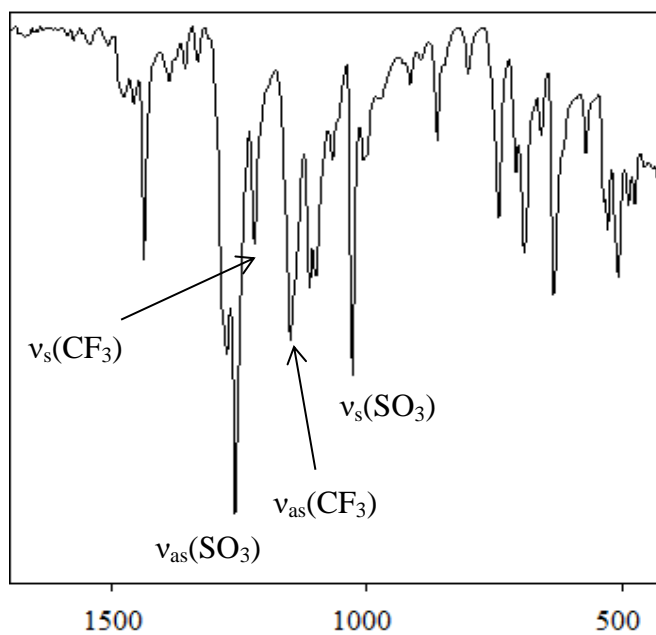
En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  cabe destacar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de las fosfinas  $\text{C}_i$ ,  $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{C}_p$ , en forma de cuatro señales triplete aparente a 135.21, 132.64, 129.65 y 128,43 ppm. Estos carbonos aromáticos son equivalentes dos a dos en cada uno de los grupos fenilos, y también entre dichos grupos, por lo que aparecen apenas estas 4 señales para 24 carbonos que son. A un desplazamiento químico de 133.04 y 131.39 se observan dos señales singlete de los carbonos del *p*-cimeno ( $\text{C}_2/\text{C}_6$ ) y ( $\text{C}_3/\text{C}_5$ ) respectivamente. A 125.85 y 116.65 se observan dos singletes que corresponden indistintamente a los carbonos cuaternarios  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_4$  y a 88.63 la señal correspondiente al carbono  $\text{C}_7$ . Los carbonos de la amina adicionada al doble enlace vinilideno  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ , y  $\text{C}_{13}$  aparecen a 66.13, 57.55 y 53.46 ppm. A un menor desplazamiento químico, en la zona de campo más alto, se observan las señales de los cuatro metilos del complejo  $\text{Me}_1$ ,  $\text{Me}_2$ ,  $\text{Me}_3$  a 32.08, 22.69 y 19.15 ppm.

Los datos obtenidos del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , fueron contrastados con los datos de los espectros DEPT, de gran ayuda para la identificación de los carbonos cuaternarios y secundarios, y para verificar la correcta asignación de las señales.



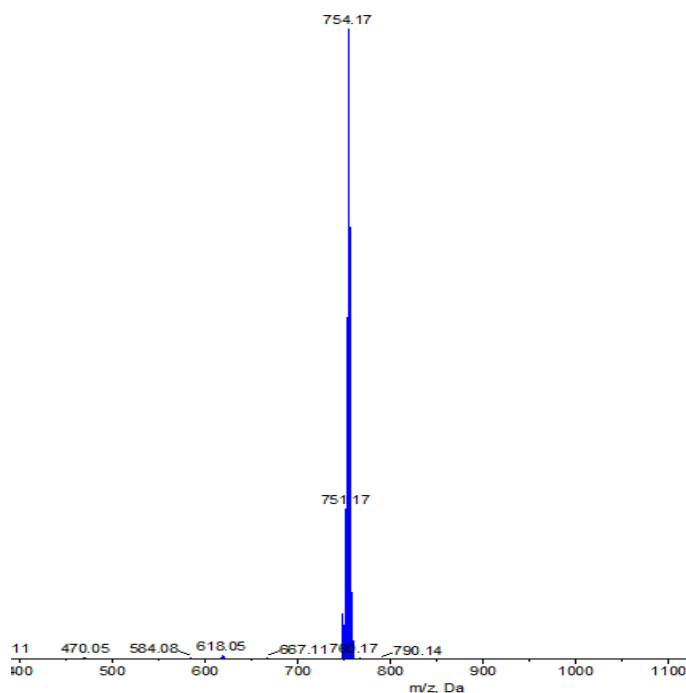
*Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del producto de adición de la morfolina*

Los espectros de IR permiten asignar la bandas de vibración asimétricas y simétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  a  $1256\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  a  $1219\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  a  $1149\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  a  $1028\text{ cm}^{-1}$ , y de este modo se puede confirmar la presencia de triflato en forma de contraión del complejo.



*Espectro de IR-ATR del producto de adición de la morfolina*

En el espectro de masas podemos ver la señal correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a una relación  $m/z$  de 754.17 con el patrón isotópico esperado.



*Espectro de masas del producto de adición de la morfolina*

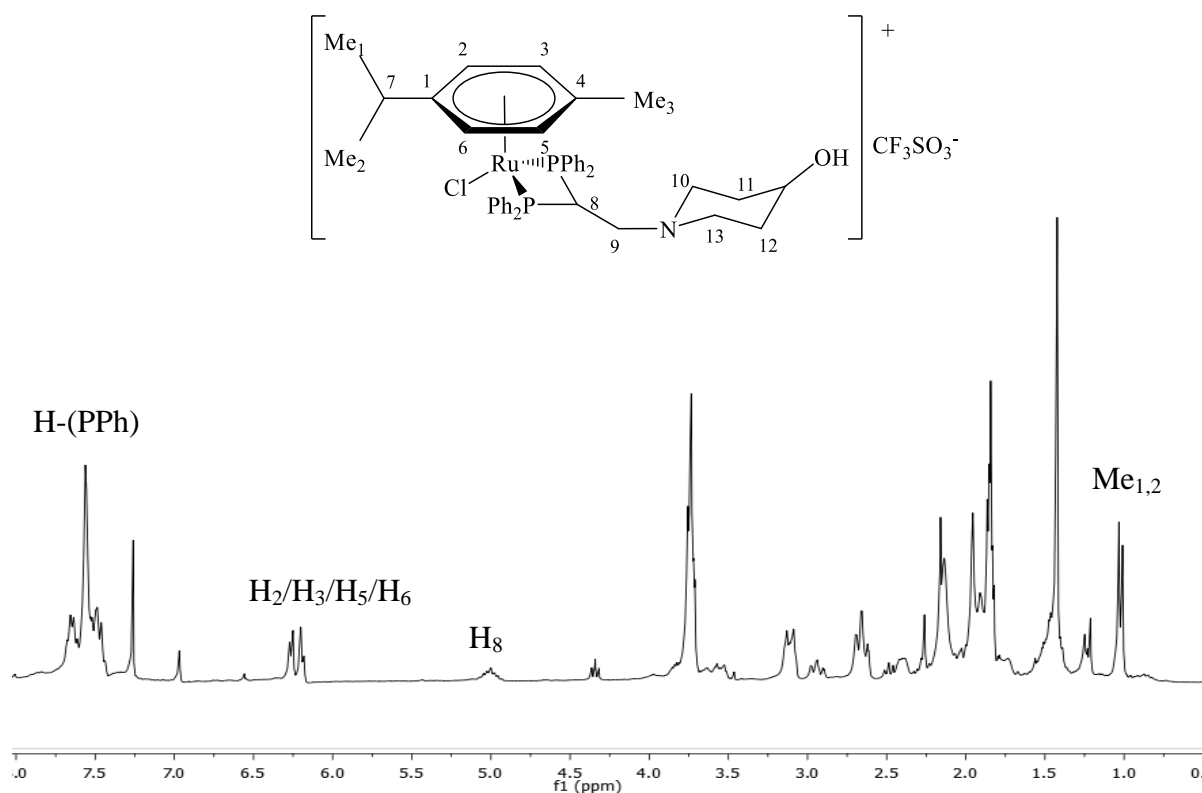
#### 4.2.4. Producto de adición de la 4-hidroxipiperidina.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal multiplete a 7.68 – 7.44 ppm que integra por los 20 protones correspondientes a los fenilos de las fosfinas.

Entre 6.27 – 6.18 ppm se observa un multiplete con sistema AA'BB' que integra por los cuatro protones  $\text{H}_{2,3,5,6}$  aromáticos del *p*-cimeno.

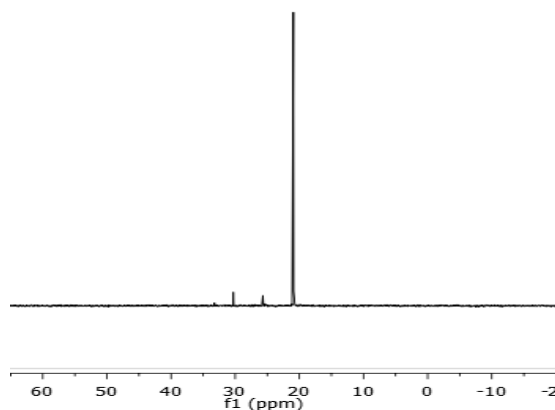
Nuevamente, como en los anteriores espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las adiciones, se observa la desaparición de la señal correspondiente a los protones del doble enlace vinilideno de la vdpp y aparece una señal multiplete que integra por el protón  $\text{H}_8$  del carbono  $\text{C}_8$  unido a los dos fósforos a un desplazamiento químico de 5.00 ppm.

Se muestra también un doblete a 1,02 ppm correspondiente a los seis hidrógenos de los grupos metilo  $\text{Me}_1$  y  $\text{Me}_2$  del *p*-cimeno.



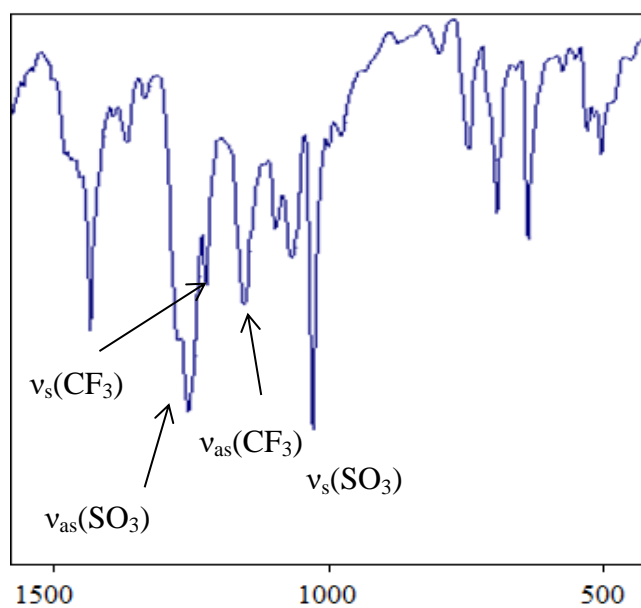
*Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de adición de la 4-hidroxipiperidina*

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un único singlete a 20.94 ppm indicando que los dos átomos de fósforos del compuesto son equivalentes, de lo que se deduce que la vdpp está actuando como un ligando bidentado quelato.



*Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del producto de adición de la 4-hidroxipiperidina*

Los espectros de IR permiten asignar la bandas de vibración asimétricas y simétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  a  $1255\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  a  $1223\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  a  $1153\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  a  $1028\text{ cm}^{-1}$ . Así se confirma la presencia de triflato en forma de contraión del complejo.

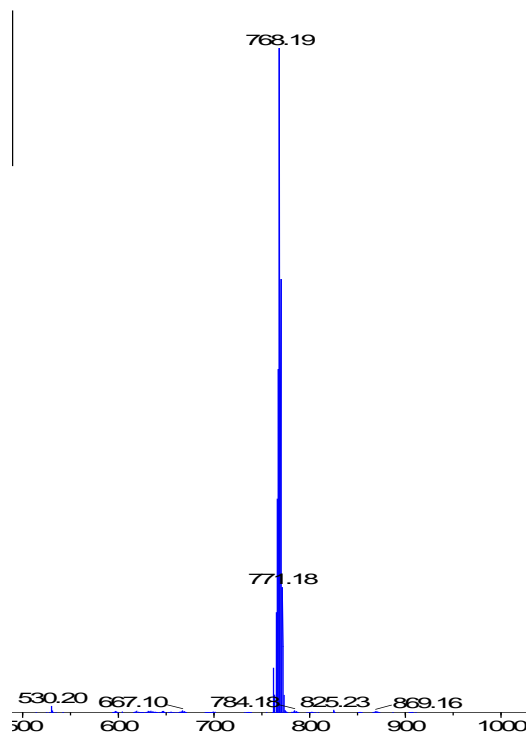


*Espectro de IR-ATR del producto de adición de 4-hidroxipiperidina*

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

En el espectro de masas podemos ver la señal correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a una relación  $m/z$  de 768.19 con el patrón isotópico esperado.



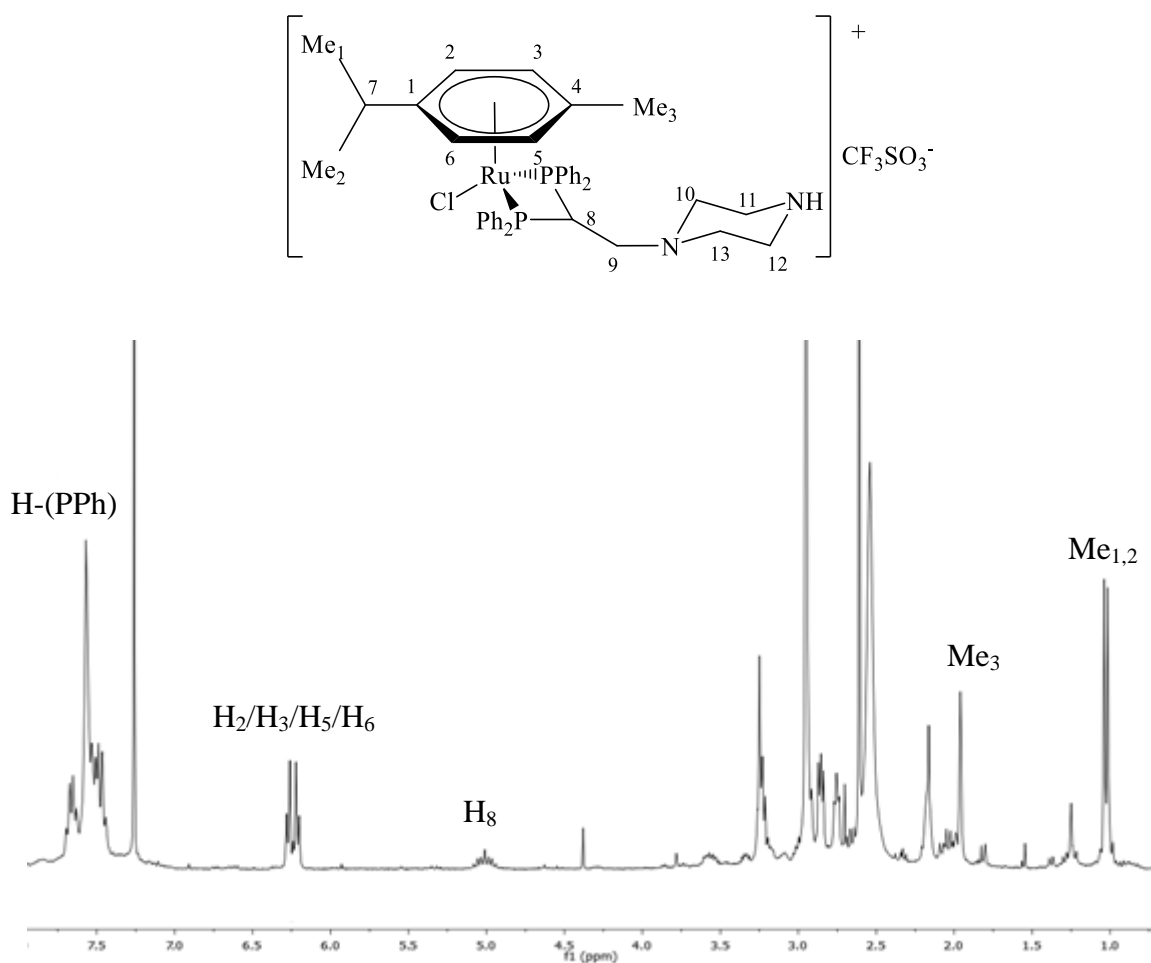
*Espectro de masas del producto de adición de la 4-hidroxipiperidina*



#### 4.2.5. Producto de adición de la piperazina.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal multiplete ente 7.70 – 7.44 ppm que integra por 20 protones, correspondientes a los fenilos de las fosfinas. Entre 6.28 y 6.20 ppm se observa un multiplete correspondiente al sistema AA'BB' formado por los cuatro protones aromáticos del *p*-cimeno  $\text{H}_{2,3,5,6}$ .

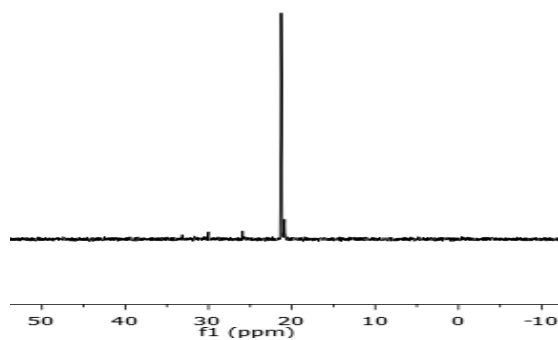
Nuevamente, como en los anteriores espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, se observa la desaparición de la señal multiplete que integra por dos protones a unos 6.35 ppm correspondiente a los protones del doble enlace vinilideno de la vdpp y aparece una señal multiplete que integra por un único protón y que corresponde al protón  $\text{H}_8$ , a un desplazamiento químico de 5.01 ppm. Se muestra también una señal singlete a 1.96 ppm que integra por los protones del metilo del *p*-cimeno  $\text{Me}_3$  y un doblete a 1.03 ppm que integra por los 6 hidrógenos de los otros dos metilos  $\text{Me}_1$  y  $\text{Me}_2$ .



*Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de adición de la piperazina*

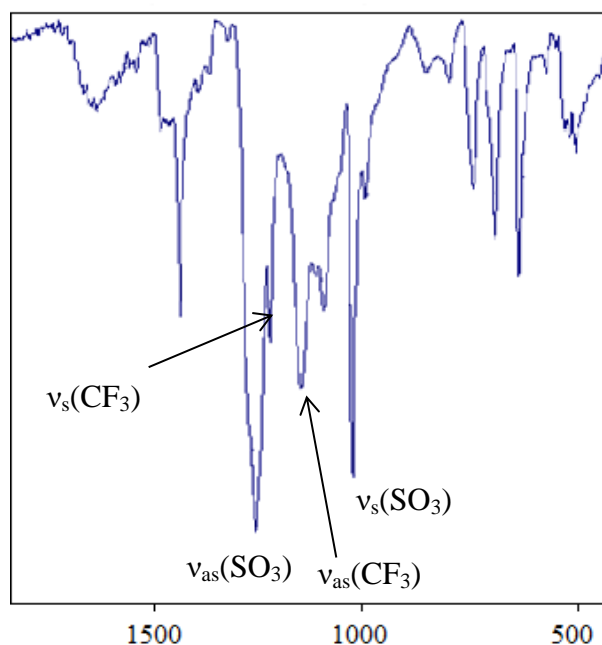
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un único singlete a 21.28 ppm indicando que los dos átomos de fósforo del compuesto son equivalentes, de lo que se deduce que la vdpp está actuando como un ligando bidentado quelato.



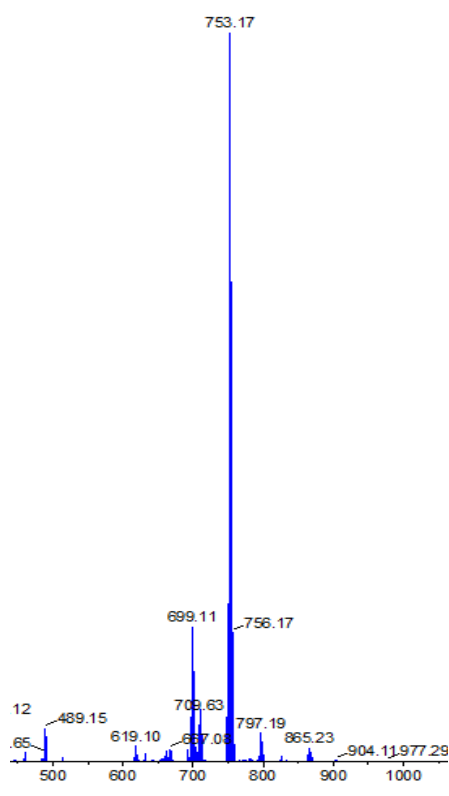
*Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del producto de adición de la piperazina*

Los espectros de IR permiten asignar la bandas de vibración asimétricas y simétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  a  $1256\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  a  $1223\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  a  $1149\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  a  $1028\text{ cm}^{-1}$ . Así se confirma la presencia de triflato en forma de contraión del complejo.



*Espectro de IR-ATR del producto de adición de la piperazina*

En el espectro de masas podemos ver la señal correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a una relación  $m/z$  de 753.17 con el patrón isotópico esperado.

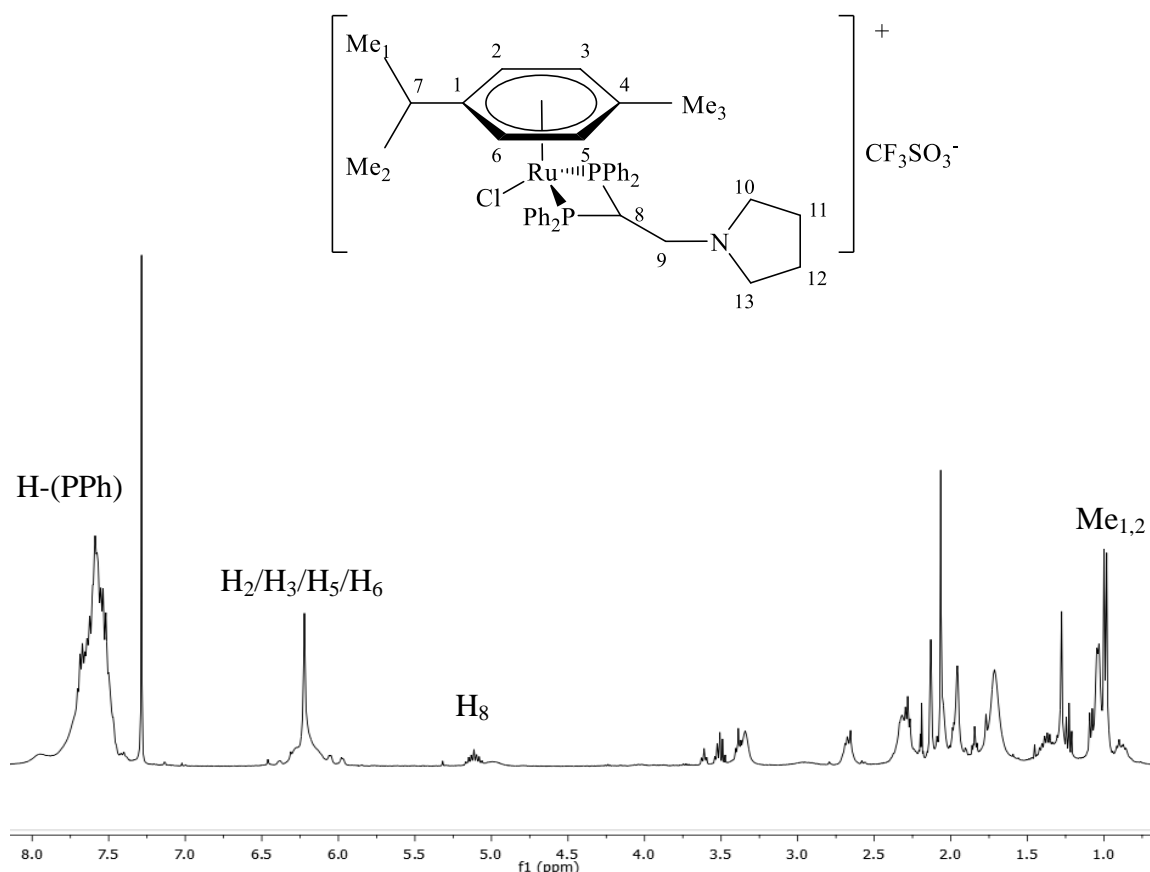


*Espectro de masas del producto de adición de la piperazina*

#### 4.2.6. Producto de adición de la pirrolidina.

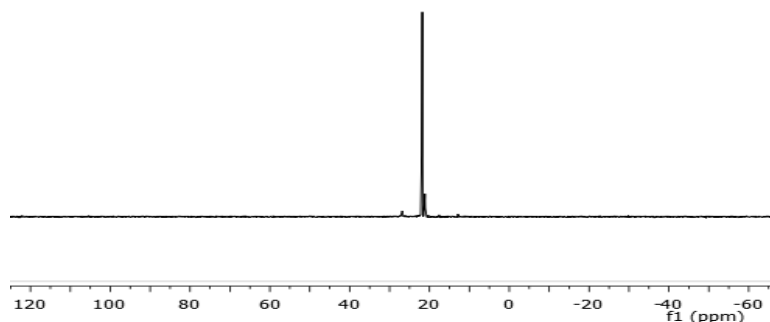
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal multiplete centrada a 7.56 ppm que integra por 20 protones, correspondientes a los fenilos de las fosfinas. A 6.24 ppm se observa un multiplete que corresponde a un sistema AA'BB' formado por los cuatro protones aromáticos del *p*-cimeno  $\text{H}_{2,3,5,6}$ .

Nuevamente, como en los anteriores espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, se observa la desaparición de la señal multiplete que integra por dos protones a unos 6.35 ppm correspondiente a los protones del doble enlace vinilideno de la vdpp y aparece una señal multiplete que integra por un único protón y que corresponde al  $\text{H}_8$ , a un desplazamiento químico de 5.01 ppm. Se muestra también una señal doblete a 1.03 ppm que integra por los 6 hidrógenos de los metilos del *p*-cimeno  $\text{Me}_1$  y  $\text{Me}_2$ .



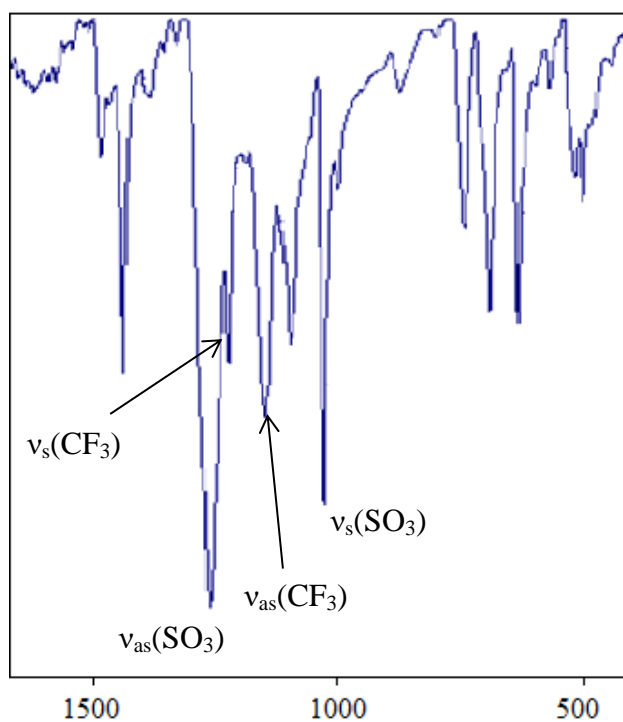
*Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de adición de la pirrolidina*

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un único singlete a 21.28 indicando que los dos átomos de fósforo del compuesto son equivalentes, de lo que se deduce que la vdpp está actuando como un ligando bidentado quelato.



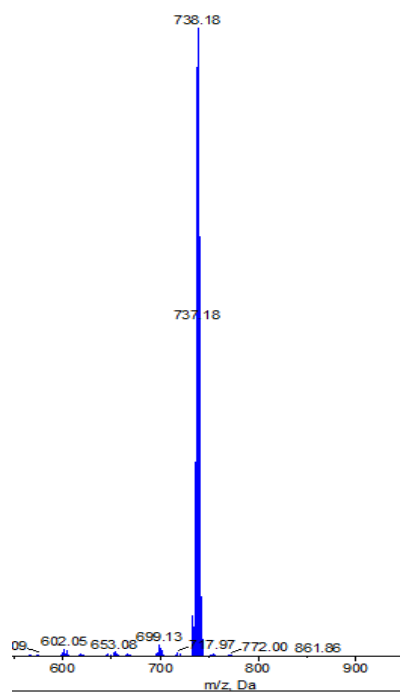
*Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del producto de adición de la pirrolidina*

Los espectros de IR permiten asignar la bandas de vibración asimétricas y simétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  a  $1258\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  a  $1222\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  a  $1146\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  a  $1028\text{ cm}^{-1}$ . Así se confirma la presencia de triflato en forma de contraión del complejo.



*Espectro de IR-ATR del producto de adición de la pirrolidina*

En el espectro de masas podemos ver la señal correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a una relación  $m/z$  de 738.18 con el patrón isotópico esperado.



*Espectro de masas del producto de adición de la pirrolidina*

# CAPÍTULO 5

## Conclusiones

---

## 5. Conclusiones

---

1. La reacción del complejo tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) con la difosfina terciaria 1,1-bis(difenilfosfino)eteno en relación molar 1:1 conduce a la obtención de un complejo en el que la difosfina actúa como ligando bidentado quelato, continuando el ligando *p*-cimeno unido al centro metálico de Ru(II) y completando la esfera de coordinación un ligando cloro. El complejo presenta una estructura pseudo-tetraédrica.

2. Se han llevado a cabo adiciones nucleófilas al doble enlace C=C de la vdpp coordinada de cinco aminas diferentes: *N*-metilpiperazina, morfolina, 4-hidroxipiperidina, piperazina y pirrolidina, por reacción directa del complejo con la amina en cloroformo.

3. Aunque el doble enlace vinilideno en la vdpp en estado libre es poco susceptible de sufrir un ataque nucleofílico, al coordinarla al centro metálico se consigue una activación por polarización del doble enlace permitiendo así llevar a cabo diversas reacciones de adición nucleófila.



## 5. Conclusións

---

1. A reacción do complexo tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) con a difosfina terciaria 1,1-bis(difenilfosfino)etano en relación molar 1:1 conduce á obtención dun complexo no que a difosfina actúa como ligando bidentado quelato, continuando o ligando *p*-cimeno unido ao centro metálico de Ru(II) e completando a esfera de coordinación un ligando cloro. O complexo presenta una estrutura pseudo-tetraédrica.

2. Leváronse a cabo adicións nucleófilas ao dobre enlace C=C da vdpp coordinada de cinco aminas diferentes: *N*-metilpiperazina, morfolina, 4-hidroxipiperidina, piperazina e pirrolidina, por reacción directa do complexo coa amina en cloroformo.

3. Aínda que o dobre enlace vinilideno na vdpp en estado libre é pouco susceptible de sofrer un ataque nucleófilo, ao coordinala ao centro metálico conséguese unha activación por polarización do dobre enlace permitindo así levar a cabo diversas reaccións de adición nucleófila.

## 5. Conclusions

---

1. The reaction of the complex tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II) with the tertiary diphosphine 1,1-bis(diphenylphosphino)ethene in 1:1 molar ratio, leads to the preparation of a complex in which the diphosphine ligand acts as a bidentate chelate; a  $\eta^6$  *p*-cymene ligand and a chloride ligands complete the coordination sphere about the Ru(II) metal centre. The complex has a pseudo-tetrahedral structure.

2. After the coordination to the Ru(II) metal centre the C=C double bond of vdpp experiments the addition of five different amines: *N*-metilpiperazina, morfolina, 4-hidroxipiperidina, piperazina y pirrolidina. The additions were carried out by direct reaction of the complex with the amine in chloroform.

3. Although the vinylidene double bond of vdpp in the non-coordinated ligand is barely susceptible to experiment nucleophilic attacks, it is activated by coordination to the metal centre due to polarization of the double bond.