



FACULTADE DE CIENCIAS

Grado en Químicas

Compuestos de coordinación de rutenio con ligandos base de Schiff

Compostos de coordinación de rutenio con ligandos base
de Schiff

Ruthenium coordination compounds with Schiff bases

Director: Jesús José Fernández Sánchez
Digna Vázquez García

Leyre Núñez Núñez
Curso 2015/2016 – Convocatoria de Septiembre

“Lo que con mucho trabajo se adquiere,

más se ama”

-Aristóteles

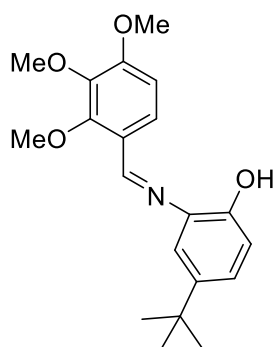
Índice.

Resumen.	1
Resumo.	2
Summary.	3
1. Apéndice.	5
1.1. Tabla de abreviaturas.	7
2. Introducción.	11
2.1. Definición de compuesto organometálico.	11
2.2. Características de los compuestos organometálicos.	13
2.2.1. Naturaleza del metal.	13
2.2.2. Naturaleza del ligando orgánico.	16
2.2.2.1. Aspectos generales de las bases de Schiff.	17
2.2.3. Naturaleza del átomo donador del ligando orgánico.	18
2.2.4. Naturaleza del carbono metalado.	18
2.3. Síntesis de los compuestos.	20
2.4. Aplicaciones.	22
2.4.1. Química médica.	23
2.4.2. Síntesis orgánica.	24
3. Antecedentes y objetivos.	29
4. Procedimiento experimental.	33
4.1. Disolventes, reactivos y montajes.	33
4.1.1 Disolventes.	33
4.1.2 Reactivos.	33
4.1.3 Montajes.	34
4.2. Técnicas de caracterización.	34
4.2.1 Espectroscopia de RMN.	34
4.2.2 Espectroscopia de masas.	35
4.3. Síntesis de los compuestos.	37
4.3.1 Síntesis del ligando a y su compuesto derivado.	37
4.3.1.1 Síntesis del ligando a:	37

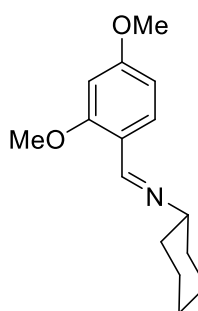
4.3.1.2 Síntesis del compuesto de organometálico derivado del ligando a:	38
4.3.2 Síntesis del ligando b y su compuesto derivado ciclometalado.	39
4.3.2.1. Síntesis del ligando b:	39
4.3.2.2. Síntesis del compuesto de ciclometalado derivado del ligando b:	40
4.4. Síntesis de los ligandos y sus correspondientes compuestos derivados.	41
4.4.1. Esquema ligando a y derivado 1a	41
4.4.2. Esquema ligando b y derivado 1b.	42
5. Discusión de resultados	45
5.1. Consideraciones generales.	45
5.1.1. Espectroscopia de RMN de ^1H .	45
5.1.1.1. Formación de los ligandos bases de Schiff.	45
5.1.1.2. Formación de los compuestos de Rutenio derivados de las bases de Schiff.	45
5.1.2. Espectroscopia de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$.	46
5.1.3. Espectrometría de masas [ESI].	47
5.2. Estudio del ligando a y sus compuesto derivado.	48
5.2.1. Ligando a:	48
5.2.2. Derivado organometálico del ligando a:	51
5.2.3. Ligando b:	54
5.2.4. Derivado ciclometalado del lidando b:	57
6. Conclusiones.	63
Conclusións.	64
Conclussions.	65

Resumen.

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y caracterización estructural de compuestos organometálicos de rutenio derivados de las siguientes bases de Schiff.

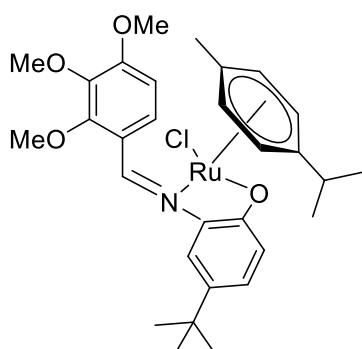


Base de Schiff a

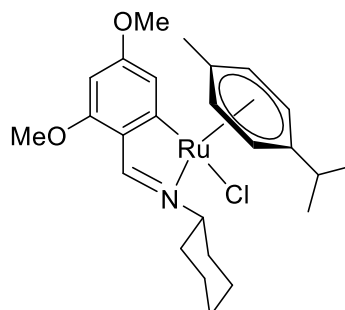


Base de Schiff b

El tratamiento del ligando **a** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presencia de una base, condujo a la obtención del compuesto organometálico **1a**, con el ligando actuando como bidentado [N, O]; sin embargo, en el caso del ligando **b** empleando las mismas condiciones de reacción, se obtuvo el compuesto ciclometalado **1b**, con el ligando actuando como bidentado[C, N].



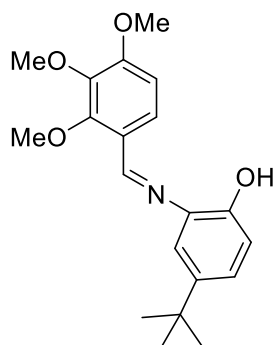
1a



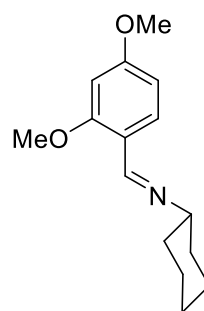
1b

Resumo.

O presente traballo centrase no estudo da síntesis y caracterización estrutural de compostos organometálicos de rutenio derivados das seguintes bases de Schiff.

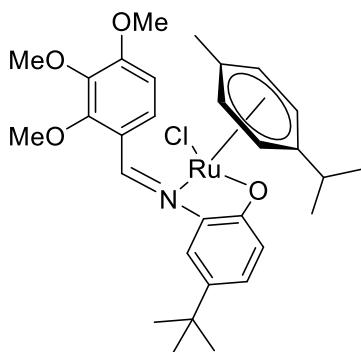


Base de Schiff a

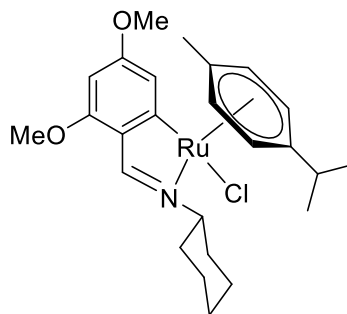


Base de Schiff b

O tratamento do ligando **a** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presenza dunha base, conduciu a obtención dun composto ciclometalado **1a**, no que o ligando actúa como bidentado [C, N]; sin embargo, no caso do ligando **b** empregando as mesmas condicións, obtubose o composto **1b**, no que o ligando actua como bidentado [C, N].



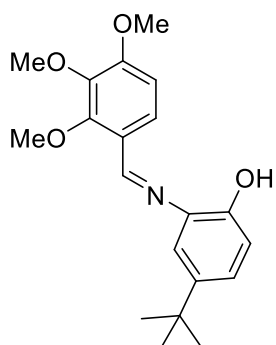
1a



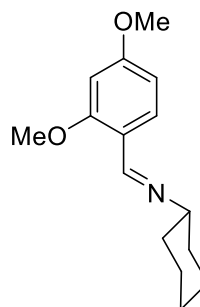
1b

Summary.

The present work centers on the study of the synthesis and structural characterization of organometallic compounds of ruthenium derived from the following schiff bases.

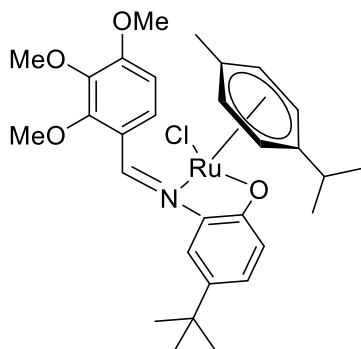


Base de Schiff a

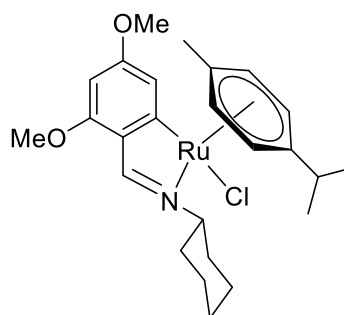


Base de Schiff b

The treatment of the ligand **a** with tetrachlorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) in the presence of a base, led to the obtaining of the compound organometálico **1a**, with the ligand acting as bidentado [N, O]; however, in the case of the ligand **b** using the same reaction conditions, was obtained the compound ciclometalado **1b**, with the ligand acting as bidentado [C, N].



1a



1b

APÉNDICE

1. Apéndice.

1.1. Tabla de abreviaturas.

tBu terc-butil

cm centímetros

d (RMN) doblete

dd (RMN) doble doblete

t (RMN) triplete

m (RMN) multiplete

s (RMN) singulete

dmsO dimetilsulfóxido

g gramos

ESI ionización con electrospray

aprox. aproximadamente

Hz Hertzio

J constante de acoplamiento (en Hz)

M átomo de un metal

M⁺ ión molecular

m/z masa/carga

MHz megahertzio

mL mililitros

mmol milimol

NaOAc acetato sódico

ppm partes por millón

p-cimeno paracimeno

uma unidad de masa atómica

Rto. Rendimiento

FAB Fast Atom bombardement

DEPT Distortion Enhancement by Polarization Transfer

CDCl_3 Cloroformo deuterado

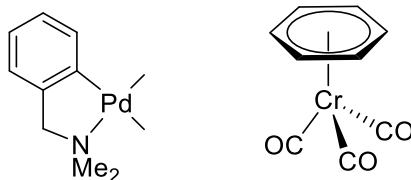
INTRODUCCIÓN

2. Introducción.

En el presente trabajo de fin de grado nos hemos centrado en el estudio de la síntesis y caracterización de compuestos organometálicos derivados de bases de Schiff con rutenio, metal de la segunda serie de transición.

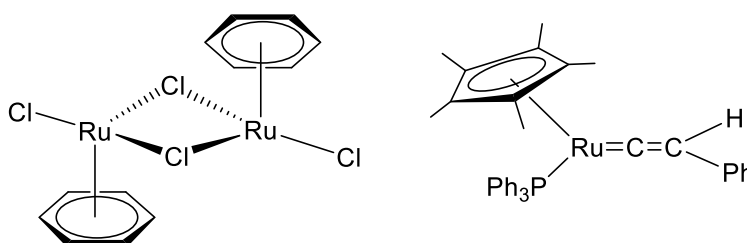
2.1. Definición de compuesto organometálico.

Los compuestos organometálicos se caracterizan porque contienen al menos un enlace directo entre un átomo de un metal y un átomo de carbono de un ligando orgánico, que puede ir desde los más sencillos como por ejemplo alquilos o alquenos, hasta compuestos aromáticos y heterociclos. En cuanto a la naturaleza del enlace C-Metal, este puede ser sencillo, como por ejemplo en los complejos de alquilos (enlace σ), o presentar una mayor complejidad, como es el caso de los complejos de carbenos, olefinas, arenos, etc ... en los que el enlace con estos ligandos presenta una contribución π . Por otro lado, la complejidad en la naturaleza del enlace M-C puede ser todavía mayor ya que determinados ligandos orgánicos, como los alilos y arenos, pueden enlazarse de diversos modos: así por ejemplo, un areno puede actuar como monohapto ligando con enlace σ M-C donando un único electrón, pero también puede actuar como hexahapto con enlaces π M-C donando 6 electrones.



Se conocen compuestos organometálicos de prácticamente todos los metales de la tabla periódica, incluidos aquellos que no pudiendo considerarse como metales presentan una menor electronegatividad que el carbono. No obstante, tanto por su número como por su estabilidad, los más estudiados han sido los que proceden de los metales de transición como es el caso del presente trabajo, en donde los compuestos preparados contienen rutenio como centro metálico.

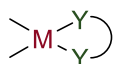
Los compuestos semi-sandwich forman un grupo interesante y bastante estudiado dentro de los compuestos organometálicos^{1 2}. La mayoría de los derivados de rutenio presentan esta estructura³, en la que están presentes ligandos tipo ciclopentadienilo (C_5R_5) y areno (C_6R_6) que son capaces de estabilizar al metal. La característica principal de estos compuestos es la disposición del átomo metálico en un entorno pseudotetraédrico, en el cual el anillo de coordinación que forma con los ligandos, ocupa 3 posiciones faciales de coordinación limitando de este modo el número de isómeros.



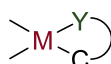
Un tipo particular de compuestos organometálicos son los compuestos ciclometalados, que se caracterizan por presentar un anillo quelato que contiene dos enlaces contiguos:

- Un enlace entre el átomo central (metal) y un átomo de carbono del ligado.
- Un enlace covalente coordinado entre el metal y un heteroátomo del ligando.

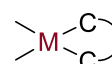
En los compuestos ciclometalados existe un único enlace σ metal carbono, lo cual permite diferenciarlos de los quelatos inorgánicos y los metalociclos. En los quelatos inorgánicos el ligando se une al metal mediante dos o más enlaces coordinados (sin presencia de carbono) y en los metalociclos el ligando y el metal están unidos a través de dos o más enlaces sigma metal – carbono (sin presencia de heteroátomo).



Quelato inorgánico



Compuesto ciclometalado



Metalociclo

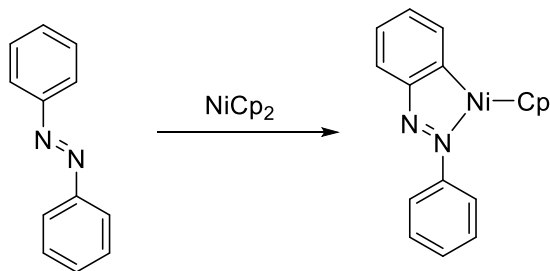
M: Metal
Y: Heteroátomo

¹ J. Liu, X. Wu, J. A. Iggo, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 782, S. Evans, J. W. Faller, J. J. Oarr, *Org. Chem.*, **2003**, 674, 56.

² E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3153.

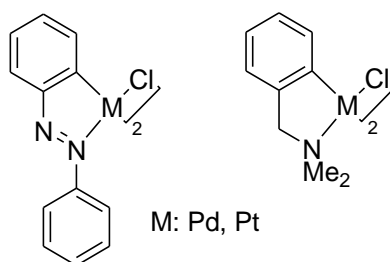
³ P. Kumar, R. K. Gupta, D. Shankar, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 707.

El primer compuesto ciclometalado conocido fue obtenido por Kleinman y Dubeck en 1963 a partir de azobenceno y niqueloceno ⁴.



En estos primeros ejemplos, el metal estaba unido al ligando orgánico en la posición *orto* del anillo aromático sustituido, por lo que este tipo de compuestos se denominaron “*orto*-metalados”¹.

Posteriormente se obtuvieron complejos diméricos ciclometalados con puentes cloro derivados del azobenceno ⁵ y de *N,N*-dimetilbencilamina⁶



Más tarde, el término “*orto*-metalación” se sustituyó por “ciclometalación”⁷ al observarse que la reacción podía producirse también sobre carbonos no aromáticos.

2.2. Características de los compuestos organometálicos.

2.2.1. Naturaleza del metal.

Como ya se ha mencionado antes, se conocen compuestos organometálicos con átomos de todos los elementos metálicos, tanto de los grupos principales como de las series de transición, siendo los más habituales los que se forman con estos últimos.

En el caso de los compuestos ciclometalados, muchos centros metálicos pueden formar este tipo de compuestos, pero los más habituales son los que presentan unas

⁴ P. Kleinman y M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

⁵ A. C. Cope y R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

⁶ A. C. Cope y E. C. Friederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.

⁷ S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

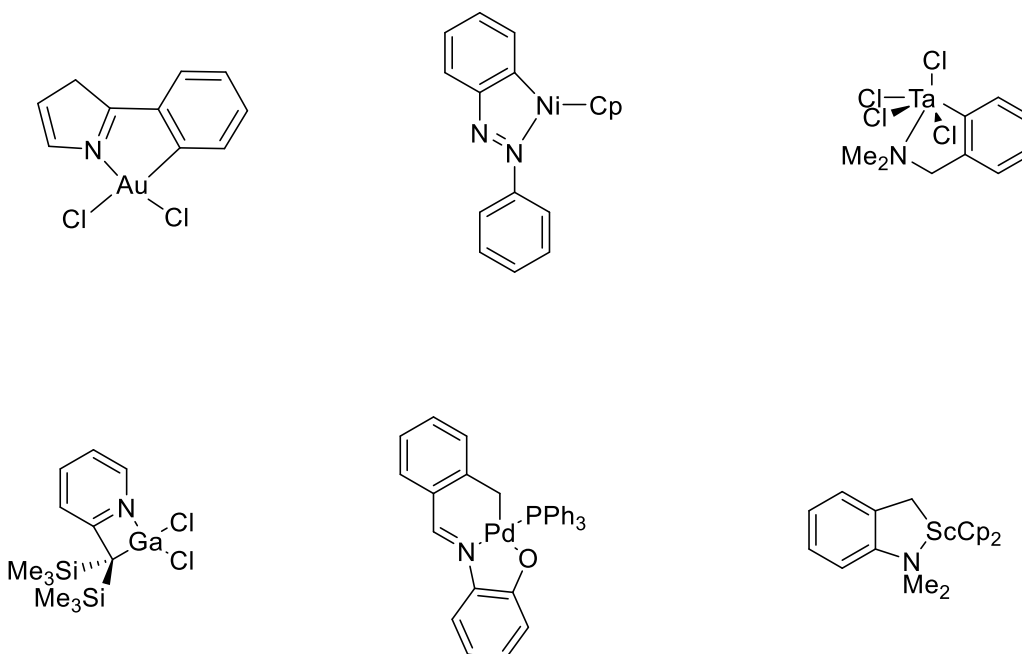
configuraciones electrónicas d^6 y d^8 ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾, que coinciden con los átomos pertenecientes a los grupos de transición 6, 7, 8, 9 y sobre todo al grupo 10.

d^6 : Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III).

d^8 : Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

Aunque se conocen compuestos de otros grupos de transición^{11,12} así como elementos de transición interna^{13,14,15} y de los grupos principales^{16,17,18}.

A continuación tenemos algunos ejemplos:



⁸ O. Crespo, B. Eguillor, M. Estervelas, I. Fernández, J. García-Raboso, M.A. Sieraa, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5328.

⁹ E. Kumaran, W. K. Leon, *Organometallics.*, **2012**, 31, 4849.

¹⁰ C.-J. Yao, R.-H. Zheng, Q. Shi, Y.-W. Ahong, J. Yao, *Chem Commun.*, **2012**, 48, 5680.

¹¹ J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5430.

¹² K. A. Fazier, R. D. Froese, Y. He, J. Klosin, C. N. Theriault, P. C. Vosejka, Z. Zhou, *Organometallics.*, **2011**, 30, 3318.

¹³ R. Jiao, M. Xue, X. Shen, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1448.

¹⁴ D. Wang, D. Cui, W. Miao, S. Li, B. Huang, *Dalton Trans.*, **2007**, 4576.

¹⁵ J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338.

¹⁶ J. Guo, Y. Li, R. Ganguly, C. So, *Organometallics.*, **2012**, 31, 3888.

¹⁷ A. Belega, V. R. Bojan, A. Pölnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8830.

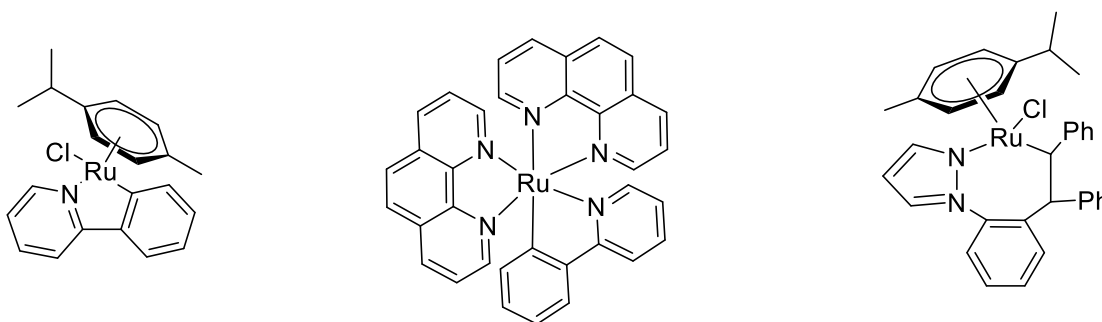
¹⁸ N. C. Breit, T. Ancelet, J. W. Quail, G. Schatte, J. Müller, *Organometallics.*, **2011**, 30, 6150.

Dado que los complejos estudiados en el presente trabajo son de rutenio, nos centraremos a continuación en dicho metal.

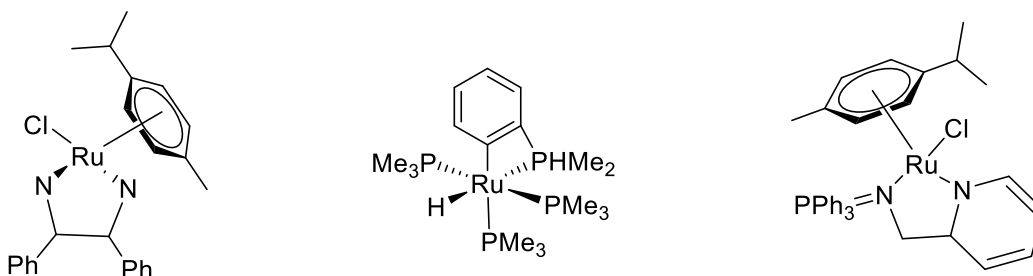
El rutenio es un metal transición de la segunda serie, en concreto del grupo 8, cuyos estados de oxidación más comunes son II (d^6) y III (d^5), aunque también se conocen estados de oxidación mayores IV, V, VI, VII y VIII, pero estos no son estables.

Existe una gran variedad de compuestos de Ru(II) que contienen en su estructura diferentes ligandos de muy variadas características, tanto estructurales como electrónicas, y que pueden coordinarse para dar diversos tipos de compuestos organometálicos entre los que se encuentran los compuestos ciclometalados.

Entre los compuestos ciclometalados de Ru (II) son muy frecuentes los de geometría octaédrica¹⁹ y pseudotetraédrica,^{20 21} estos últimos del tipo semi-sandwich, como los que se muestran en el dibujo.



Entre los compuestos organometálicos de Ru (II) las variaciones estructurales presentan una enorme riqueza. Por poner algunos ejemplos, en el dibujo se muestran compuestos de geometría octaédrica²² y pseudotetraédrica^{23 24}, aunque en el presente trabajo solo se prepararon compuestos del segundo tipo.



¹⁹ J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 817.

²⁰ C. Sollert, K. Devaraj, A. Orthaber, P. J. Gates, L. T. Pilarski, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 5380.

²¹ B. Li, C. Darcel, T. Roisnel, P. H. Dixneuf, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2015**, 1-10.

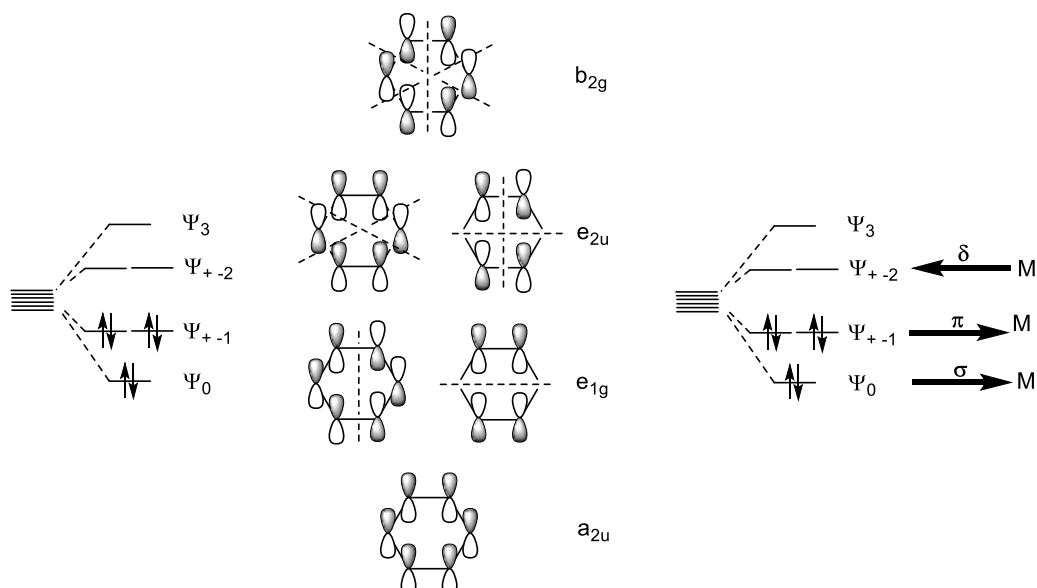
²² S. López-Ruiz, *An. Quim.*, **2010**, 106 (1), 13.

²³ D. Aguilar, R. Bielsa, T. Soler, E. P. Urriolaibeita, *Organometallic.*, **2011**, 30, 642.

²⁴ P. Kumar, R. K. Gupta, D. S. Pandey, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 707.

Los compuestos de rutenio tipo sándwich que se han sintetizado en este trabajo presentan un enlace M-C muy característico entre el rutenio y el ligando p-cimeno, 1-metil-4-(1-metiletil)benceno. Dicho ligando no forma un enlace σ y actúa como monohapto, sino que cede 6 electrones a dicho metal actuando como hexahapto, coordinándose con un enlace π e incluso δ .

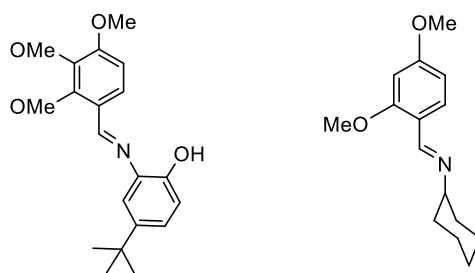
Dicho enlace, como se observa en el siguiente diagrama, tendría tres componentes: un donación σ , complementada por una donación π (del anillo al metal) y una retrodonación δ (del metal a los orbitales vacantes del anillo de más baja energía).



El p-cimeno al enlazarse al metal pierde la aromaticidad, esto es debido a que cuando está coordinado pierde densidad electrónica llegando a ceder más de la que recibe.

2.2.2. Naturaleza del ligando orgánico.

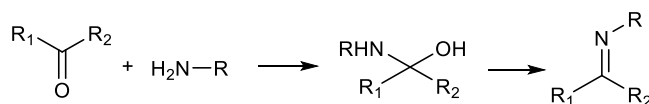
Aunque la variedad de ligandos que pueden coordinarse al átomo de rutenio es enorme, en nuestro caso particular los ligandos utilizados para la preparación de los compuestos, tanto organometálicos como ciclometalados, son ligandos bases de Schiff.



Las bases de Schiff contienen, al menos, un grupo imino C=N que se origina por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria o directamente con amoníaco. Se llaman así en honor a su descubridor, Hugo Schiff^{25 26}, el cual investigó nuevos métodos de síntesis en Química Orgánica que remplazasen a aquellos que estaban atados a conceptos clásicos y obsoletos. Su mayor aportación a la Química fue el descubrimiento de la reacción entre los grupos carbonilo y los grupos amino, para crear las conocidas bases de Schiff.

2.2.2.1. Aspectos generales de las bases de Schiff.

Las aminas primarias reaccionan con compuestos carbonílicos para formar intermedios que pueden aislarse. En el mecanismo de la reacción de condensación la eliminación del agua del hemiacetal es la etapa limitante de la velocidad de formación:



Cuando los sustituyentes R son aromáticos, las iminas formadas son más estables que las derivadas de R alifáticos. Si se retira el agua del medio de reacción el proceso progresa sin mayores problemas. Por el contrario los compuestos formados con amoníaco son muy inestables dado que se pueden hidrolizar rápidamente incluso con el agua generada por la propia reacción de condensación.

Estas reacciones están generalmente catalizadas por medio ligeramente ácido, pero si el pH disminuye mucho, la velocidad de reacción también desciende debido a la protonación de la base nitrogenada por el ácido. Por tanto, en estas condiciones, la concentración del nucleófilo formado es inversamente proporcional a la concentración de ácido. No obstante, existen muchos casos donde la reacción está suficientemente favorecida como para que se realice sin catálisis ácida.

²⁵ Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **1998**, 38, 6081.

²⁶ Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Comput. Chem.*, **2001**, 22, 985.

Debido a que los aldehídos, cetonas o aminas de partida pueden contener otros átomos potencialmente dadores, al condensar originan ligandos de una gran versatilidad. Dicha versatilidad y el gran interés que presentan por su participación en compuestos con actividad biológica, han hecho que la química de la coordinación derivada de las bases de Schiff haya sido un campo muy estudiado durante muchos años

2.2.3. Naturaleza del átomo donador del ligando orgánico.

La naturaleza del **átomo donador** influye tanto en la estabilidad del compuesto a sintetizar, como en la reacción de formación de los complejos. Como ya hemos comentado, los ligandos base de Schiff se caracterizan por poseer un grupo C=N, por lo que siempre presentan, al menos, un átomo donador de nitrógeno. Precisamente los ligandos con este átomo dador se encuentran entre los que presentan una mayor facilidad a la hora de formar complejos en general y compuestos ciclotmetalados en particular y además suelen dar un mayor rendimiento. Esto es probablemente debido a que el nitrógeno es cabeza de grupo y al bajar en el grupo disminuye la basicidad del heteroátomo, debido a que el tamaño de los orbitales donde se encuentran los pares electrónicos se hace mayor, disminuyendo la densidad electrónica del enlace y a su vez la estabilidad del complejo a formar.

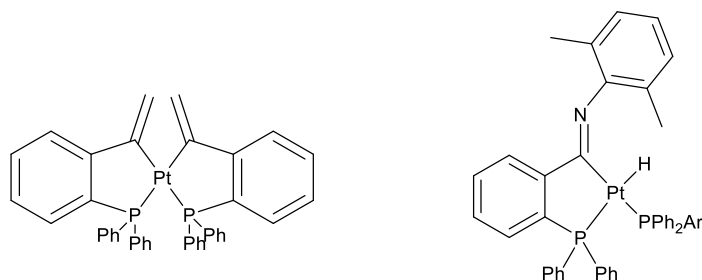
Por otro lado, y dado que es frecuente que las bases de Schiff posean más de un átomo donador, estas se pueden comportar como ligandos quelatantes, sobre todo cuando son utilizadas en combinación con uno o dos átomos dadores cerca del grupo azometino (C=N). La combinación de la habilidad quelatante de las bases de Schiff junto con su sencilla preparación y la flexibilidad del entorno químico del grupo C=N, ha convertido a estos compuestos en ligandos de notable interés en la química de la coordinación. Estos compuestos forman complejos estables con la mayoría de los metales de transición exhibiendo diferentes modos de coordinación y funcionalidades.²⁷

2.2.4. Naturaleza del carbono metalado.

En el caso particular de un compuesto ciclotmetalado, el **carbono metalado** por lo general suele ser un carbono aromático que presenta una hibridación sp^2 , aunque también pueden formarse compuestos a partir de carbonos metalados sp^2 que no sean

²⁷ M.D. Santana, R. García, G. García, G. Suárez, J. García, J. Pérez, L. García, J. L. Serrano, *Inorg. Chem. Acta.*, **2011**, 378, 49.

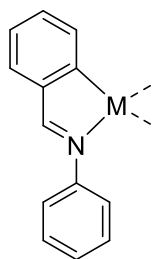
de origen aromático como carbonos carbonílicos ²⁸ imínicos ²⁹ u olefinas ³⁰ y compuestos donde el carbono presenta una hibridación sp^3 de origen bencílico u alifático en general.



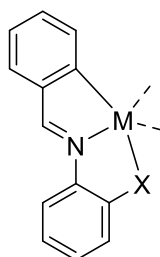
Ar: $C_6H_8CN=N(2,6-Me_2C_{18}H_3)$

La facilidad de metalación de un átomo de carbono decrece en el sentido $C_{aromático} > C_{olefinico} > C_{saturado}$; no obstante, eligiendo un agente metalante adecuado o variando las condiciones de reacción, esta tendencia se puede alterar y activar preferentemente un carbono con hibridación sp^3 frente a uno sp^2 ⁽³¹⁾.

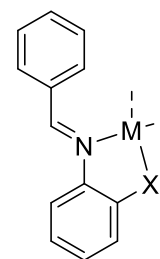
Los ligandos bases de Schiff, solo van a ofrecer la formación de anillos de 5 miembros, tanto si forma un anillo quelato como si forma un anillo ciclometalado. Estos anillos presentan una elevada estabilidad respecto a las de otros tamaños ⁽³²⁾.



Ciclometalado



Coordinación
+
ciclometalado



Coordinación

M: metal
X: átomo dador

²⁸ L. Benhamou, V. Cesar, N. Lukan, G. Lavigne, *Organometallics.*, **2011**, 26, 4673.

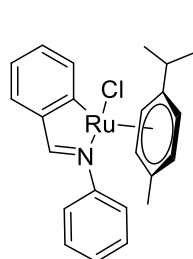
²⁹ T.F. Vaughan, D.J. Koedyk, J.L. Spences, *Organometallics.*, **2011**, 30, 5170.

³⁰ J. Chen, C. Shi, H. H-Ysung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Lia, *Organometallics.*, **2012**, 31, 181.

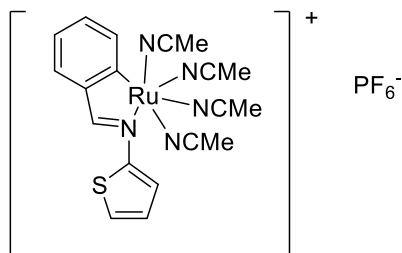
³¹ D. J. Cárdenas, A.M. Echebarren, A. Vegas, *Organometallics.*, **1994**, 13, 882.

³² A. Zucca, M. A. Cinelle, M.V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manssero, M. Sansoni, *Organometallics.*, **2000**, 19, 4295.

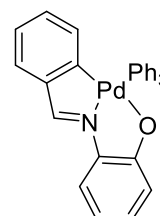
En cuanto a la **denticidad** de los ligandos bases de Schiff, normalmente actúan como ligando bidentado quelato [C, N], pero si presentan un átomo dador (X) cerca del grupo azometino, pueden actuar como ligando tridentado [C, N, X], formando dos anillos fusionados al metal (uno quelato y otro ciclometalado)^{33 34 35}.



Bidentado [C, N]



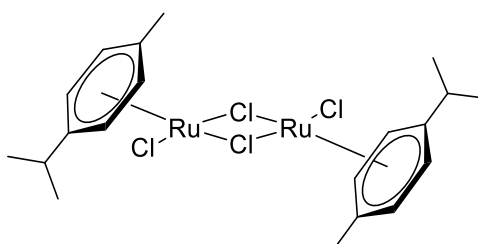
Bidentado [C, N]



Tridentado [C, N, O]

2.3. Síntesis de los compuestos.

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



Dado que el enlace entre el átomo de rutenio y el anillo bencénico es notablemente inerte, dicho enlace por lo general permanece inalterado frente a las reacciones de sustitución de ligandos, que es el mecanismo más común empleado para preparar derivados organometálicos de rutenio: en este tipo de reacción y

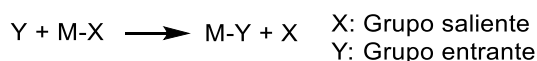
³³J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

³⁴B. Li, T. Roisned, C. Darcel, P. H. Dineuf, *Dalton Trans.*, **2012**, 14, 1

³⁵L. Cuesta, I. Malvenda, T. Soler, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 37.

utilizando el agente metalante $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimeno})]_2$, la reacción con el nuevo ligando entrante supone la ruptura del enlace cloro puente.

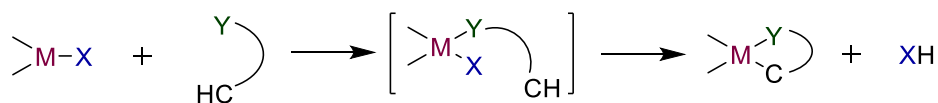
El esquema general de una reacción de sustitución de ligandos muestra el desplazamiento de un ligando unido al átomo central por otro ligando no unido a este.



Existen diversos mecanismos a través de los que se puede producir dicho intercambio siendo los extremos el disociativo y el asociativo, pero en concreto para los complejos de rutilo tipo semisandwich, el mecanismo no está bien establecido.

Para el caso concreto de los compuestos ciclometalados, existen varias vías para su obtención como reacciones de transmetalación, reacciones de adición oxidante, reacciones de intercambio iónico, etc, pero la vía más habitual y la llevada a cabo en el presente trabajo es la reacción de ciclometalación.

La reacción de ciclometalación consiste en la metalación intramolecular de un ligando orgánico por activación directa del enlace C-H. Esta reacción transcurre en dos etapas: en primer lugar el átomo del metal interacciona con el átomo dador del ligando orgánico, generalmente mediante una reacción de sustitución de ligandos, dando lugar a un compuesto de coordinación que puede ser aislable o no; en segundo lugar se realiza un ataque del metal al enlace C-H, liberándose el hidrógeno enlazado a un grupo saliente, formándose el enlace metal-carbono, tal y como se indica en el siguiente esquema³⁶:

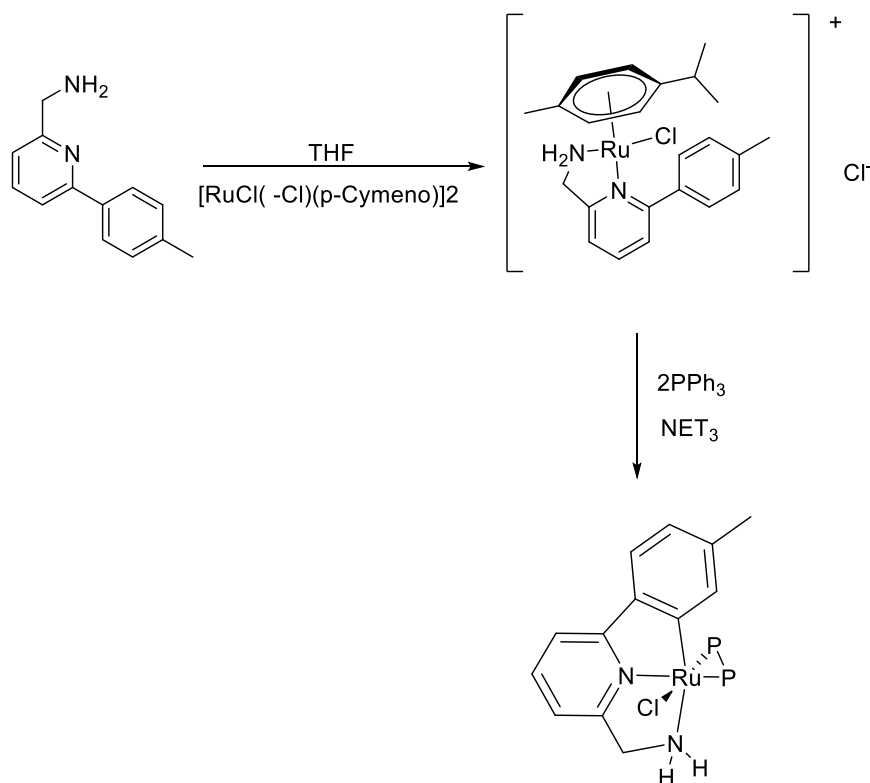


M: Metal; X: Grupo saliente; Y: átomo donador

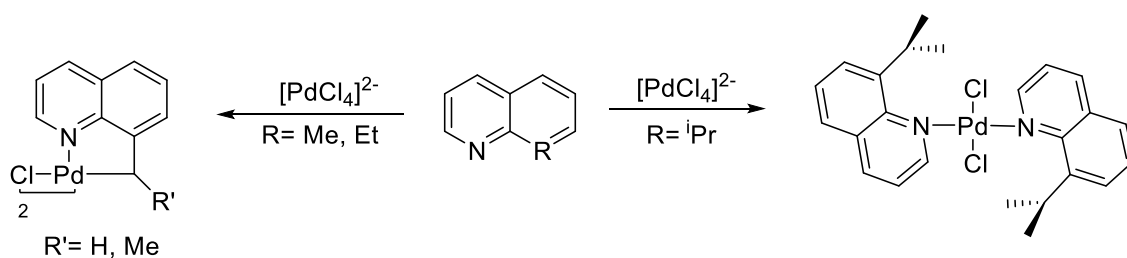
Cabe resaltar que el grupo saliente debe ser elegido cuidadosamente para originar, por combinación con el hidrógeno liberado en la formación del enlace metal-carbono, un compuesto estable que facilite el desplazamiento del proceso hacia la formación del complejo ciclometalado y que además este no reaccione de forma indeseada con, los productos del medio de reacción. Por esta razón es muy habitual utilizar bases durante la reacción de síntesis, capaces de neutralizar el medio ácido generado como consecuencia de la metalación.

³⁶ J. Dehand y M. Pfeffer, *Coord. Chem. Intd. Ed. Engl.*, 1977, 16, 74.

Ya que la formación del compuesto ciclometalado suele comenzar con la coordinación del ligando a través de los heteroátomos, la reacción se puede quedar detenida en este paso³⁷. En ocasiones, utilizando las condiciones adecuadas es posible preparar el compuesto ciclometalado.



En algunos casos, ligandos similares pueden dar lugar a la formación bien de un compuesto de coordinación, o de un derivado ciclometalado.



2.4. Aplicaciones.

En los últimos años el interés por el estudio de los compuestos derivados del rutenio se ha visto incrementando debido, por un lado, a sus propiedades estructurales

³⁷ H. A. Youns, N. Ahmad, W. Su, F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 276, 112.

y electrónicas, combinadas con la facilidad de su preparación y estabilidad y por otro lado, a las potenciales aplicaciones que han mostrado en campos como la química médica, la síntesis orgánica o el desarrollo de cristales líquidos, catálisis y otros.

2.4.1. Química médica.

Tocher³⁸ fue el primer investigador en utilizar compuestos organometálicos que contienen rutenio como agentes contra el cáncer, pero fueron investigados más intensamente por los grupos de investigación Salder y Dyson.

Tras la realización de estudios de toxicidad *in vitro* se demostró que estos compuestos de rutenio eran mucho menos tóxicos que otros compuestos anticancerígenos^{39 40 41}.

El mecanismo de acción de estos compuestos no está aún bien determinado, pero los primeros estudios muestran que estos compuestos se enlazan más débilmente a las moléculas de ADN que otros compuestos anticancerígenos como el *cis*-platino⁴². Tras la realización de nuevos estudios se determinó que un gran número de especies de rutenio no tienen diana principal al ADN sino que son las proteínas a las que se unen más fuertemente.⁴³ Lo que sí está claro es que la unión de estos compuestos ya sea con el ADN o con las proteínas, lleva a la apoptosis celular.

Los compuestos organometálicos que están en estudio son el Rapta-T y el Rapta-C, los cuales se está observando que son buenos inhibidores de la metástasis de pulmón, y el NAMI-A que también presenta un buen comportamiento ante estos tumores. Este descubrimiento es de gran interés práctico, ya que la eliminación del tumor por cirugía es con frecuencia un procedimiento eficaz, mientras que las opciones de tratamiento para la metástasis son bastante limitadas.

³⁸ L. D.Dale, J. H.Tocher, T.M. Dyson, D.I.Edwards, D.A. Tocher, *Anti-Cancer Drug Des.*, **1992**, 7, 3.

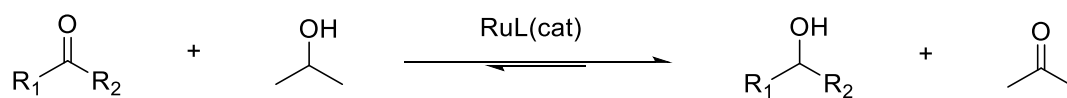
³⁹ G. Gasser, I.Ott, N. Metzlez-Nolte, *Med. Chem.*, **2011**, 54, 3.

⁴⁰ S. Gómez-Ruiz, *An. Chem.*, **2010**, 106, 13.

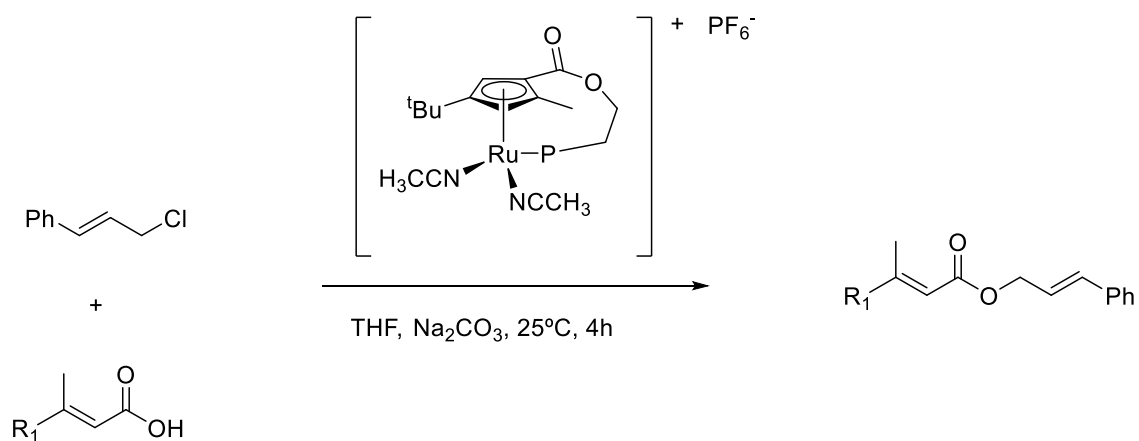
⁴¹ M. Alagasan, P. Sthyadevi, P. Krishnamoorthy, N.S.P. Bhuvanesh and N. Dharmaraj, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 15829.

⁴² A. Egger, V.B.Arion, E.Reisner, B.Cebrian-Losantos, S.J.Shova, G.Trettenhahn, B.K.Keppler, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 122.

⁴³ M. Ravera, S. Baracco, C. Cassino, D. Colangelo, G. Bagni, G. Sava, D Osello, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 984.



Los complejos de rutenio semisándwich son utilizados como catalizadores en las reacciones de sustitución alílica.⁴⁶ Un ejemplo de este comportamiento se observa en el siguiente esquema.



⁴⁶ P. Kumar, R. K. Gupta, D. S. Pandey, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 707.

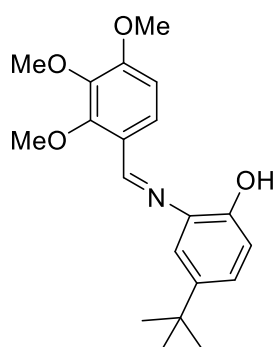
ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

3. Antecedentes y objetivos.

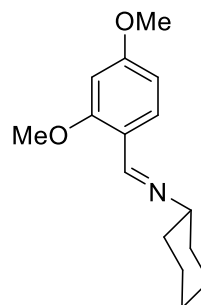
Los compuestos organometálicos se consideran híbridos entre complejos y compuestos orgánicos cuyo estudio es muy interesante por sus aplicaciones en diversos campos como la catálisis.

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

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



Base de Schiff a



Base de Schiff b

Por otro lado , se pretende repasar y afianzar muchas de las competencias adquiridas a lo largo de la carrera, pero especialmente la capacidad de desarrollar un trabajo experimental, la iniciativa y la creatividad; competencias fundamentales para un correcto desarrollo de la actividad profesional.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. Procedimiento experimental.

4.1. Disolventes, reactivos y montajes.

4.1.1 Disolventes.

Durante el desarrollo de este trabajo, se han usado los siguientes disolventes purificados en su caso como se indica:

- Cloformo ^a (Panreac, 99,9%).
- Diclorometano ^b (Panreac, 99,8%).

^a. se empleó previa deshidratación por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmosfera de argón.

^b. se empleó previa deshidratación por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmosfera de argón.

Para la realización de los espectros de RMN se utilizaron como disolventes deuterados cloroformo (SDS, 99,8%) y dimetilsulfoxido (SDS, 99,8%).

4.1.2 Reactivos.

Se utilizan los reactivos listados a continuación tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores.

REACTIVOS INORGÁNICOS

Sales de metales de transición

- Tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) (Johnson Matthey, 40% Ru)

Otros reactivos inorgánicos

- Acetato sódico (Scharlab, 99,8%).

REACTIVOS ORGÁNICOS

- 2,3,4-trimetoxi-benzaldehído (Aldrich 99%).
- 2-amino-4-tercbutilfenol (Aldrich 98%).
- 2,4 - dimetoxibenzaldehído (Aldrich 98%).
- Ciclohexilamina (Fluka 99,5%).

4.1.3 Montajes.

En la preparación de los ligandos bases de schiff por condensación entre aldehídos y aminas, se ha utilizado una modificación del Dean-Stark para uso con disolventes más densos que el agua, tal y como se recoge en la siguiente figura.



Dean-Stark modificado



Dean-Stark convencional

4.2. 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:

4.2.1 Espectroscopia de RMN.

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

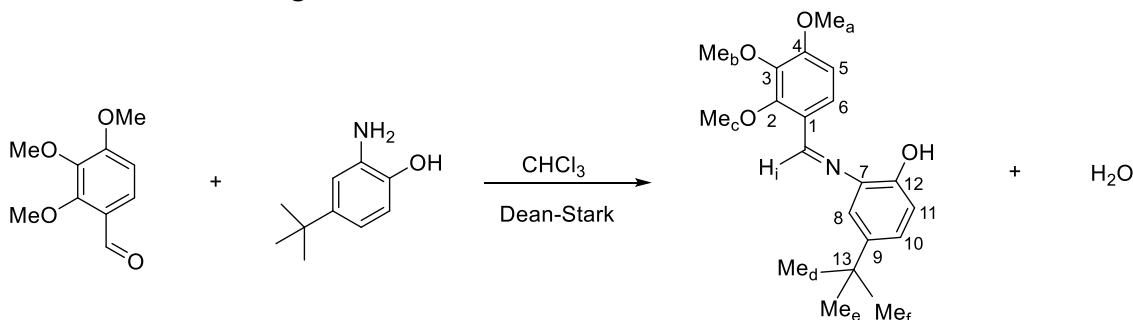
4.2.2 Espectroscopia de masas.

Los espectros FAB, de alta/baja resolución, se registraron en un espectrómetro de masas de sector magnético ThermoMAT95XP, utilizando como matriz 3-nitrobencilalcohol (3-NBA) o bien tioglicerol.

4.3. Síntesis de los compuestos.

4.3.1 Síntesis del ligando a y su compuesto derivado.

4.3.1.1 Síntesis del ligando a:



En un balón de 100 mL se mezcla la cantidad correspondiente de aldehído y amina en 50 cm^3 de cloroformo. La disolución resultante se refluje durante 22 horas bajo agitación magnética en un montaje Dean-Stark modificado. Una vez terminado el reflujo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío. Se obtiene un aceite marrón que será el producto final.

Compuesto	G	Mmol
2,3,4-trimetoxi-benzaldehído	0.573	2.292
2-amino-4-tercbutilfenol	0.483	2.292

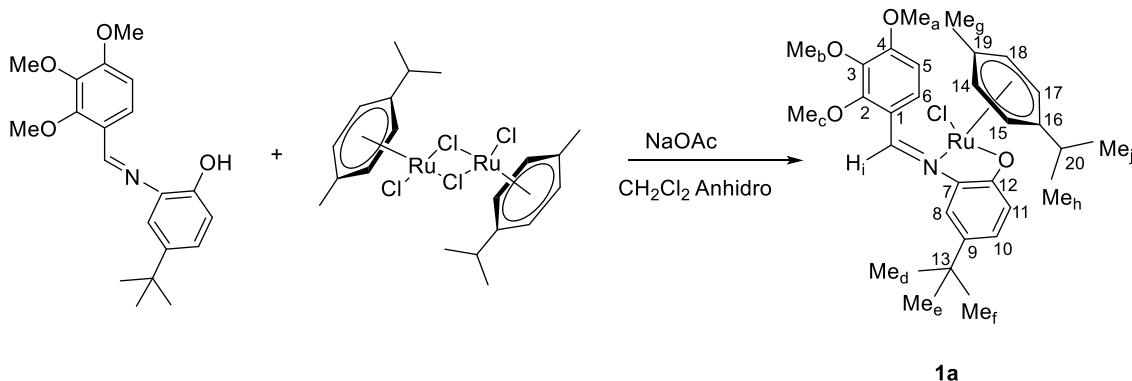
a: aceite color marrón. Rend.: 86%

$^1\text{HRMN}$: (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 10.16 [s, 1H, OH]; 8.87 [s, 1H, H_i]; 1.23 [M, 9H, ^tBu]; 3.76 [m, 6H, $\text{OMe}_a/\text{OMe}_b$]; 3.9 [m, 3H, OMe_c]; 7.16 [m, 2H, H_8/H_{10}]; 6.81 [t, 1H, H_{11}]; 7.79 [t, 1H, H_6]; 6.76 [t, 1H, H_5].

$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$: (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 188.77 [C_i]; 165.62 [C_{12}]; 132.81 [C_6]; 31.85 [^tBu]; 34.29 [C_{13}]; 56.52 [Me_a]; 60.96 [Me_b]; 62.46 [Me_c]; 154.83, 154.46, 148.58, 142.23, 141.81, 138.58, 123.81, 123.00, 117.11, 115.49 [$\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3/\text{C}_4/\text{C}_5/\text{C}_7/\text{C}_8/\text{C}_9/\text{C}_{10}/\text{C}_{11}$].

Masas-FAB: m/z 344,19 [M]⁺

4.3.1.2 Síntesis del compuesto de organometálico derivado del ligando a:



En un tubo Schlenk de 100 mL se mezclan las cantidades correspondientes del ligando a, acetato sódico y tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en diclorometano anhidro (aprox. 20 cm³). A continuación se burbujea una corriente de argón durante 10 minutos, y posteriormente se calienta a 36°C en un baño de silicona, con agitación magnética durante 68 horas. Una vez terminada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío. Se obtiene un aceite marrón, que se disuelve en éter (aprox. 5 cm³) y se tritura para romper el aceite, el disolvente se elimina a vacío, obteniéndose un sólido que resulta ser el producto.

Compuesto	G	Mmol
Ligando a	0.137	6.997
Tetraclorobis(<i>p</i> -cimeno)dirutenio(II)	0.214	3.498
Acetato sódico	0.115	1.396

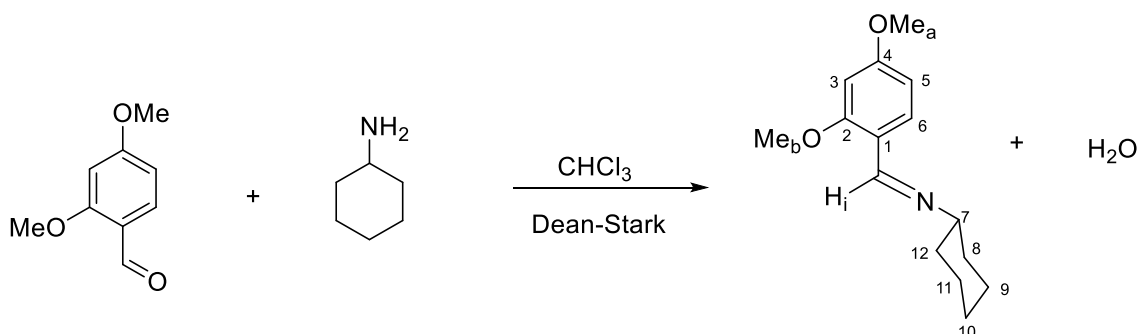
1a : sólido negro. Rend.: 11%

¹HRMN: (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 9,10 [H_i]; 7.73, 6.87 [m, 1H, H₅/H₆]; 4.10, 3.93, 3.86 [m, OMe_a/OMe_b/OMe_c]; 0.93 [d, 3H, Me_h]; 0.67 [d, 3H, Me_j]; 1.85 [s, 3H, Me_g]; 7.44 [d, 1H, H₈]; 6.99 [dd, 1H, H₁₀]; 6.57 [dd, 1H, H₁₁].

Masas-FAB: m/z 578.18 [M-Cl-Me-H]⁺; 565.08 [M-Cl-2Me-H]⁺.

4.3.2 Síntesis del ligando **b** y su compuesto derivado ciclometalado.

4.3.2.1. Síntesis del ligando **b**:



En un balón de 100 mL se mezcla la cantidad apropiada de aldehído y amina correspondientes en 24.5 cm^3 de cloroformo. La disolución resultante se refluxe durante 23 horas bajo agitación magnética en un montaje Dean-Stark modificado. Una vez terminado el reflujo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío. Se obtiene un aceite amarillo oscuro que se disuelve en éter (aprox. 5 cm^3), se tritura y el disolvente de nuevo se elimina a vacío obteniéndose un sólido amarillo que resulta ser el producto final.

Compuesto	G	Mmol
2,4-dimetoxibenzaldehído	0.673	4.045
Ciclohexilamina	0.401	4.045

b: sólido amarillo. Red.: 99%.

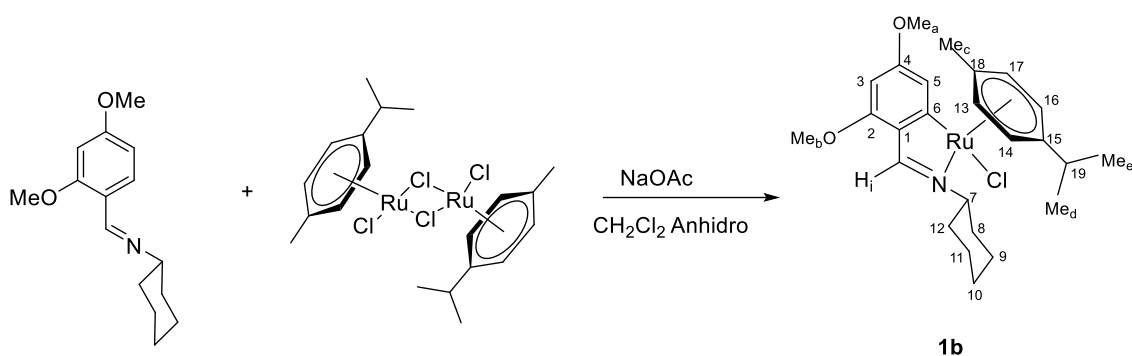
$^1\text{HRMN}$: (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 8.62 [s, 1H, H_i]; 7.86 [d, 1H, H_3]; 6.45 [t, 2H, H_6, H_5]; 3.79 [m, 6H, $\text{OMe}_a/\text{OMe}_b$]; 3.15 [m, 1H, H_7]; 1.30-1.70 [m, 10H, $\text{H}_{\text{ciclohexilo}}$]

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{RMN}$: (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 24.98 [C_9/C_{11}];

34.60 [C_{12}/C_8]; 25.70 [C_{10}]; 55.45 [Me_a, Me_b]; 70,14 [C_7]; 188.28 [C_i]; 118.37 [C_1]; 128.52 [C_6]; 106.25 [C_5]; 162.75 [C_4]; 98.01 [C_3]; 159.89 [C_2]

Masas-FAB: m/z 248.17 [M]⁺

4.3.2.2. Síntesis del compuesto de ciclometalado derivado del ligando **b**:



En un tubo Schlenk de 100 mL se mezclan las cantidades correspondientes del ligando **b**, acetato sódico y tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en diclorometano anhidro (aprox. 20cm³). A continuación se burbujea una corriente de argón durante 10 minutos, posteriormente se calienta a 36°C en un baño de silicona y con agitación magnética durante 68 horas. Una vez terminada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío. Se obtiene un aceite rojo muy oscuro, que se disuelve en cloroformo/hexano (2:3), se tritura para romper el aceite y el disolvente de nuevo se elimina a vacío, obteniéndose un sólido negro que resulta ser el producto final.

Compuesto	G	Mmol
Ligando b	0.508	2.057
Tetraclorobis(<i>p</i> -cimeno)dirutenio(II)	0.629	1.028
Acetato sódico	0.342	4.114

1b: sólido negro. Rend.: 91%

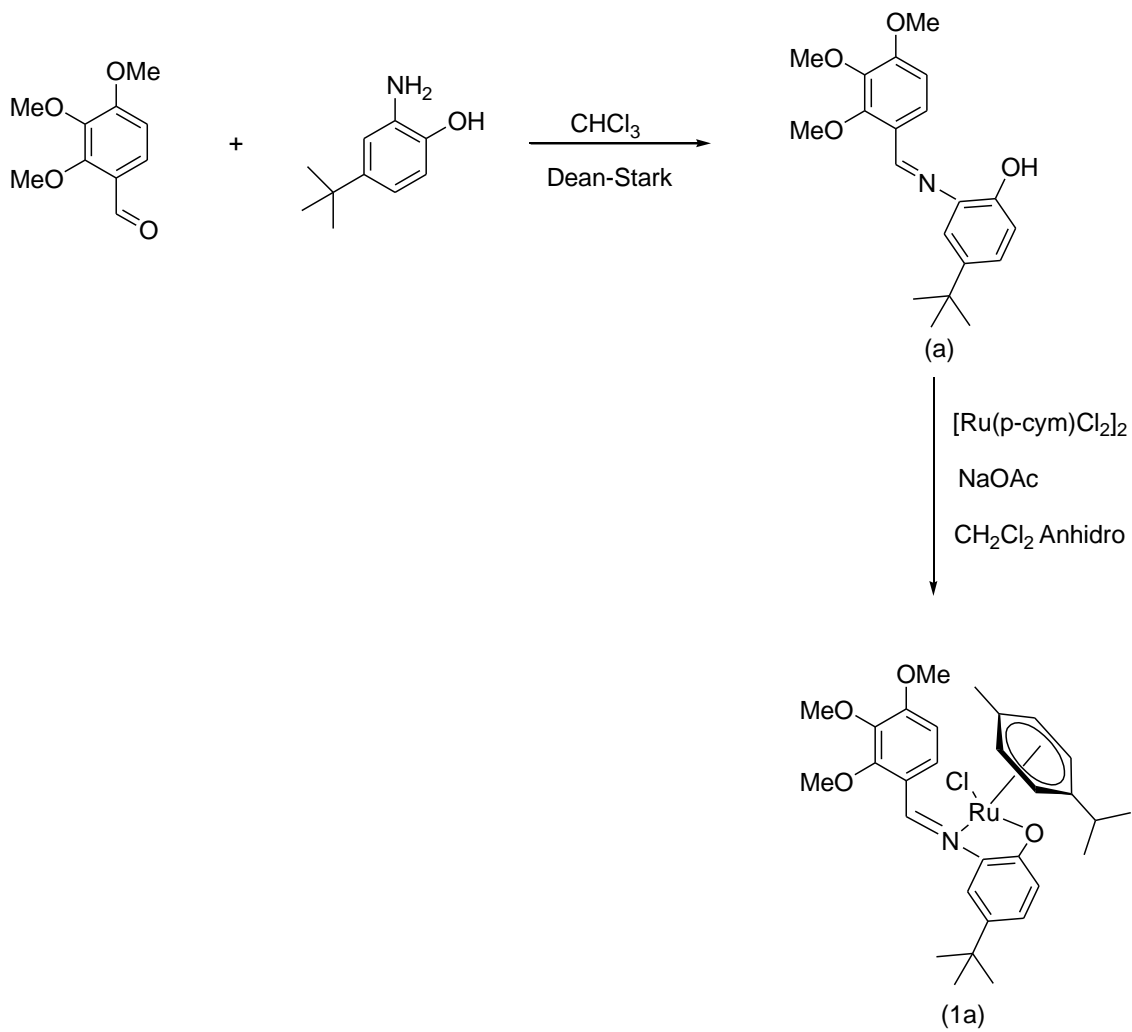
¹HRMN: (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 8.16 [s, 1H, H_i]; 7.18 [d, 1H, H₃]; 5.98 [d, 1H, H₅]; 4.63 [d, 1H], 4.88 [d, 1H] y 5.45 [dd, 2H] Hidrógenos del *p*-cimeno; 3.66 [s, 3H] y 3.86 [s, 3H] Hidrógenos de MeO_a y _b; 2.01 [s, 3H, Me_c]; 1.00 [d, 3H, Me_d]; =0.78 [d, 3H, Me_e];

¹³C-¹H}RMN: (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 192,16 [C_i]; 18.84 [Me_c]; 21.49 [Me_d], 23,12 [Me_e]; 30.91 [Me_a/Me_b]; 73,23 [C₇]; 91.50 [C₁₃]; 91.15 [C₁₄]; 90.06 [C₁₆]; 80.15 [C₁₇].

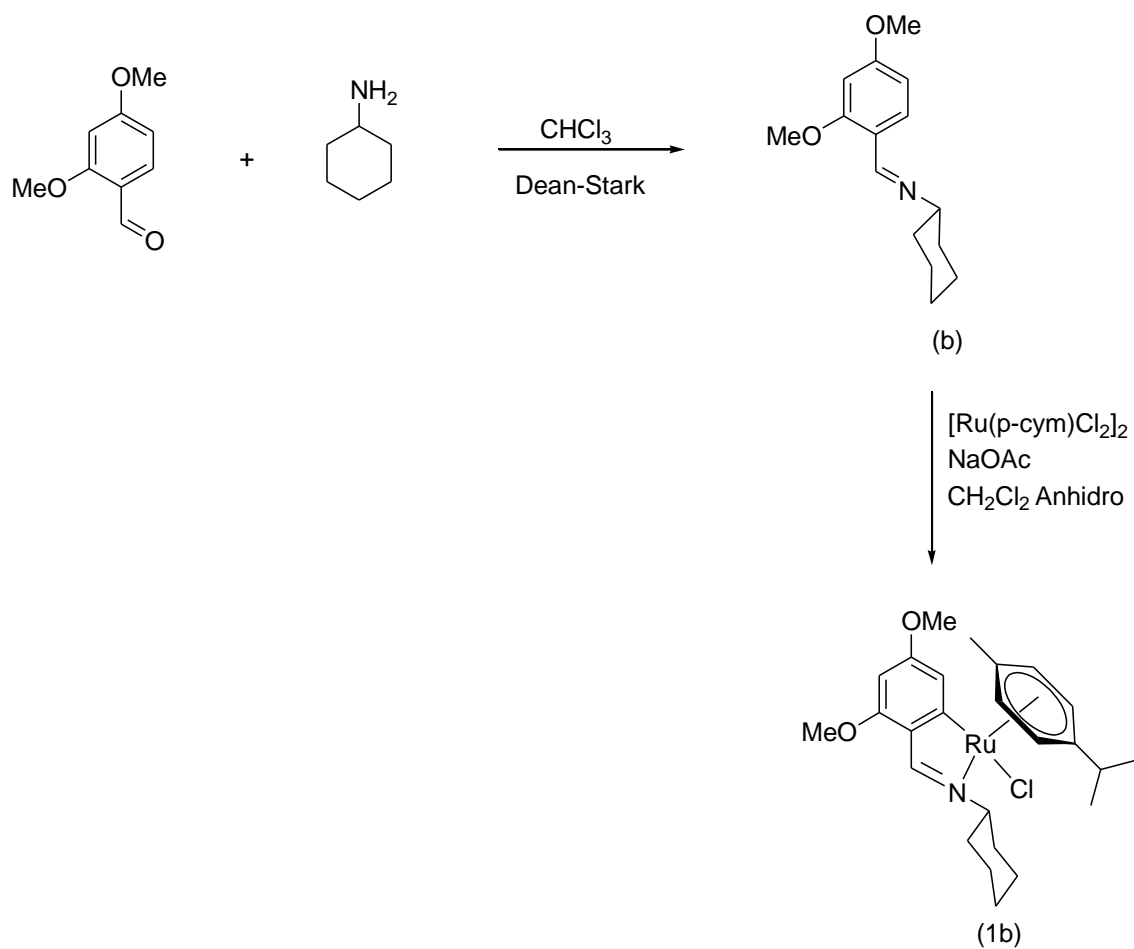
Masas-FAB: m/z 482.16 [M-Cl]⁺.

4.4. Síntesis de los ligandos y sus correspondientes compuestos derivados.

4.4.1. Esquema ligando a y derivado 1a



4.4.2. Esquema ligando b y derivado 1b.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. Discusión de resultados.

5.1. Consideraciones generales.

A continuación se realizará una descripción de las técnicas que se han utilizado para la caracterización de los compuestos que se han estudiado en este trabajo.

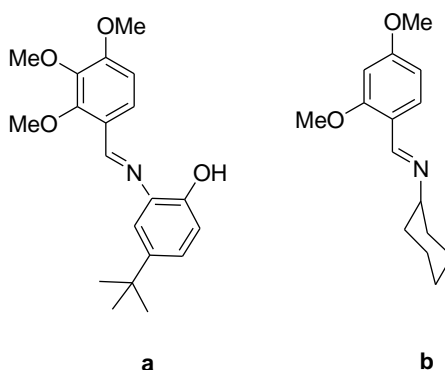
5.1.1. Espectroscopía de RMN de ^1H .

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica de gran utilidad para la elucidación estructural de los compuestos organometálicos, por lo que es clave para el estudio de los derivados de Ru (II) obtenidos en el presente trabajo.

El estudio de los espectros de RMN de ^1H nos permitirá obtener la siguiente información:

5.1.1.1. Formación de los ligandos bases de Schiff.

La formación del grupo imina de los ligandos base de Schiff **a** y **b**, que se obtienen por condensación de un aldehído con una amina, puede ser corroborado analizando el espectro de RMN de ^1H , ya que aparecerá una señal entre 8 y 9 ppm asignada al protón imínico. La posición de esta señal a campo bajo es debida a que este protón se encuentra dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico.



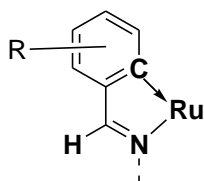
5.1.1.2. Formación de los compuestos de Rutenio derivados de las bases de Schiff.

Cuando se produce la unión del átomo del metal al grupo $-\text{C}=\text{N}-$, dicha señal se deslaza hacia campo alto con respecto a la posición en el espectro del ligando libre y la magnitud de dicho desplazamiento permite determinar si la unión ha tenido lugar a través del doble enlace (i) (desplazamiento del orden de 2 ppm), o a través del átomo

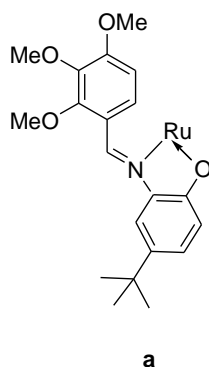
de nitrógeno (ii), en este caso el desplazamiento sería más moderado del orden de 0,5 a 1,2 ppm.



Cuando se produce la metalación del ligando se forma un enlace σ M-C, a expensas del enlace C-H, de modo que cambia la sustitución del anillo bencénico y, como consecuencia, el número y la multiplicidad de las señales correspondientes a los protones aromáticos de dicho anillo. Además, dado que el Ru (II), d^6 , es una especie rica en electrones cabe esperar que puedan retrodonar carga π al anillo metalado, lo que se traduce en un desplazamiento de la posición de dichas señales hacia campo más alto que en el caso del correspondiente ligando libre.



En el caso particular de del ligando **a**, la espectroscopia de RMN de ^1H es de gran utilidad ya que se puede decidir si en nuestro compuesto se ha producido la coordinación del metal al oxígeno fenólico, formando un anillo quelato inorgánico [N,O], ya que desaparecerá la señal del hidrogeno correspondiente al alcohol.



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

Los espectros de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ resultan muy útiles en la caracterización estructural de especies organometálicas. La asignación 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 los carbonos secundarios y no sufren ninguna alteración las señales de los carbonos primarios y terciarios.

Cuando se produce la metalación del ligando, este se ve modificada su densidad electrónica, de modo que las señales de su espectro ven modificadas sus posiciones, en particular se observa un desplazamiento a campo bajo del carbono metalado, de los carbonos adyacentes a él y también en el carbono imínico. Por otra parte, el espectro de DEPT nos confirma la metalación del carbono que se une al metal, ya que dicha señal desaparece debido a que el carbono pasa de ser secundario (ligando libre) a cuaternario en el compuesto ciclometalado.

En el caso particular de que el metal se una al segundo heteroátomo, en este caso el oxígeno, la espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, resulta de gran utilidad, ya que, en general, provoca el desplazamiento de la señal de los carbonos contiguos a este por efecto inductivo.

5.1.3. Espectrometría de masas [ESI].

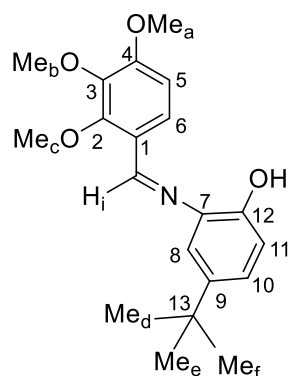
El empleo de la espectrometría de masas resulta muy práctica, pues permite conocer la composición, la estructura y las relaciones isotópicas de los átomos en los complejos a analizar.

Los espectros de masas obtenidos en este trabajo han sido obtenidos mediante la técnica de Electro spray [ESI]. Dicha técnica es menos agresiva que la técnica por bombardeo por átomos seguidos de la determinación de iones positivos [FAB⁺], por lo que, se podrá obtener la masa de fragmentos más grandes de la molécula.

La determinación estructural se ha llevado a cabo mediante la observación de los iones moleculares [M⁺], pseudomoleculares [MH⁺] y otros fragmentos característicos. La identificación de los picos registrados se lleva a cabo por comparación con los picos obtenidos por simulación a partir de fórmulas moleculares propuestas, esto permite corroborar la composición sugerida para cada molécula y sus fragmentos.

5.2. Estudio del ligando a y sus compuesto derivado.

5.2.1. Ligando a:

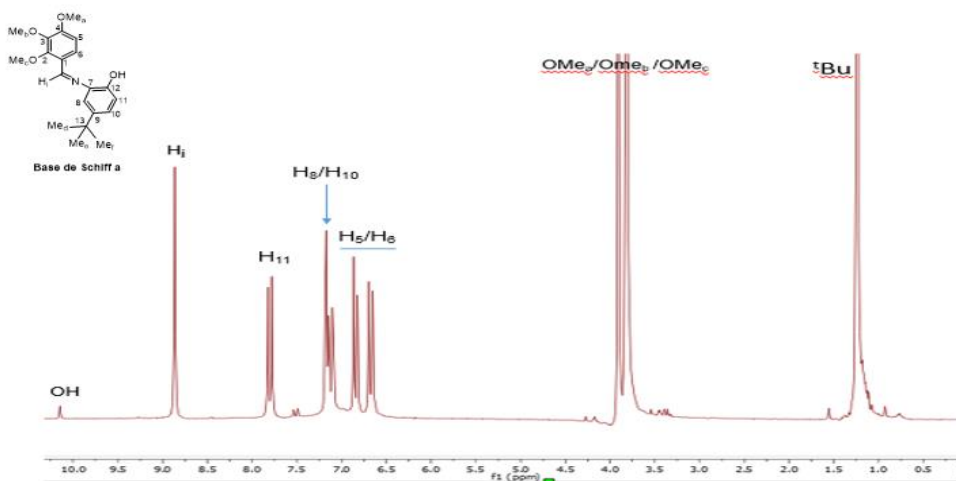


Base de Schiff a

El ligando **a** es obtenido por condensación de 2,3,4-trimetoxi-benzaldehído y 2-amino-4-tercbutilfenol.

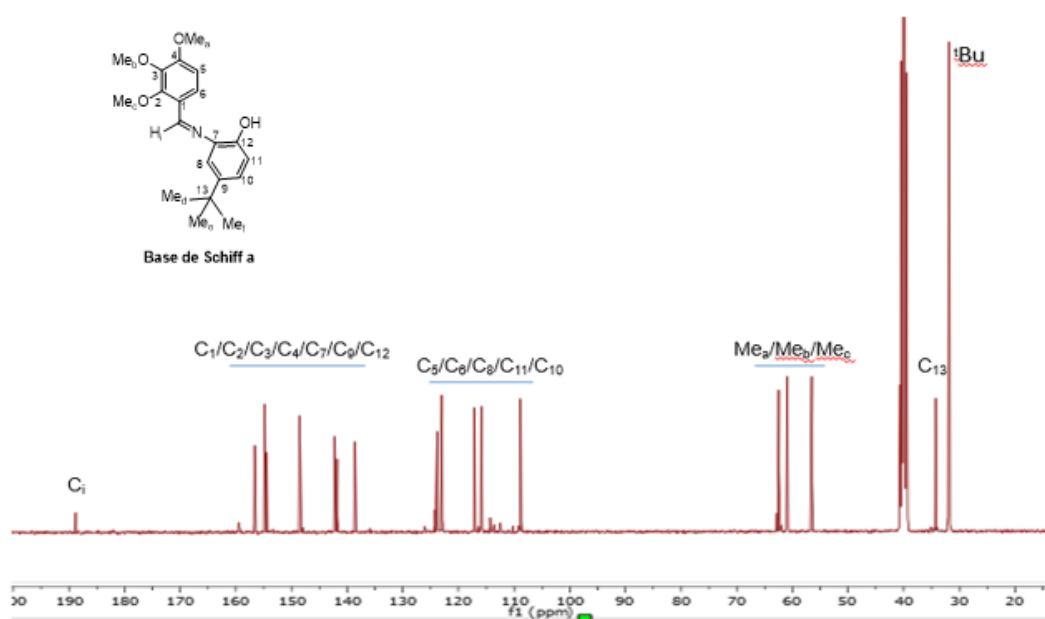
El espectro de RMN de ¹H confirma la formación del ligando **a**, puesto que no aparece la señal correspondiente a los protones de la amina libre NH₂; además, se pueden asignar dos señales características, una correspondiente al protón fenólico a 10.16 ppm y otra al protón imínico a 8.87 ppm, esta señal aparece a campo bajo a causa del despantallamiento anisotrópico del enlace –C=N-. También se observan a 7.79 ppm y 6.76 ppm las señales de los protones H₆ y H₅ respectivamente.

Los protones del tercbutilo aparecen como una única señal multiplete a 1.24 ppm. En cuanto a las señales de los protones de los grupos MeO-, aparecen como dos señales multiplete a 3.78 ppm y 3.91 ppm que integran cada una de ellas por 6 hidrógenos.



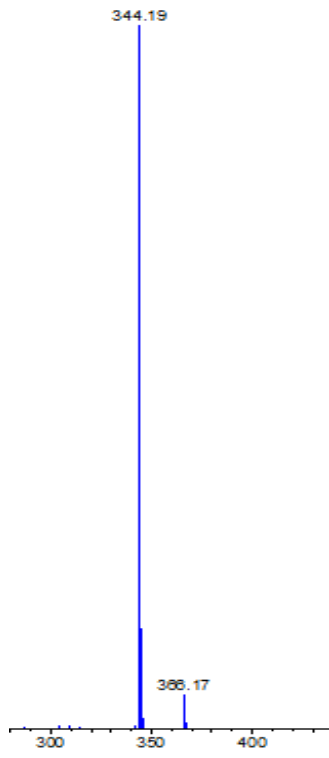
Espectro de RMN de ^1H del compuesto a (DMSO).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ muestra una señal a 188,77 ppm que se asigna al carbono imínico. La señal del carbono fenólico aparece a 165.62 ppm y la del carbono C_6 a 127.84 ppm; este grupo de señales resultará de gran ayuda a la hora de corroborar del compuesto derivado de dicho ligando.



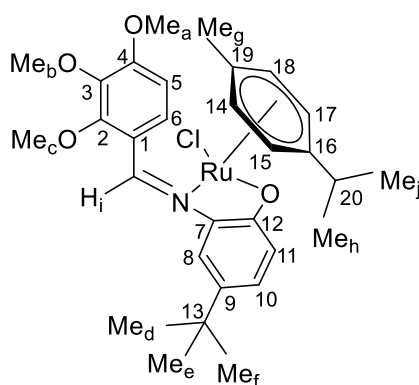
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto a (DMSO).

La espectrometría de masas ESI muestra una señal que corresponde al siguiente fragmento $[\text{M}]^+$ y aparece a m/z 344.19 uma.



Espectro de masas del compuesto a.

5.2.2. Derivado organometálico del ligando a:



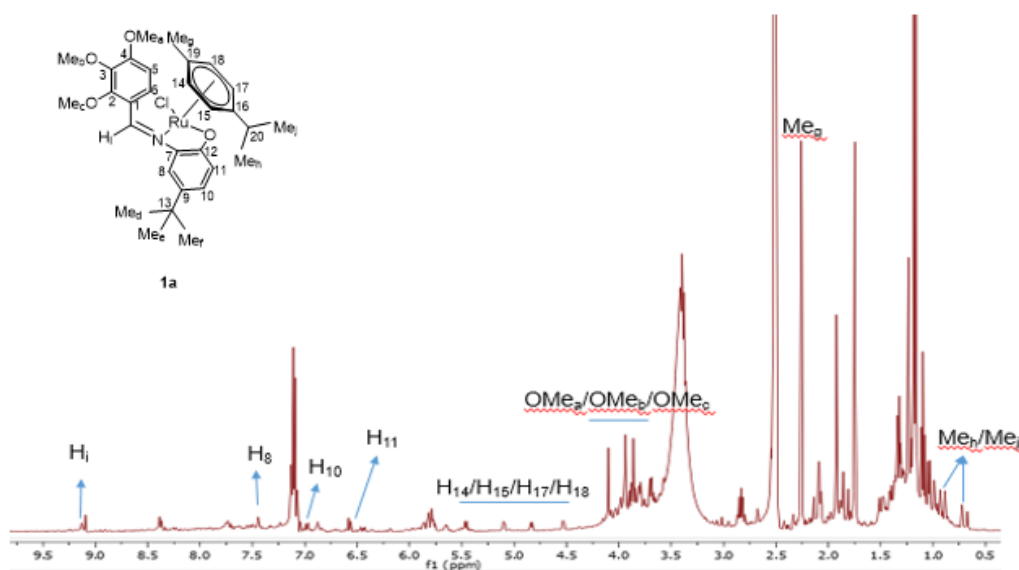
1a

La reacción del ligando **a** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II), en presencia de NaOAc a 36°C y bajo atmósfera inerte, conduce a la obtención del compuesto organometálico **1a**.

El espectro de RMN de ^1H permite corroborar la unión del Ru al ligando **a** a través del par electrónico del nitrógeno, ya que la señal de dicho protón se ha desplazado 1,5 ppm hacia campo alto con respecto al ligando libre. Por otro lado no se evidencia en ninguna zona del espectro la señal correspondiente al protón fenólico, lo que indica que se ha desprotonado. Estos resultados son coherentes con la coordinación del metal a ambos heteroátomos, formando un anillo quelato [N, O].

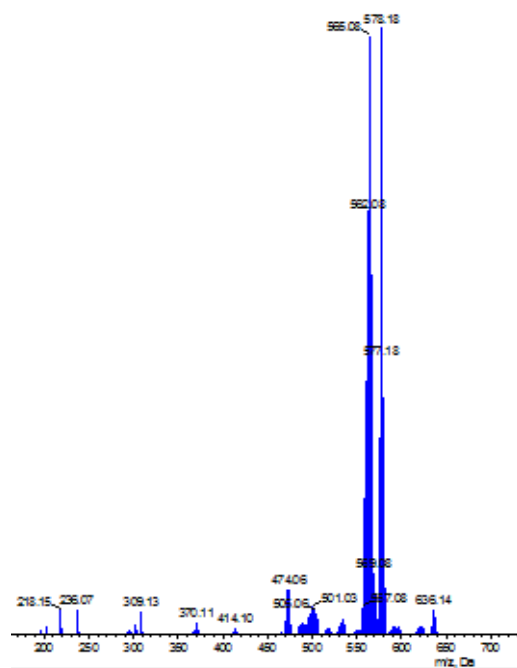
Por otra parte se ha podido asignar la señal correspondiente al protón H_6 a 7.73 ppm, lo que es indicativo de que no se ha llevado a cabo la metalación del ligando en dicha posición. De modo que nos queda por deducir que otros ligandos están ocupando las otras dos posiciones de coordinación del rutenio.

Por lo tanto, el espectro de RMN de ^1H muestra una serie de señales que corresponden a los hidrógenos del ligando *p*-cimeno (H_{14} , H_{15} , H_{17} y H_{18}) a 5.45, 5.09, 4.83 y 4.52 ppm, lo que confirma la presencia de dicho grupo. Además, también se aprecia que la señal de resonancia de los metilos Me_h y Me_j aparecen a 0.97 y 0.93 ppm dejando de ser equivalentes. Este desdoblamiento de las señales del ligando *p*-cimeno se puede explicar en base a que tras la coordinación del ligando base de Schiff al rutenio, se pierde el plano de simetría que, en el compuesto de partida $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$, cortaba perpendicularmente al *p*-cimeno.



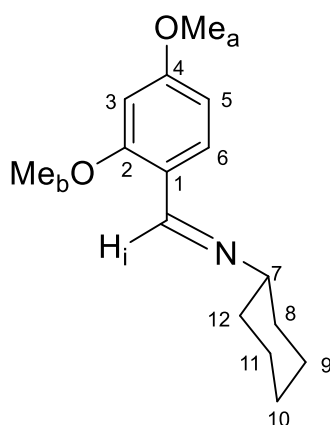
Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1a (DMSO).

Tras conocer tres de las posiciones de coordinación del rutenio, falta por asignar una cuarta. En el espectro de masa ESI se pueden identificar las señales correspondientes al fragmento por la pérdida de un cloro, un metilo y un protón a m/z 578.18 uma $[\text{M}-\text{Cl}-\text{Me}-\text{H}]^+$ y el fragmento correspondiente a la pérdida de un cloro, dos metilos y un protón a m/z 565.08 uma $[\text{M}-\text{Cl}-2\text{Me}-\text{H}]^+$. Aunque no se puede indentificar el pico correspondiente al ión molecular, pero teniendo en cuenta el agente metalante, $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})]_2$, y por analogía a otros derivados organometálicos preparados en el grupo empleando dicho agente metalante, se puede decir que la cuarta posición de coordinación está ocupada por el ligando cloro. Con todo ello, el compuesto cumple la regla de los 18 electrones, que es aplicable a un gran número de compuestos organometálicos.



Espectro de masas del compuesto 1a.

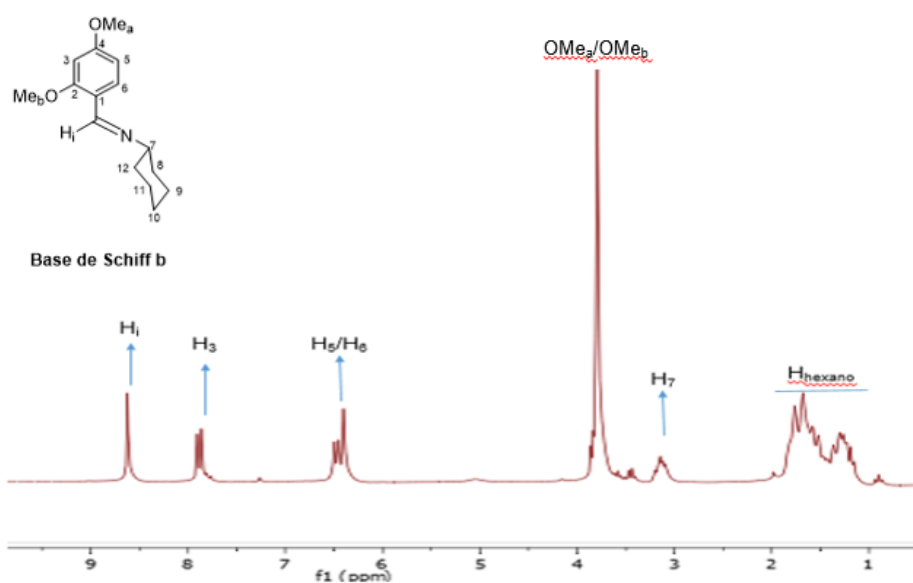
5.2.3. Ligando b:



Base de Schiff b

El ligando **b** es obtenido por condensación de las cantidades adecuadas de ciclohexilamina y 2,4-dimetoxibenzaldehído.

El espectro de RMN de ¹H muestra una señal singlete a 8.62 ppm correspondiente al protón imínico, desplazada a campo bajo a causa del desapantallamiento anisotrópico del enlace –C=N-. En la región aromática se servan dos señales, una señal doblete a 7.86 ppm que corresponde al protón H₅ y otra señal multiplete a 6.45 ppm que corresponde a las protones H₆ y H₃.

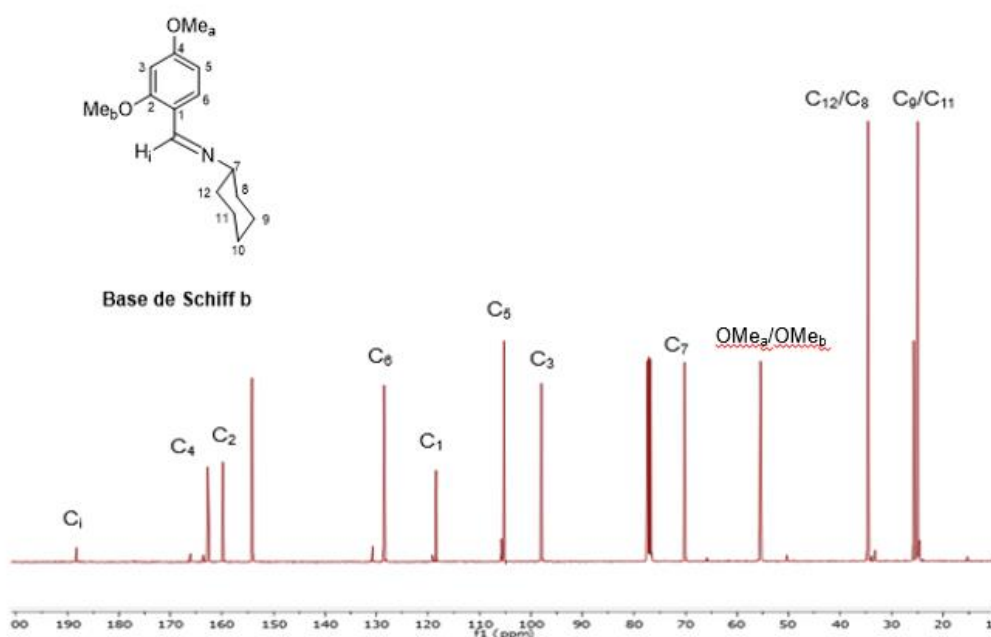


Espectro de RMN de ¹H del compuesto b (CDCl₃).

Los protones de los grupos MeO-, aparecen como una única señal multiplete a 3.79 ppm que integra por 6 hidrogenos. En cuanto a las señales de los protones del grupo ciclohexilo aparecen como un conjunto de señales solapadas a campo alto entre 1.3 y 1.7 ppm ya que no experimentan el desapantallamiento comentado antes. Sin embargo, dicho efecto sí que se hace notar en la señal del protón H₇, que aparece como un multiplete a 3.15 ppm.

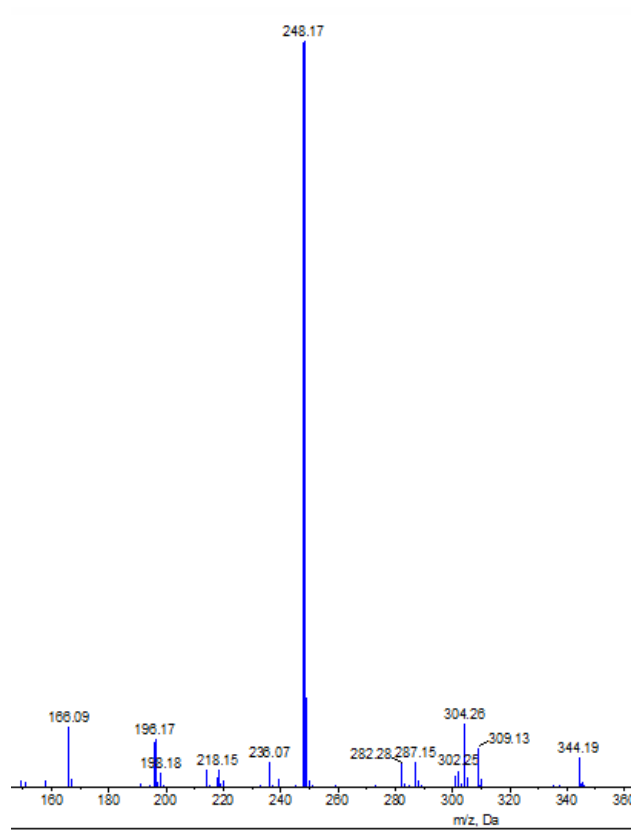
El espectro de RMN de ¹³C-{¹H} muestra una señal singlete a 188.28 ppm que se asigna al carbono imínico. El resto de las señales correspondientes a los carbonos fenílicos se asignan a campo bajo: C₁ a 118.37 ppm, C₂ a 128.52 ppm, C₃ a 106.25 ppm, C₄ a 162.75 ppm, C₅ a 98.01 ppm, C₆ a 159.89 ppm. En cuanto a las señales de los grupos metilo, esta aparece a campo alto a 55.45 ppm.

Las señales de los carbonos del grupo ciclohexilo aparecen a campo alto con los siguientes desplazamientos químicos: 70.14 ppm (C₇); 34.60 ppm (C₈ y C₁₂ son equivalentes); 24.98 ppm (C₁₁ y C₉ también son equivalentes) y 25.70 ppm (C₁₀).



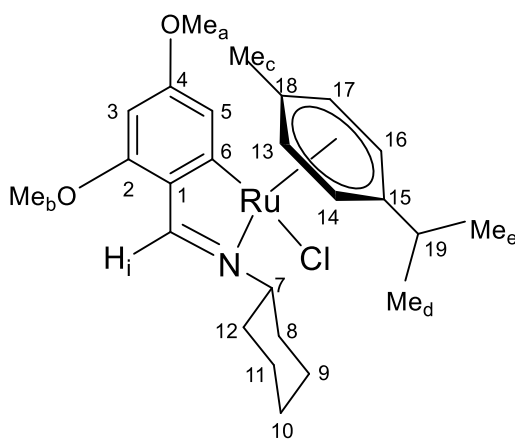
Espectro de RMN de ¹³C-{¹H} del compuesto b (CDCl₃).

La espectrometría de masas ESI muestra una señal que corresponde al siguiente fragmento [M]⁺ y aparece a m/z 248.17 uma.



Espectro de masas del compuesto b.

5.2.4. Derivado ciclometalado del lidando b:



1b

La reacción del ligando **b** con tetraclorobis(*para*-cimeno)dirutenio(II), en presencia de NaOAc a 36°C y bajo atmósfera inerte, conduce a la obtención del compuesto ciclometalado **1b**.

El espectro de RMN de ^1H permite corroborar la unión de Ru al ligando a través del par electrónico solitario del nitrógeno imínico, ya que la señal de dicho protón se ha desplazado 0.5 ppm hacia campo alto con respecto al ligando libre.

Los protones del anillo fenílico del ligando no experimentan grandes cambios con respecto al ligando libre, pero el más significativo es la desaparición de la señal del protón H_2 hecho que confirma la metalación.

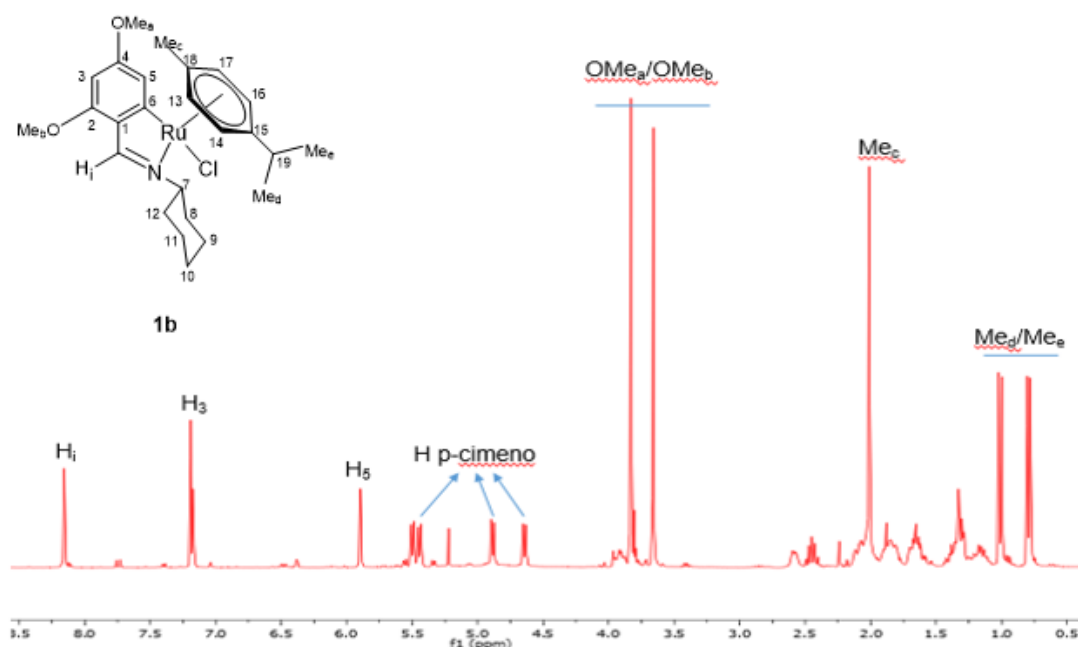
Los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ corroboran la formación del anillo ciclometalado. Las señales correspondientes al carbono imínico a 192.16 ppm y del carbono C_2 a 127.84 ppm, aparecen desplazadas a campo bajo en relación a su posición en el espectro del ligando libre. La desaparición de la señal correspondiente a C_2 en el espectro de DEPT, confirma que este carbono ha pasado a ser cuaternario como resultado de la metalación.

De modo que nos quedan por deducir que ligandos están ocupando las otras dos posiciones de coordinación del rutenio.

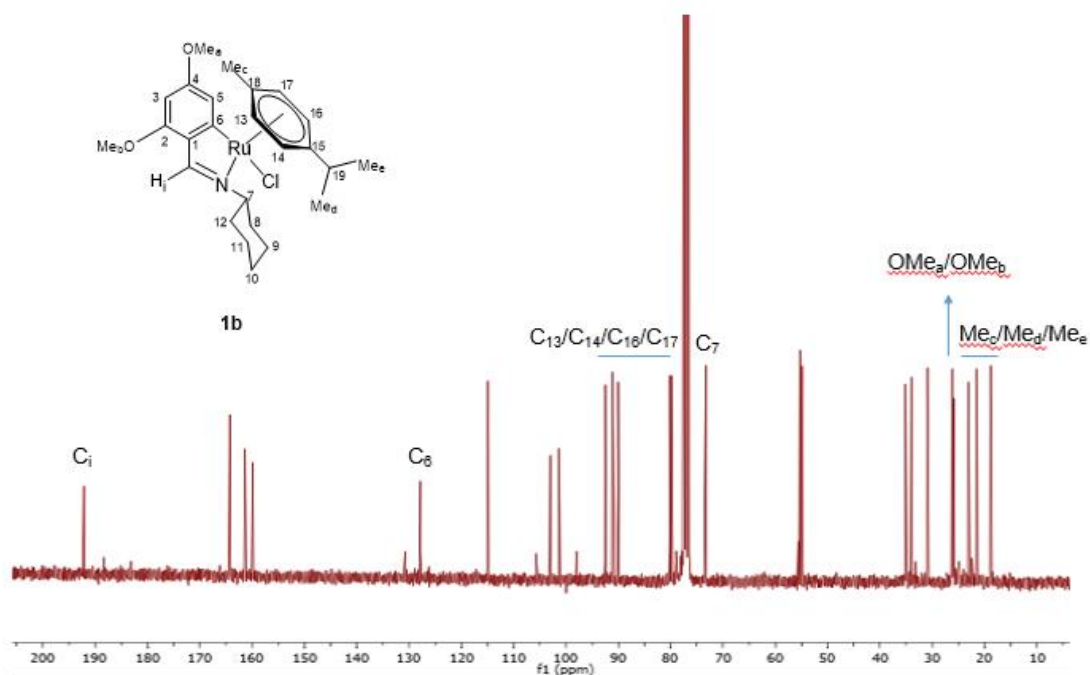
Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H muestra una serie de señales que corresponden a los hidrógenos del ligando *p*-cimeno a 4.63 ppm, 4.88 ppm y 5.45 ppm, asignadas a los protones H_{13} , H_{14} , H_{16} , H_{17} , lo que confirma la presencia de dicho grupo. Además, también se aprecia que la señal de resonancia de los metilos Me_d y

Me_e aparece a 1.0 ppm y 0.78 ppm respectivamente, dejando de ser equivalentes. Este desdoblamiento de las señales del ligando *p*-cimeno se puede explicar en base a que tras la coordinación del ligando base de Schiff al rutenio, se pierde el plano de simetría que, en el compuesto de partida [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂, cortaba perpendicularmente al *p*-cimeno.

El espectro de RMN de ¹³C, confirma también la presencia del ligando *p*-cimeno, apareciendo las señales de los carbonos C₁₃, C₁₄, C₁₆ y C₁₇ a 91.50, 91.15, 90.06 y 80.15 ppm, respectivamente, mientras que las señales de los Me_e y Me_d se encuentran a 21.49 ppm y 23.12 ppm, y la del Me_c a 18.84 ppm.

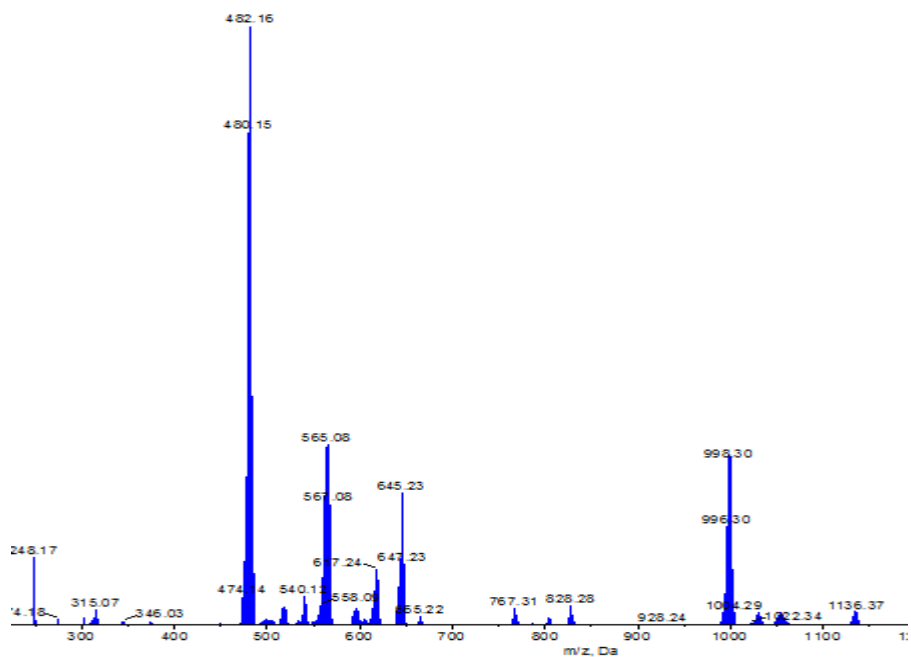


Espectro de RMN de ¹H del compuesto 1b (CDCl₃).



Espectro de RMN de ^{13}C - ^1H] del compuesto 1b (CDCl_3).

Tras conocer tres de las posiciones de coordinación del rutenio, falta por asignar una cuarta. En el espectro de masa ESI se puede identificar la señal correspondiente al fragmento por la pérdida de un cloro, a m/z 482.16 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Aunque no se pueda identificar el pico correspondiente al ión molecular, pero teniendo en cuenta el agente metalante $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})]_2$, y por analogía a otros derivados organometálicos preparados en el grupo empleando dicho agente metalante se puede decir que la cuarta posición de coordinación está ocupada por el ligando cloro. Con todo ello el ligando cumple la regla de los 18 electrones, que es aplicable a un gran número de compuestos organometálicos.

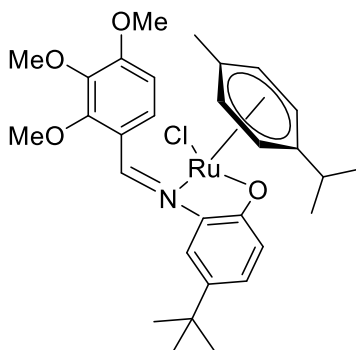


Espectro de masas del compuesto 1b.

CONCLUSIONES

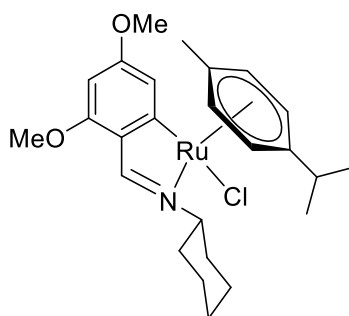
6. Conclusiones.

- La reacción del ligando **a** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presencia de una base, conduce a la formación del compuesto organometálico, **1a**, en el que el ligando actúa como bidentado [N,O] y se enlaza al metal a través del nitrógeno imínico y del oxígeno fenólico desprotonado, estando el resto de las posiciones de coordinación del rutenio ocupadas por el ligando *p*-cimeno y el ligando cloro.



1a

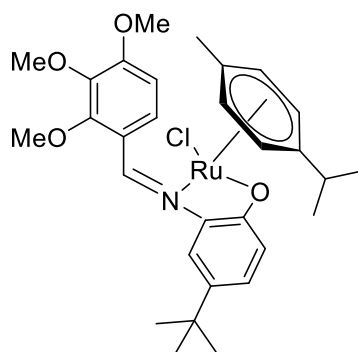
- La reacción del ligando **b** con con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presencia de base, da lugar a la formación del compuesto ciclometalado **1b**, en el que el ligando actúa como bidentado [C, N], enlazándose al metal a través del nitrógeno imínico y del carbono C₆ del anillo bencílico, estando el resto de las posiciones de coordinación del rutenio ocupadas por el ligando *p*-cymeno y el ligando cloro.



1b

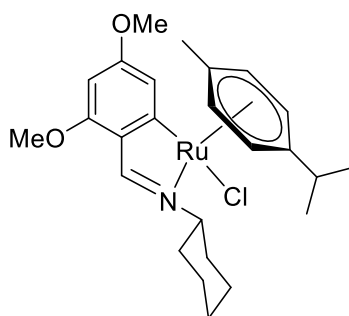
Conclusións.

- A reacción do ligando **a** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presenza dunha base, dá lugar á formación do composto organometálico **1a** no que o ligando actúa como bidentado [N,O] enlazándose ó metal a través do nitróxeno imínico e do osíxeno fenólico desprotonado, estando as outras dúas posicións de coordinación do rutenio ocupadas polo ligando *p*-cimeno e o ligando cloro.



1a

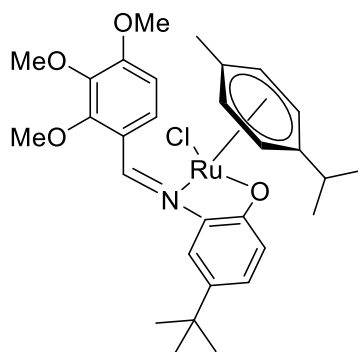
- A reacción do ligando **b** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presenza dunha base, dá lugar á formación do composto ciclometalado **1b**, no que o ligando actúa como bidentado [N,C] enlazándose ó metal a través do nitróxeno imínico e do carbono C₆ do anel bencílico, estando as outras dúas posicións de coordinación do rutenio ocupadas polo ligando *p*-cimeno e o ligando cloro.



1b

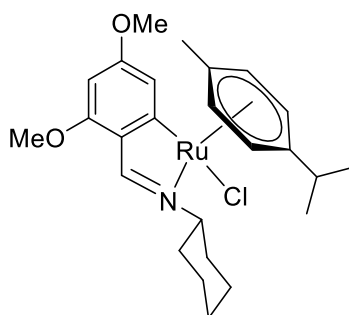
Conclusions.

- Reaction of ligand **a** with tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II) in the presence of a base, gave the organometallic compound **1a**, in which ligand acts as bidentate [N ,O], bonded to the metal atom through the imine nitrogen and the deprotonated phenolic oxygen; the η^6 -*p*-cymene ligand and chloride ligands complete the coordination sphere of the ruthenium atom.



1a

- Reaction of ligand **b** with tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II) in the presence of a base, gave the cyclometallated compound **1b**, in which ligand acts as bidentate [N ,C], bonded to the metal atom through the imine nitrogen and the C₆ phenyl carbón; the η^6 -*p*-cymene ligand and chloride ligands complete the coordination sphere of the ruthenium atom.



1b

