



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultad de ciencias

Grado en Química

	1	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H Hidrógeno 1,008																		2 He Helio 4,0026...
2	3 Li Litio 6,94	4 Be Berilio 9,0121...																	10 Ne Neón 20,1797
3	11 Na Sodio 22,989	12 Mg Magnesio 24,305																	18 Ar Argón 39,948
4	19 K Potasio 39,0983	20 Ca Calcio 40,078	21 Sc Escandio 44,955...	22 Ti Titanio 47,867	23 V Vanadio 50,9415	24 Cr Cromo 51,9961	25 Mn Manganeso 54,938...	26 Fe Hierro 55,845	27 Co Cobalto 58,933...	28 Ni Níquel 58,6934	29 Cu Cobre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Galio 69,723	32 Ge Germanio 72,63	33 As Arsénico 74,921...	34 Se Selenio 78,971	35 Br Bromo 79,904	36 Kr Kriptón 83,798	
5	37 Rb Rubidio 85,4678	38 Sr Estroncio 87,62	39 Y Itrio 88,905...	40 Zr Zirconio 91,224	41 Nb Niobio 92,906...	42 Mo Molibdeno 95,95	43 Tc Tecnecio (98)	44 Ru Rutenio 101,07	45 Rh Rodio 102,90...	46 Pd Paladio 106,42	47 Ag Plata 107,86...	48 Cd Cadmio 112,414	49 In Indio 114,818	50 Sn Estañio 118,710	51 Sb Antimonio 121,760	52 Te Telurio 127,60	53 I Yodo 126,90...	54 Xe Xenón 131,293	
6	55 Cs Cesio 132,90...	56 Ba Bario 137,327	57-71	72 Hf Hafnio 178,49	73 Ta Tantalio 180,94...	74 W Wolframio 183,84	75 Re Renio 186,207	76 Os Osmio 190,23	77 Ir Iridio 192,217	78 Pt Platino 195,084	79 Au Oro 196,96...	80 Hg Mercurio 200,59	81 Tl Talio 204,38	82 Pb Plomo 207,2	83 Bi Bismuto 208,98...	84 Po Polonio (209)	85 At Astatio (210)	86 Rn Radón (222)	
7	87 Fr Francio (223)	88 Ra Radio (226)	89-103	104 Rf Rutherfordio (267)	105 Db Dubnio (268)	106 Sg Seborgio (271)	107 Bh Bohrio (272)	108 Hs Hassio (270)	109 Mt Meitnerio (278)	110 Ds Darmstadio (281)	111 Rg Roentgenio (280)	112 Cn Copernicio (285)	113 Nh Nihonio (284)	114 Fl Flerovio (289)	115 Mc Moscovio (288)	116 Lv Livermorio (293)	117 Ts Tennessio (294)	118 Og Oganesson (294)	

Síntesis de compuestos de rutenio con ligandos fosfina

Síntese de compostos de rutenio con ligandos fosfina

Syntheses of ruthenium compounds with phosphine ligands

Directores: Margarita López Torres

Alberto Fernández López

Nicolás Ezequiel Huber Valiño

Curso 2018/2019

Convocatoria: Julio

ABREVIATURAS

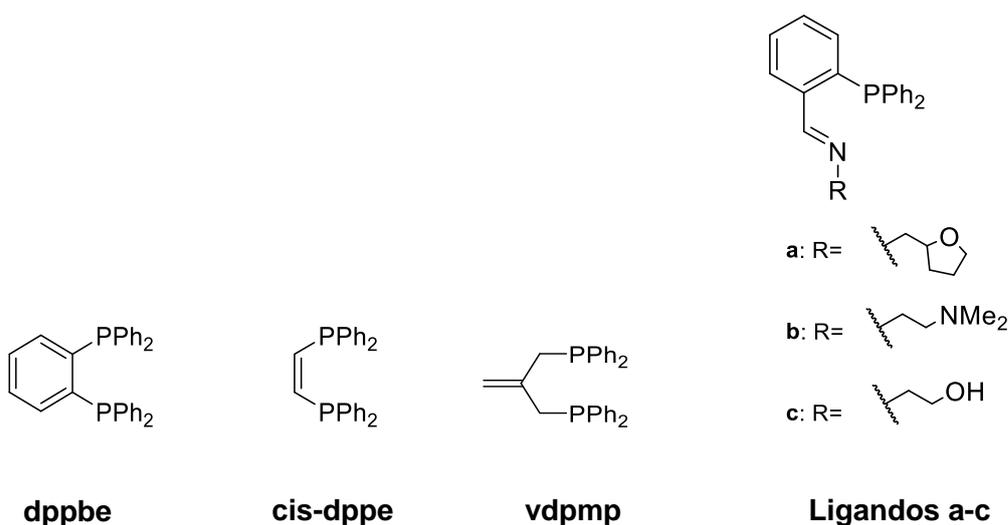
δ	Desplazamiento en ppm
ATR	Attenuated total reflectance
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CF_3SO_3^-	Contraión triflato
$\text{C}_i, \text{C}_o, \text{C}_m, \text{C}_p$	Carbono ipso, orto, meta, para
d (en RMN)	Doblete
DEPT	Distortionless enhanced by polarization transfer
ESI	Electro spray ionization
Hz	Hertzios
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m (en RMN)	Multiplete
m/z	Relación masa/carga
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
ppm	Partes por millón
PR_3	Fosfina terciaria
RMN	Resonancia magnética nuclear
s (en RMN)	Singlete
t (en RMN)	Triplete
uma	Unidad de masa atómica
ν_{as}	Vibración asimétrica
ν_s	Vibración simétrica
dppbe	1,2-bis(difenilfosfino)benceno
cis-dppe	(Z)-1,2-bis(difenilfosfino)eteno
vdppmp	2-metilenopropano-1,3-diilo-bisdifenilfosfina

Índice

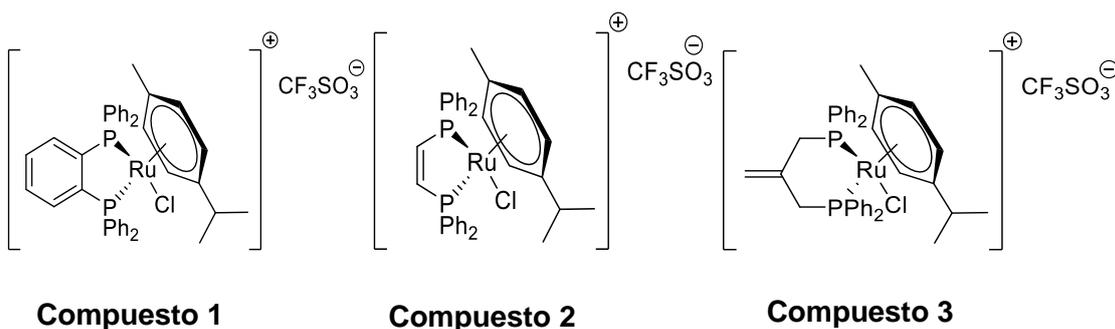
RESUMEN	1
RESUMO	2
SUMMARY	3
CRONOGRAMA	4
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS	6
1.2. RUTENIO Y COMPLEJOS SEMI-SÁNDWICH	9
1.3. COMPUESTOS ANTITUMORALES: DEL CISPLATINO A COMPUESTOS DE RUTENIO	11
1.4. FOSFINAS	14
1.5. IMINAS	17
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	22
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	24
3.1. DISOLVENTES, REACTIVOS Y MONTAJES.....	24
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	28
3.3. PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 1, 2 Y 3	29
3.4. PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS A, B Y C	32
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
4.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	36
4.2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS 1, 2 Y 3	40
1.2. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS A, B Y C	57
5. CONCLUSIONES	72
5. CONCLUSIÓNS	73
5. CONCLUSIONS	74

Resumen

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y caracterización de complejos de estructura semi-sándwich de rutenio(II) con ligandos *para*-cimeno y coligandos tipo fosfina. Para ello se han escogido ligandos difosfina comerciales como los indicados abajo y se han sintetizado los ligandos base de Schiff iminofosfina (**a-c**) indicados.



El tratamiento de estos ligandos orgánicos con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II), en presencia de una sal de plata, conduce a la obtención de los compuestos organometálicos **1-3**, en los cuales los ligandos actúan como bidentados quelato [P,P]. Sin embargo, las reacciones con las iminofosfinas indicadas han resultado infructuosas.

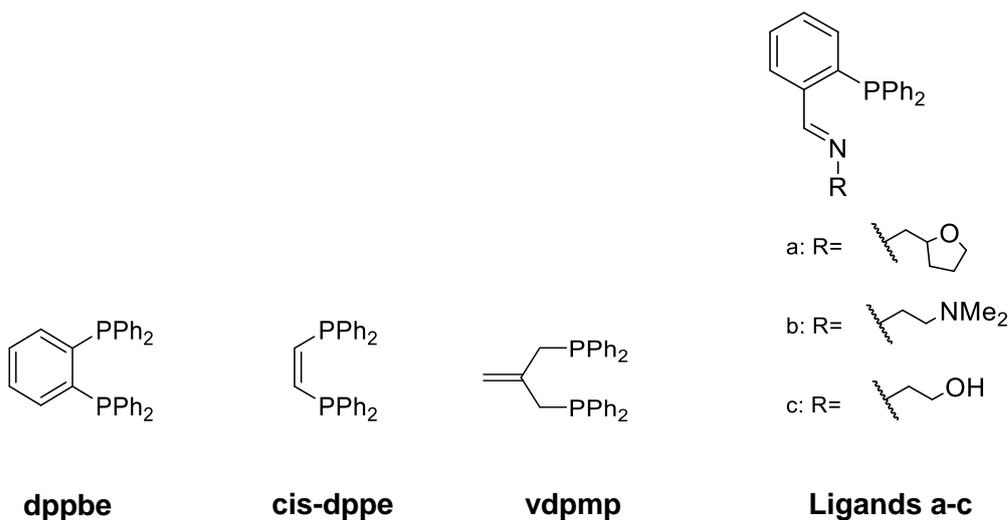


La determinación estructural de cada uno de los compuestos sintetizados se lleva a cabo mediante espectrometría de masas, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, DEPT, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ y FT-IR.

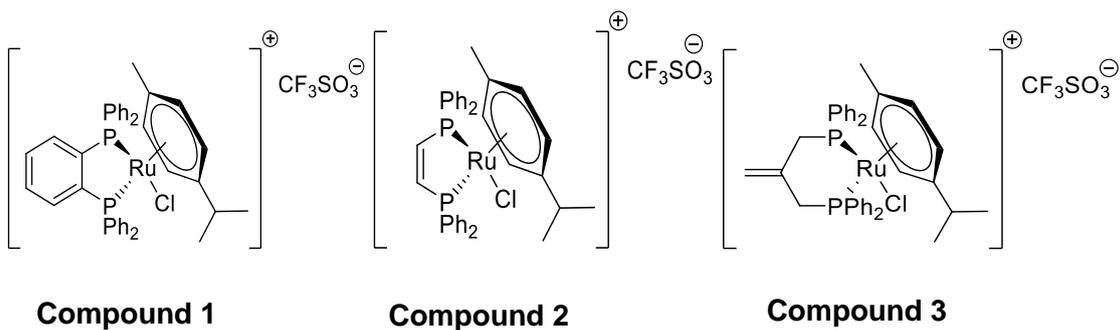
Palabras claves: Rutenio, fosfina, imina, iminofosfinas, antitumoral, compuestos organometálicos

Summary

The present work focuses on the study of the synthesis and characterization of complexes of semi-sandwich structure of ruthenium (II) with *para*-cymene ligands and phosphine type ligands. For this, commercial diphosphine ligands have been chosen as indicated below and the indicated Schiff base ligands iminofofin (**a-c**) have been synthesized.



The treatment of these organic ligands with tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II), in the presence of a silver salt, leads to the preparation of organometallic compounds **1-3**, in which the ligands act as bidentate chelates [P, P]. However, reactions with the indicated iminophosphines have been unsuccessful.



The structural determination of each of the synthesized compounds is carried out by mass spectrometry, Nuclear Magnetic Resonance of ¹H, ¹³C- {¹H}, DEPT, ³¹P- {¹H} and FT-IR.

Keywords: Ruthenium, phosphine, imine, iminophosphines, antitumor, organometallic compounds

Cronograma

	Búsqueda bibliográfica
	Trabajo experimental
	Redacción de la memoria

Febrero 2019						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28			

Marzo 2019						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

Abril 2019						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

Mayo 2019						
L	M	X	J	V	S	D
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

Junio 2019						
L	M	X	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

Julio 2019						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

Introducción

1. Introducción

1.1. Compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos son aquellos compuestos que contienen, al menos, un enlace directo metal-carbono. La química de estos compuestos es muy extensa debido a la variedad de enlaces, tanto sigma (σ) como pi (π), entre los átomos metálicos y los átomos de carbono y a las diferentes estructuras de los compuestos, como las que se pueden ver en la Figura 1.

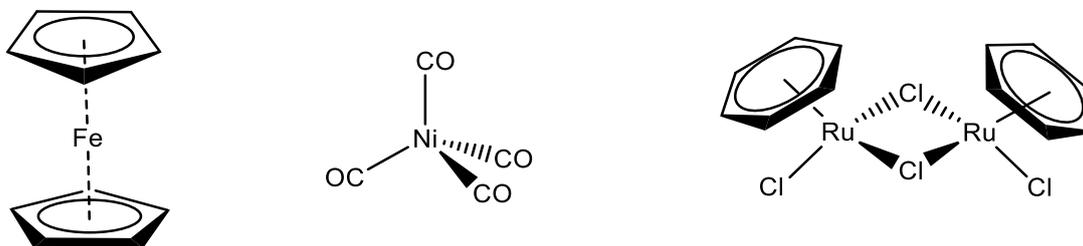


Figura 1: Ejemplos de compuestos organometálicos

Como característica de los compuestos organometálicos se encuentra la existencia de polaridad en el enlace entre metal y carbono (M-C), teniendo el carbono una carga parcial negativa y el metal una carga parcial positiva. El grado de contribución covalente o iónico en el enlace va a depender de factores como el potencial iónico del átomo del metal, su electronegatividad o a las propiedades de los ligandos que se unan al metal. Se pueden llegar a diferenciar compuestos organometálicos iónicos, principalmente del grupo 1 de la tabla periódica, covalentes deficientes en electrones, como los formados por algunos metales como pueden ser boro, litio, aluminio, berilio o magnesio y compuestos covalentes con enlaces sigma (σ) o sigma y pi (π), como los que se pueden ver en la Figura 2.¹

¹ Florian P. Pruchnik, *Organometallic chemistry of the transition elements*, 1st ed, Springer: New York, **1990**, 1-2

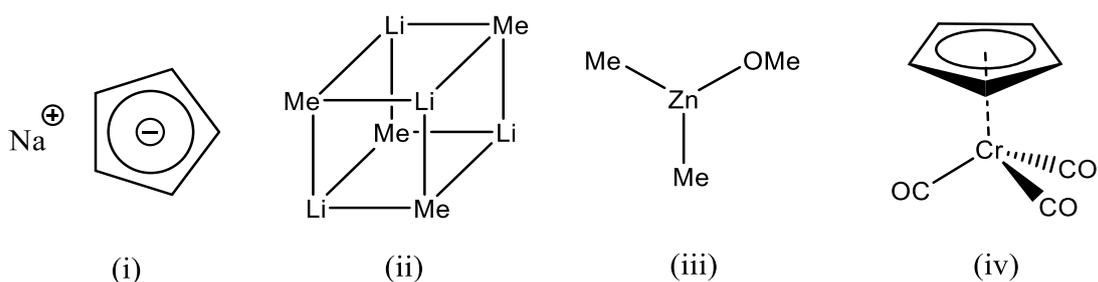


Figura 2: (i) compuesto iónico de sodio; (ii) compuesto covalente de litio deficiente en electrones; (iii) compuesto de zinc con enlace σ ; (iv) compuesto de cromo con enlace σ y π .

El punto que más enriquece a la química organometálica es la variedad de ligandos orgánicos que se unen a los centros metálicos. De manera general, se clasifican los ligandos según el número de carbonos contiguos a los que se enlaza el centro metálico, también llamado hapticidad (η). Se conocen ligandos con distintas hapticidades, desde uno hasta incluso ocho. En la Figura 3 se pueden ver ejemplos de ligandos orgánicos con diferente hapticidad.

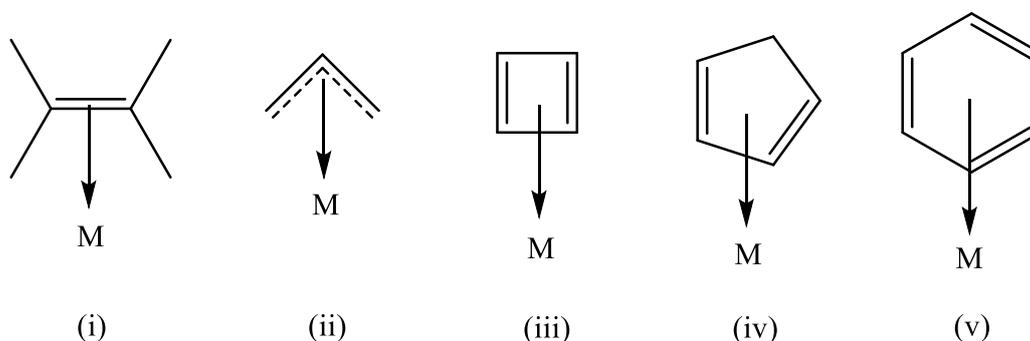


Figura 3: (i) Alqueno actuando con hapticidad dos; (ii) Alilo enlazado a través de tres átomos de carbono al centro metálico; (iii) Los ciclobutadienos actúan con hapticidad cuatro; (iv) Ciclopentadieno hapticidad cinco; (v) El anillo de benceno es capaz de enlazarse al centro metálico a través de sus seis átomos de carbono

El primer compuesto organometálico sintetizado con un ligando polihapto, fue la sal de Zeise en el año 1827, véase Figura 4. Zeise consiguió sintetizarlo al mezclar tetracloruro de platino (PtCl_4), dicloruro de platino (PtCl_2) y cloruro potásico (KCl) en etanol, obteniendo como resultado la siguiente sal, cuya estructura final no se conoció hasta que pasaron 140 años:²

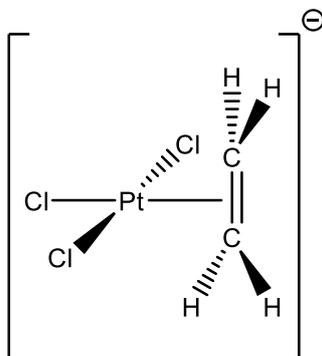


Figura 4: Anión de la sal de Zeise

A partir de este momento, comenzaron a sintetizarse una gran cantidad de compuestos organometálicos con diferentes estructuras, átomos metálicos y diferentes tipos de unión entre metal y carbono. Sin duda, el avance de la química estructural y las técnicas de elucidación estimuló el desarrollo del estudio y de la síntesis de nuevos compuestos organometálicos. Otro factor muy importante que impulsó el desarrollo de la química organometálica fue la gran diversidad de aplicaciones de este tipo de compuestos fundamentalmente en síntesis orgánica y como catalizadores. Sus aplicaciones futuras también resultan estimulantes por ejemplo como fármacos antitumorales

² Spessard, G., Miessler, G. *Organometallic chemistry*, 2nd ed, Oxford University Press: New York, **2010**, 1-5.

1.2. Rutenio y complejos semi-sándwich

El presente trabajo fin de grado versa sobre compuestos organometálicos de rutenio. El rutenio es un metal de transición de la segunda serie. A pesar de ser accesibles múltiples estados de oxidación, su química se centra básicamente en los estados de oxidación II y III.³

En concreto el trabajo, se centra en el estudio de los compuestos de rutenio derivados de una estructura semi-sándwich, areno-rutenio.

En química organometálica, es bastante común el estudio de compuestos denominados “sándwich” en los que el átomo metálico se encuentra entre dos ligandos cíclicos situados de manera paralela, como pueden ser el ciclopentadienilo (C_5R_5) o los ligandos areno (C_6R_6). Uno de los compuestos sándwich más estudiados es el ferroceno, véase su estructura en la Figura 5. Estos compuestos son muy interesantes ya que son capaces de reaccionar a través de los ligandos orgánicos, experimentando reacciones como pueden ser las sustituciones electrófilas aromáticas o metalación de diferentes posiciones del anillo.⁴

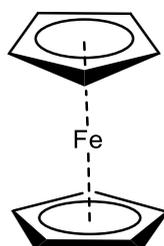


Figura 5: Estructura del Ferroceno

³ Cotton, F., Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*, 2nd ed, Limusa: México, **1995**, 1097-1098.

⁴ Gilles G., Ingo O. and Nils M., *Organometallic Anticancer Compounds*, Journal of Medical Chemistry, **2011**, 54, 3–25 3

Los compuestos denominados semi-sándwich, son compuestos en los que sólo hay un ligando cíclico unido al metal, además de otros ligandos. Cuando se tiene un metal unido a un ligando cíclico y tres ligandos coordinados en diferentes posiciones, se considera una estructura tipo “piano stool” o “banqueta de piano”, en la cual el metal se encuentra en un entorno pseudo-tetraédrico, ver Figura 6.

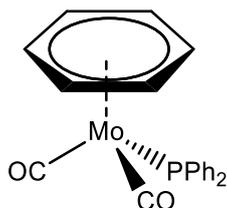


Figura 6: Ejemplo de un compuesto de estructura semi-sándwich

Los tres sitios de coordinación existentes son muy interesantes desde un punto de vista químico, ya que escogiendo diferentes ligandos se puede modificar la actividad de dicho compuesto, un claro ejemplo es la utilización de ligandos bidentados quelatos para que el compuesto tenga propiedades catalíticas.⁵

En el presente trabajo se trabajará con distintos compuestos con este tipo de coordinación alrededor del centro metálico de rutenio (II), muchos de los cuales han resultado tener propiedades anticancerígenas.⁶

⁵ Prashant K., Rakesh K. and Daya S., *Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis*, Chemical Social Reviews, **2014**, 43, 707.

⁶ Yaw Kai Yan, Michael Melchart, Abraha Habtemariam and Peter J. Sadler, *Organometallic chemistry, biology and medicine: ruthenium arene anticancer complexes*, Chemical Communications, **2005**, 4764-4776

1.3. Compuestos antitumorales: Del cisplatino a compuestos de rutenio

En 1965, Barnett Rosenberg, estudiaba el crecimiento de bacterias en presencia de campos eléctricos, aplicando un potencial con electrodos de platino sobre placas bacterianas. Se dio cuenta, junto a sus investigadores, que las bacterias no se dividían y tras examinar las variables como pH, temperatura y campo aplicado, llegaron a la conclusión de que el platino metálico se oxidaba y formaba compuestos que provocaban anomalías en las bacterias. Este hecho casual fue el germen que llevó al descubrimiento de la actividad biológica del isómero cis-diaminodicloroplatino(II). Este compuesto organometálico es conocido como el cisplatino y es ampliamente utilizado hoy en día para el tratamiento contra el cáncer, su estructura se puede ver en la Figura 7.

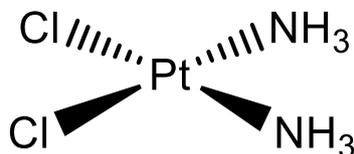


Figura 7: Compuesto organometálico derivado del platino conocido como cisplatino, con propiedades antitumorales

A lo largo de los años se ha visto que el cisplatino tiene ciertos efectos secundarios como la inmunoresistencia generada o la alta toxicidad en seres vivos, por lo que se buscan compuestos similares que puedan tener propiedades antitumorales como los compuestos que se van a tratar en este trabajo.⁷

⁷ Rayner-Canham, G., Escalona y García, H., Escola García, R., *Química inorgánica descriptiva*, 2nd ed, Pearson Educación: Bogotá (Colombia), 2000, 425-426.

Las limitaciones del cisplatino han abierto paso a la investigación de compuestos anticancerígenos basados en otros metales de transición. Uno de estos metales es el rutenio que puede ser una alternativa bastante atractiva debido, entre otros factores, a sus numerosos posibles estados de oxidación, su similitud por proximidad con el hierro o su baja toxicidad. La gran similitud existente entre Ru(III) y Fe(III), le permite unirse a proteínas como la lactoferrina y la transferrina, lo cual le hace ser capaz de introducirse en determinadas células humanas. Otro punto importante es que el Ru(III) puede reducirse a Ru(II) en ensayos en vivo, lo que lo convierte en un complejo cinéticamente más reactivo. Los complejos areno-Rutenio, son muy interesantes ya que el ligando areno le proporciona una mayor estabilidad al compuesto y le ofrece un cierto grado de hidrofobicidad, que le permitirá entrar por las paredes celulares al interior de las células. Todas estas ventajas convierten a los complejos de Rutenio en complejos con un alto potencial como antitumoral.⁸

Existen en la actualidad dos compuestos derivados del rutenio, en avanzadas fases para su uso clínico como son el NAMI-A y KP1019, véase Figura 8.⁹

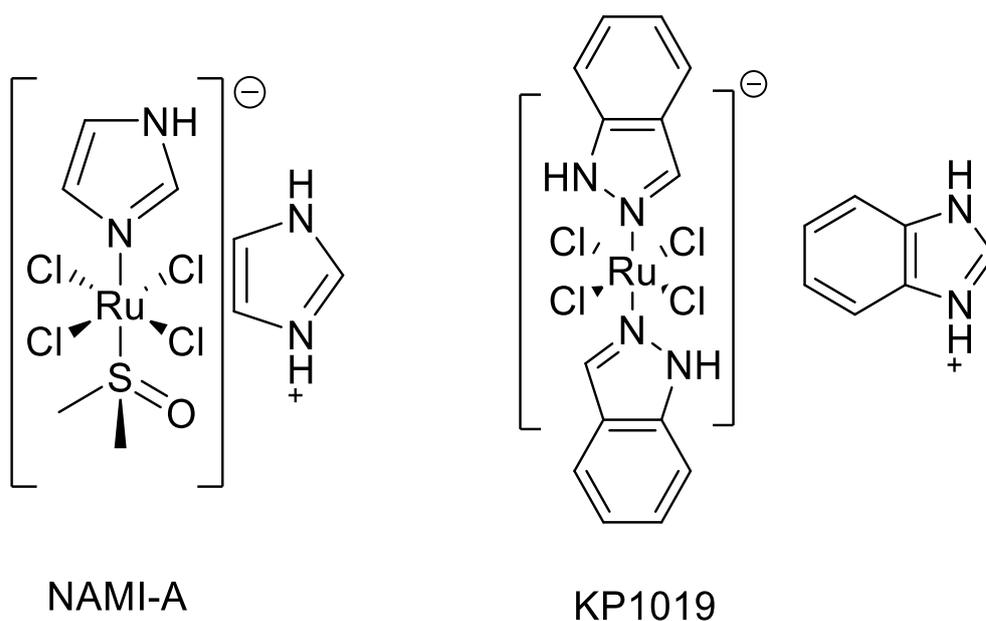


Figura 8: Compuestos en estudios clínicos antitumorales, derivados de Rutenio

⁸ R.E. Morris, E.E. Aird, P.S. Murdoch, H. Chen, J. Cummings, N.D. Hughes, S. Parsons, A. Parkin, G. Boyd, D.I. Jodrell, P.J. Sadler, *Inhibition of cancer cell growth by ruthenium(II) arene complexes*, Journal of Medical Chemistry, **2001**, 44, 22, 3616-3621

⁹ Wee Han Ang, Paul J. Dyson, *Classical and Non-Classical Ruthenium-Based Anticancer Drugs: Towards Targeted Chemotherapy*, European Journal of Inorganic Chemistry, **2006**, 4003–4018

La idea de usar complejos semi-sándwich de rutenio con estructura de “banqueta de piano” como anticancerígenos fue desarrollada por Tochter, antes de ser investigada a fondo por los científicos Sadler y Dyson. Después de demostrarse que estos compuestos tienen una actividad biológica importante, ya que en muchos casos interaccionan con la cadena de ADN e inducen la apoptosis de las células cancerígenas, se ha impulsado el desarrollo del estudio y síntesis de nuevos derivados de rutenio con estructura semi-sándwich, con diferentes coligandos.¹⁰

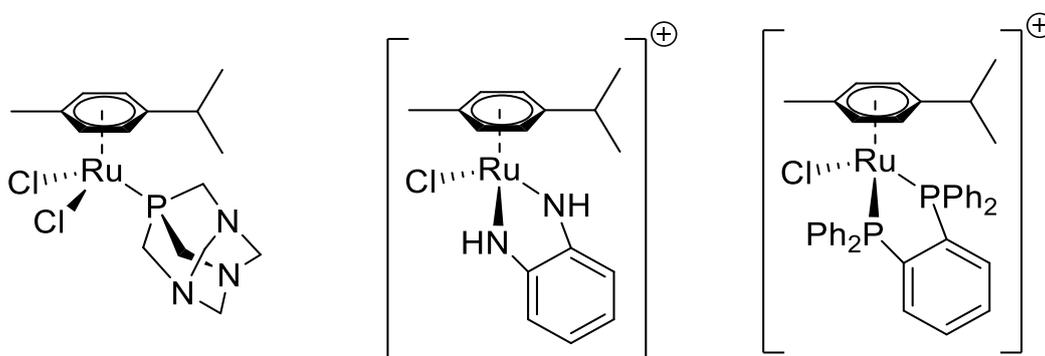


Figura 9: Compuestos derivados de rutenio con estructura semi-sándwich

En el presente trabajo se pretende sintetizar compuestos con una estructura muy similar a los anteriores, en los que el rutenio se coordina al *p*-cimeno y a ligandos bidentados {P, P}, ligandos difosfina, y ligandos heterobidentados {P, N}, en concreto iminofosfinas, por lo cual las siguientes secciones versan sobre fosfinas e iminas.

¹⁰ Gilles G., Ingo O. and Nils M., *Organometallic Anticancer Compounds*, Journal of Medical Chemistry, **2011**, 54, 3–25

1.4. Fosfinas

Las fosfinas son una serie de ligandos que se comportan como buenos aceptores π , por lo que generalmente estabilizan bajos estados de oxidación cuando se unen a un centro metálico.

Las fosfinas donan el par de electrones de no enlace del fósforo al metal y, dependiendo de los sustituyentes del fósforo, puede variar su capacidad aceptor π , como se indica en la siguiente serie, siendo el PMe_3 mejor dador que el PF_3 :



Figura 10: Orden de las fosfinas en función de la capacidad aceptor π , según sus sustituyentes

Una peculiaridad de las fosfinas es su denominado ángulo de Tolman. Tolman cuantificó los factores estéricos de las fosfinas teniendo en cuenta la rotación en el enlace entre el metal y el fósforo, lo que forma un ángulo cónico que puede llegar a valores de más de 180° y provoca un menor índice de coordinación del metal por factores estéricos.¹¹

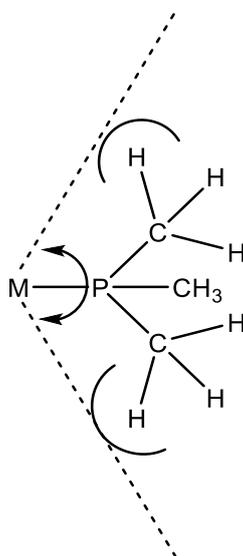


Figura 11: Ángulo de Tolman en las fosfinas

¹¹ Crabtree R., *The organometallic chemistry of the transition metals*, 6th ed, Wiley: New Jersey, 2014, 109-112.

En el presente trabajo se trabajará con ligandos difosfina. Los ligandos difosfina son compuestos muy interesantes en la química de la coordinación ya que pueden actuar de diferentes maneras según su unión al centro metálico. Factores como la sustitución de los átomos de fósforo o la longitud de la cadena de las difosfinas, puede favorecer una unión u otra.¹² Las formas de unión más importantes se pueden ver en la Figura 12.

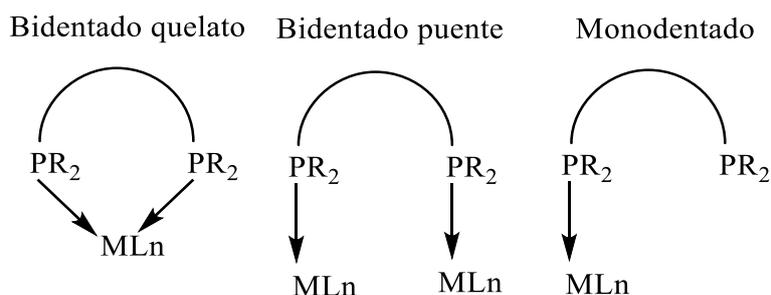


Figura 12: Formas de actuación más frecuentes de las difosfinas

La manera más frecuente de unión es como ligando bidentado quelato. Esta unión le confiere al compuesto de coordinación mayor estabilidad cuando se trata de anillos de cinco miembros, aunque se conocen anillos de más o menos miembros.

Otra manera de actuación de las difosfinas es como ligando bidentado puente entre dos centros metálicos diferentes, de esta manera un fósforo dona un par de electrones a un metal y el otro fósforo dona su par de no enlace a otro metal.

¹² C.A. Tolman, *Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis*, Chemical Reviews, **1977**, 77, 313

Por último, a pesar de la tendencia a utilizar sus dos átomos de fósforo para coordinar, se conocen difosfinas que actúan como ligandos monodentados, en los que un solo átomo de fósforo dona su par de electrones de no enlace para unirse a un centro metálico.¹³ En la Figura 13 se pueden ver ejemplos de los diferentes modos de actuación de difosfinas.

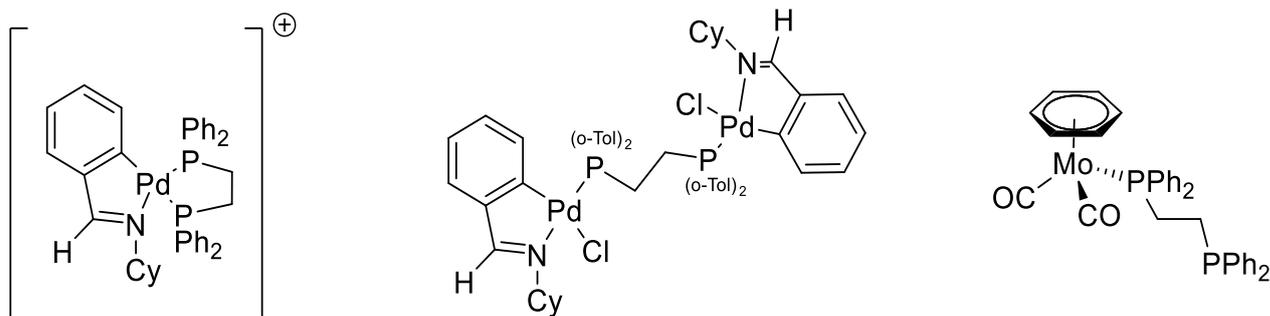


Figura 13: Ejemplo de compuestos metálicos con difosfinas.

En el presente trabajo se van a utilizar diferentes ligandos difosfina comerciales, 1,2-bis(difenilfosfino)benzeno (dppbe), (Z)-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (cis-vdpp) y 2-metilenopropano-1,3-diilo-bisdifenilfosfina (vdppmp), véase la Figura 14, y se estudiará la reactividad y la unión de estas a un complejo organometálico de rutenio (II).

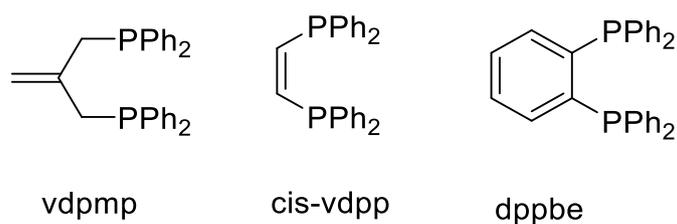


Figura 14: Difosfinas comerciales utilizadas

¹³ R. Ares, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, N. Gómez-Blanco, J. Vila, J. Fernández, *Synthesis, characterization and crystal structures of cyclometallated palladium(II) compounds containing difunctional ligands with [P,P], [As,As], [N,N], [P,As], [P,N] and [P,O] donor atoms*, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 3655–3667.

1.5. Iminas

Las aminas son buenos nucleófilos y los aldehídos y cetonas son electrófilos, por lo que no es difícil pensar que al hacer reaccionar una amina con un aldehído, bajo determinadas condiciones de reacción, se produzca el ataque nucleófilo de la amina sobre el grupo carboxílico, lo que forma una especie denominada imina. El mecanismo de la reacción en medio acuoso con catálisis ácida se puede ver en la Figura 15.

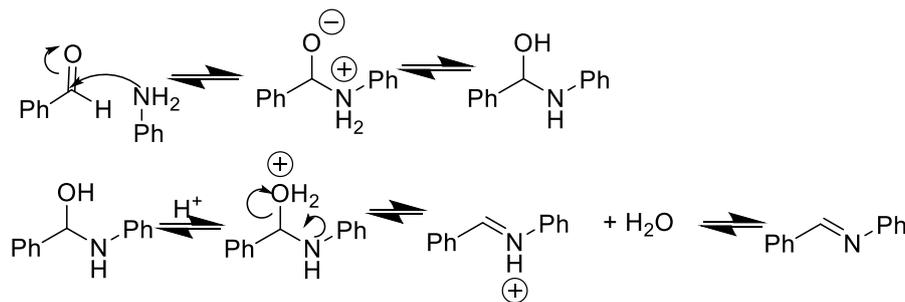


Figura 15: Mecanismo formación de iminas en medio acuoso

Las iminas suelen ser inestables y además se hidrolizan con facilidad, por lo que es recomendado trabajar controlando la humedad y retirando el agua del medio de reacción. Para ello se suele trabajar utilizando reflujos con Dean Stark, o Dean Stark para disolventes más densos que el agua (ver apartado de montajes). La utilización de un Dean Stark permite separar el agua que se va evaporando del medio de reacción, imposibilitando su retorno, y de esta manera asegurar que nuestra imina no se hidrolice.¹⁴

¹⁴ Clayden J., Greeves N., Warren S., *Organic chemistry*, 2nd ed, OUP Oxford, **2012**, 231-232.

El mecanismo de reacción para la formación de iminas en disolventes orgánicos se puede ver en la Figura 16. Se puede observar que se trata de una reacción concertada en la cual se forman y rompen enlaces al mismo tiempo en un estado de transición intermedio.¹⁵

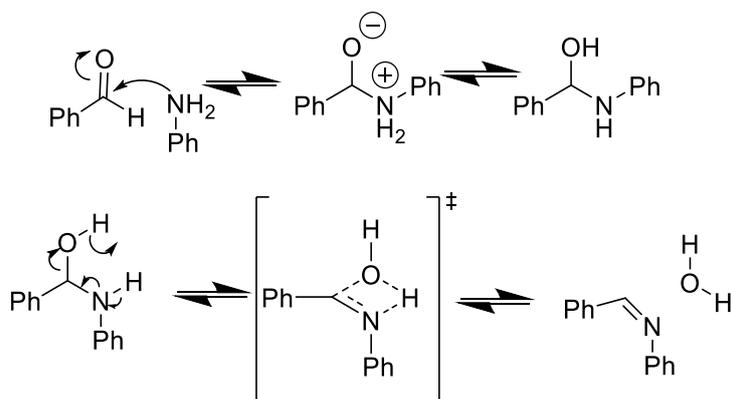


Figura 16: Mecanismo de reacción de formación de iminas con disolventes orgánicos

Las iminas son ligandos comúnmente utilizados en la química de coordinación clásica y actualmente sirven para desarrollar nuevos compuestos en química organometálica. Su uso es muy interesante ya que, por ejemplo, se pueden introducir nuevos centros quirales en los compuestos por reducción del grupo imino. Teniendo en cuenta el éxito de los ligandos imino, resulta muy interesante el estudio de los ligandos iminofosfinas, ya que combinan la posibilidad de modular las propiedades estéricas y electrónicas del compuesto a través de los grupos imino, con la alta afinidad por los metales blandos de los ligandos fosfina.¹⁶

Los ligandos iminofosfina son capaces de coordinarse a metales como el oro, hierro, cobalto o el paladio, coordinándose a través de los átomos de nitrógeno y de fósforo. En la Figura 17 se pueden ver ejemplos de compuestos con ligandos {P, N}.

¹⁵ M. Ciaccia and S. Di Stefano, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2015**, 13, 646

¹⁶ Telisha Traut-Johnstonea, Stonard Kanyandac, Frederik H. Krielb, Tanya Viljoena, P.D. Riekert Kotzea, Werner E. van Zyla, d, Judy Coatesb, D. Jasper G. Reesc, Mervin Meyerc, Raymond Hewerb, D. Bradley G. Williams, *Heteroditopic P,N ligands in gold(I) complexes: Synthesis, structure and cytotoxicity*, *Journal of inorganic biochemistry*, **2015**, 145, 108-120

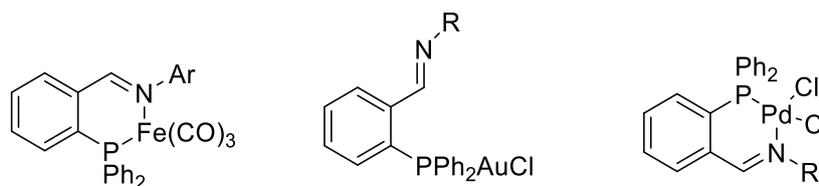


Figura 17: Ejemplos de compuestos metálicos con ligandos {P, N}

Estos ligandos iminofosfina son sintetizados al condensar una amina con aldehídos con fosfinas como sustituyentes, como puede ser la difenilfosfino-2-benzaldehído. Ya que se trata de ligandos heterobidentados con átomos donadores, tanto duros como blandos, se espera que exhiban propiedades de labilidad adecuadas para poder utilizarse como catalizadores.¹⁷

¹⁷ S. M. Nobre, A. Monteiro, *Pd complexes of iminophosphine ligands: A homogeneous molecular catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions under mild conditions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2009**, 313, 65–73

Antecedentes y objetivos

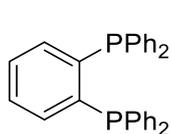
2. Antecedentes y objetivos

Una de las líneas de investigación del grupo QuiMolMat, situado en el Centro de Investigación Científicas Avanzadas en la Universidade da Coruña, es la síntesis y estudio de nuevos compuestos con actividad biológica. Especialmente se han centrado los estudios en compuestos organometálicos de platino, paladio y rutenio.

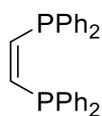
En concreto en el presente trabajo de fin de grado, basándose en las estructuras de metalofármacos de rutenio que ya han demostrado tener carácter antineoplástico, se ha elegido preparar y caracterizar compuestos con un fragmento molecular del tipo Rutenio-areno en su estructura y diferentes grupos funcionales que modulen su actividad.

Con esto en mente, se plantean los siguientes objetivos para el trabajo:

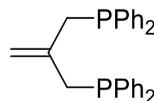
- Síntesis de compuestos semi-sandwich de Ru(II) unidos a ligandos homofuncionales. Para ello se llevará a cabo la reacción del dímero $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimen})]_2$ con diferentes difosfinas, todos ellos reactivos comerciales.



dppbe

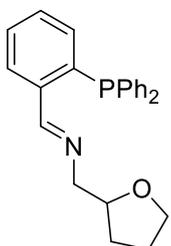


cis-vdpp

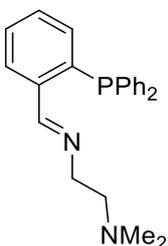


vdpmp

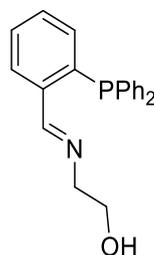
- Síntesis de ligandos heterofuncionales mediante reacciones de condensación de la fosfina 2-(difenilfosfino)benzaldehído y diferentes aminas.



Ligando a



Ligando b



Ligando c

- Estudio de la reactividad de los anteriores ligandos, que presentan diferentes posibilidades de coordinación al metal, frente al dímero precursor de rutenio $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimen})]_2$.

Procedimiento experimental

3. Procedimiento experimental

3.1. Disolventes, reactivos y montajes

Para los experimentos realizados se han utilizados los siguientes reactivos comerciales.

3.1.1. Reactivos

Aldehídos

- 2-difenilfosfino-benzaldehído (Aldrich, 97%)

Aminas

- Tetrahidrofurfurilamina (Fluka, 97%)
- *N,N*-dimetiletilendiamina (Aldrich, 97%)
- Etanolamina (Sigma-Aldrich, 99%)

Difosfinas

- 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (Aldrich, 97%)
- (*Z*)-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (Aldrich, 97%)
- 2-metilenopropano-1,3-diilo-bisdifenilfosfina (Aldrich, 97%)

Sales inorgánicas

- Tifluorometanosulfonato de plata (Alfa Aesar, 98%)
- Tetraclorobis (*p*-cimeno) dirutenio (II) (Johnson Matthey, 32.7%)

3.1.2. Disolventes

- Acetona (Panreac, 99.5%).
- Cloroformo (Panreac, 99.9%).
- Diclorometano (Panreac, 99.8%).
- Dietiléter (Panreac, 99.7%).
- Hexano (Panreac, 95%).

El diclorometano (CH_2Cl_2), tras presecarse sobre hidruro de sodio se refluje en atmósfera inerte de nitrógeno en presencia de pentóxido de fósforo (P_2O_5) que actúa como agente desecante. Este proceso se realiza para evitar la hidrólisis tanto de los reactivos, como los productos sintetizados.

3.1.3. Montajes

Dean Stark

Como se ha mencionado anteriormente, se utiliza un Dean Stark modificado para eliminar el agua del medio de reacción cuando se utilizan disolventes más densos que el agua. El montaje se puede ver en la siguiente ilustración, donde se puede observar el matraz donde ocurre la reacción, colocado encima se encuentra el Dean Stark modificado y encima el refrigerante. El disolvente “sifona” a través de la rama inferior retornando al matraz de reacción, mientras el agua queda retenida en el cuerpo dispositivo Dean Stark.



Ilustración 1: Montaje de reflujo con Dean Stark modificado

Reflujo para secado de disolventes

El diclorometano (CH_2Cl_2) pre-secado se coloca en un matraz de fondo redondo sobre pentóxido de fósforo (P_2O_5) y se pone a reflujo bajo corriente de nitrógeno. Transcurridas 24 horas, se puede recoger el disolvente a través de una jeringa purgada con atmósfera inerte, para utilizar en la reacción. El montaje de reflujo se puede ver en la ilustración 2.



Ilustración 2: Montaje de reflujo para el secado de disolventes

Filtración

Para la formación de los compuestos organometálicos, inicialmente se prepara en un matraz un complejo precursor a partir del dímero de rutenio (II), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\mu(\text{-Cl})]_2$, adicionando triflato de plata (AgCF_3SO_3), que romperá los puentes cloros formando cloruro de plata que precipita, el cuál debe de ser filtrado bajo atmósfera inerte. Es por ello necesario realizar una filtración a través de una cánula metálica provista de papel de filtro en la punta, bajo presión positiva de nitrógeno y recogiendo el filtrado en otro matraz donde se encuentra el ligando orgánico que va a unirse al complejo precursor de rutenio (II). El montaje se puede ver en la ilustración 3.



Ilustración 3: Montaje de filtración a través de cánula

3.2. Técnicas de caracterización

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

Espectrometría de masas

Los espectros de espectrometría de masa tipo ESI, de baja resolución, fueron realizados en un espectrómetro de masas ESI-Q-q-TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.

Espectroscopía de RMN

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

La preparación de las muestras para la realización de los espectros de RMN, se ha realizado en los tubos propios de la técnica, empleando como disolvente cloroformo deuterado, CDCl_3 (Sigma Aldrich, 99.98%).

Para el procesado de los espectros se empleó el programa MestReNova.

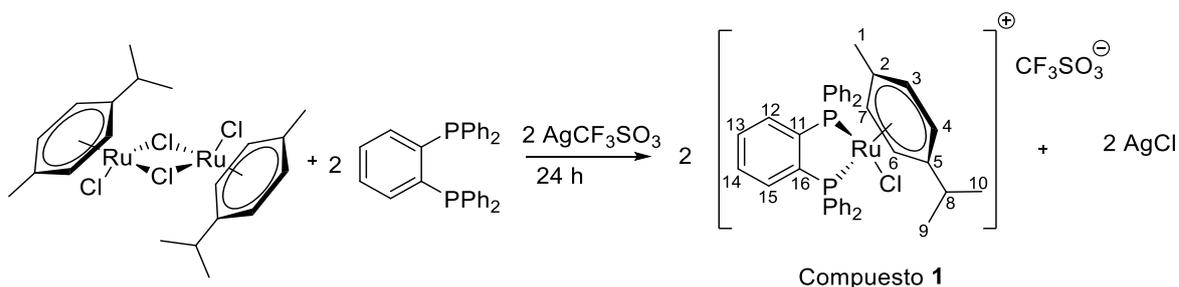
Espectroscopía de IR

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

3.3. Procedimiento general de síntesis de los compuestos 1, 2 y 3

En un matraz Schlenk de 100 mL, se realizan tres ciclos de vacío-argón, para crear atmósfera inerte. Se introducen las cantidades indicadas en las tablas adjuntas del dímero de rutenio y triflato de plata junto con 10 mL de CH₂Cl₂ seco y se deja reaccionar la mezcla resultante una hora y media, con agitación magnética y tapado el matraz con papel de aluminio para evitar la entrada de luz. En otro matraz Schlenk de 100 mL se crea atmósfera inerte de manera similar a la descrita arriba y se introduce la cantidad de difosfina necesaria (ver tabla adjunta). Ejerciendo presión positiva de argón sobre el matraz que contiene la sal de plata, se trasvasa la disolución del primer matraz Schlenk a través de una cánula provista de papel de filtro en un extremo sobre el matraz que contiene la difosfina, ver montaje en la sección de montajes. La mezcla resultante se deja 24 horas bajo agitación magnética y se elimina el disolvente con ayuda de vacío. Se obtiene un aceite de color naranja. Se intenta cristalizar mediante la adición de hexano, pero no se consigue obtener un sólido.

Compuesto 1



Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
Dicloro(<i>p</i> -cimeno)-Rutenio(II) dímero	609.76	0.116	70.9
Triflato de plata	256.9	0.240	61.6
1,2-bis(difenilfosfino)benceno	446.5	0.227	101.5

Compuesto 1: aceite anaranjado. Rendimiento: 74 %

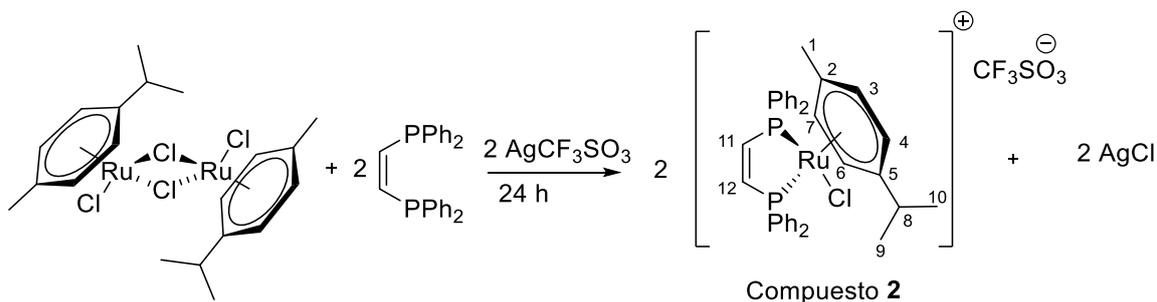
¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 7.81 - 6.96 (m, 28H, H_{aromáticos}); 5.94 (dd, 4H, H_{3,4,6,7}); 2.37 (m, 1H, H₈); 1.38 (s, 3H, H₁); 0.73 (d, 6H, ³J(H_{9,10}/H₈) = 6.91, H_{9,10})

^{13}C NMR (125.0 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 140.2 (C_{11} , C_{16}); 134.6 (t, C_o); 133.15 (t, C_i); 133.1(t, C_o); 131.8(C_p); 130.31 (t, C_i), 128.96 (t, C_m); 128.48 (t, C_m); 124.9 (C_2); 101.3 (C_5); 92.08 - 92.02 (C_3 , C_4 , C_6 , C_7); 31.12 (C_8); 21.05 (C_9 , C_{10}); 16.74 (C_1)

^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 66.0

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 717.12 [M] $^+$

Compuesto 2



Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
Dicloro(<i>p</i> -cimeno)-Rutenio(II) dímero	609.76	0.129	78.8
Triflato de plata	256.9	0.301	77.4
(<i>Z</i>)-1,2-bis(difenilfosfino)eteno	396.4	0.259	102,6

Compuesto 2: sólido anaranjado recristalizado en éter dietílico. Rendimiento: 89%

^1H NMR (300.0 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 7.8-7.2 (m, 24H, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$); 6.16 (d, $^3\text{J}(\text{H}_{3,7}/\text{H}_{4,6}) = 6.10$, 2H, $\text{H}_{3,4,6,7}$); 5.90 H (d, $^3\text{J}(\text{H}_{3,7}/\text{H}_{4,6}) = 5.92$, 2H, $\text{H}_{3,4,6,7}$); 2.10 (m, 1H, H_8); 0.97 (s, 3H, H_1); 0.83 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{H}_{9,10}/\text{H}_8) = 6.97$, H_9 , H_{10});

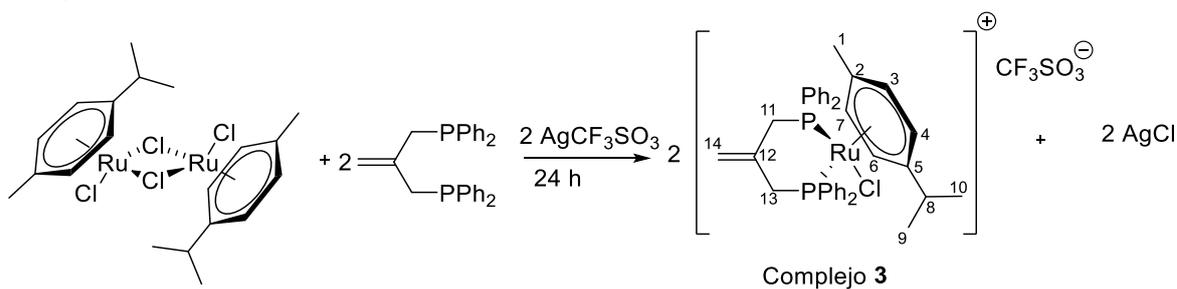
^{13}C NMR (125.0 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 145.0 (C_i); 134.03(m, C_i); 133.53 (t, C_o); 131.7 (m, C_o , C_p); 129.52 (t, C_m); 129.03 (m, C_i) ;128.84 (t, C_m); 96.25 y 90.55 ($\text{C}_{3,4,6,7}$); 30.52 (C_8); 21.17 (C_9 , C_{10}); 15.58 (C_1)

^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 75.47

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 667.10 [M] $^+$

IR-ATR (cm^{-1}): 1258.55 ν_{as} (SO_3); 1223.25 ν_{s} (CF_3); 1150.70 ν_{as} (CF_3); 1029.27 ν_{s} (SO_3)

Compuesto 3



Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
Dicloro(<i>p</i> -cimeno)-Rutenio(II) dímero	609.76	0.119	72.5
Triflato de plata	256.9	0.253	65.0
2-metilenopropano-1,3-diilo-bisdifenilfosfina	424.5	0.241	102.4

Compuesto 3: solido amarillo, recristalizado con éter dietílico. Rendimiento: 78 %

¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 7.9-7 (m, 25H, H_{aromáticos}); 5.9 (d, ³J(H_{3,7}/H_{4,6}) = 6.54, 2H, H_{3,4,6,7}); 5.51 (d, ³J(H_{3,7}/H_{4,6}) = 6.22, 2H, H_{3,4,6,7}); 4.5 (s, 2H, H₁₄); 2.45 (m, 1H, H₈); 1.08 (s, 3H, H₁); 0.74 (d, ³J(H_{9,10}/H₈) = 6.9, 6H, H_{9,10})

¹³C NMR (125.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 133.88 y 132.66 (t, C_o); 131.97 y 131.44 (C_p); 128.87 y 128.60 (t, C_m); 119.66 (C₁₄); 98.63 (C₁₂); 95.18 y 92.47 (C_{3,4,6,7}); 36.33 (C_{11,12}); 30.85 (C₈); 20.68 (C_{9,10}); 15.30 (C₁)

³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): 29.05

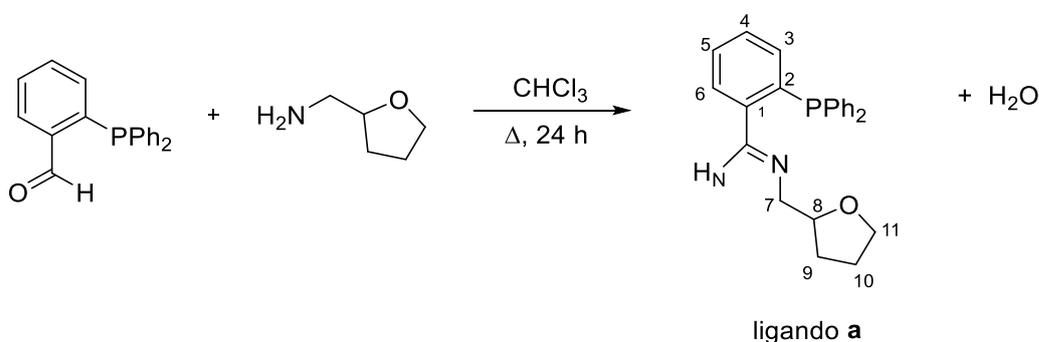
MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 695.13 [M]⁺

IR-ATR (cm⁻¹): 1258.19 *v*_{as} (SO₃); 1223.32 *v*_s (CF₃); 1148.76 *v*_{as} (CF₃); 1029.18 *v*_s (SO₃)

3.4. Procedimiento general de síntesis de los ligandos a, b y c

Se pesa la cantidad requerida de aldehído (ver tablas adjuntas), se lleva a un matraz de fondo redondo de 100 mL y se adicionan 40.0 μL de la amina correspondiente con ayuda de una micropipeta de 10-100 μL . Se añaden 50 mL de cloroformo y se refluje la mezcla de reacción durante 24 horas bajo agitación magnética en un montaje de reflujo con Dean-Stark modificado. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución resultante a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un aceite de color naranja. Se intenta recrystalizar mediante la adición de hexano y de éter dietílico sin éxito.

Ligando a



Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
2-Difenilfosfino-Benzaldehído	290.30	0.349	101.5
Tetrahidrofurfurilamina	101.15	0.386	39.08

Ligando a: aceite anaranjado. Rendimiento: 98 %

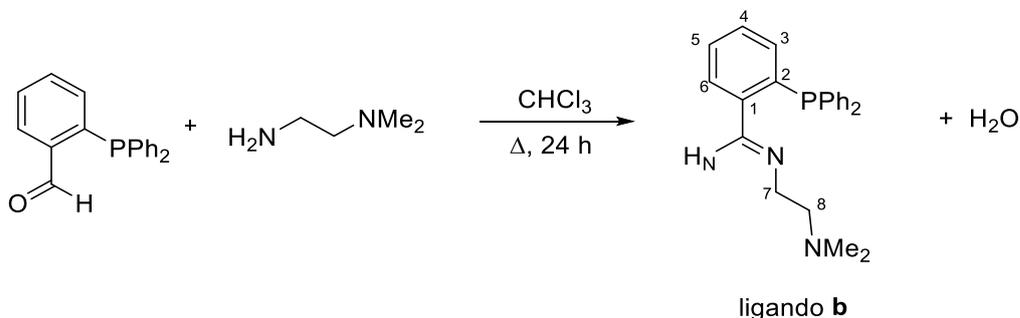
^1H NMR (300.0 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 8.82 (d, $^4J(\text{H}_\text{N}/\text{P}) = 4.87$, 1H, H_N); 7.92 (m, 1H, H_6); 7.6-7 (m, 17H, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$); 6.80 (m, 1H, H_3); 4-3.5 (m, 6H, $\text{H}_{7,8,11}$); 2-1.5 (m, 4H, $\text{H}_{9,10}$)

^{13}C NMR (125.0 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 161.1 (d, $^3J(\text{C}_\text{N}/\text{P}) = 4.77$, C_N); 139.45 y 137.32 (d, $^1J(\text{C}_{1,2}/\text{P}) = 17.25$ y 19.60, $\text{C}_{1,2}$); 136.56 (d, $^2J(\text{C}_1/\text{P}) = 9.6$, C_1); 133.99, 132.00 (d, $\text{C}_\text{o}, \text{C}_3$); 133.36 ($\text{C}_{\text{p},5}$); 130.23 ($\text{C}_{\text{p},5}$); 129-128.4 (m, $\text{C}_{\text{m},4,6}$); 78.37 (C_8); 68.15 (C_{11}); 65.67 (C_7); 29.11 (C_9); 25.66 (C_{10})

^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): -13.79

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 374.17 [L-H]⁺

Ligando **b**



Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
2-Difenilfosfino-Benzaldehído	290.30	0.355	103.5
N,N-Dimetiletilendiamina	88.15	0.364	32.12

Ligando **b**: aceite amarillento. Rendimiento: 98 %

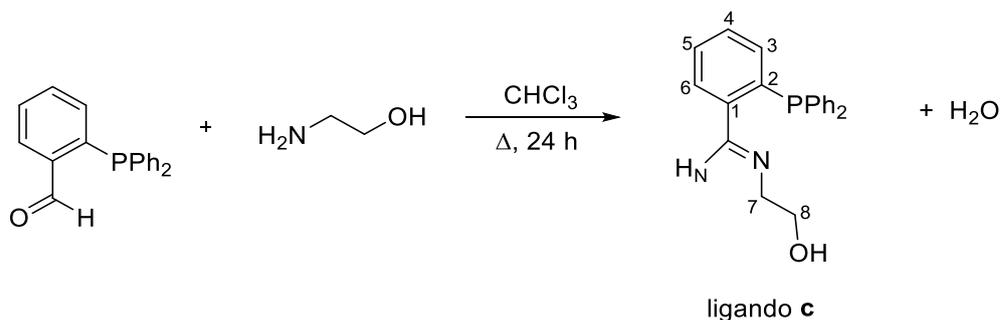
¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 8.83 (d, ⁴J(H_N/P) = 4.86, 1H, H_N); 7.89 (m, 1H, H₆); 7.5-7.16 (m, 15H, H_{aromáticos}); 6.79 (m, 1H, H₃); 3.53 (t, 2H, H₇); 2.35 (t, 2H, H₈); 2.14 (s, 6H, Me₂)

¹³C NMR (125.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 159.6(C_N); 138.32, 136.31 y 335.48 (C_{i,1,2}); 133.00 y 130.9 (C_{o,3}); 126-128 (C_{m,4,6}); 132.28 y 129.21 (C_{p,5}); 58.70 (C₈); 58.10 (C₇); 44.38 (Me₂)

³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): -13.55

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 361.18 [L-H]⁺

Ligando c



Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
2-Difenilfosfino-Benzaldehído	290.30	0.360	104.2
Etanolamina	61.08	0.359	21.96

Ligando **c**: aceite blanquecino. Rendimiento: 93 %

¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 9.68 (d, ⁴J(H_N/P) = 3.87, 1H, H_N); 7.74 (m, 1H, H₆); 7.60-7.00 (m, H_{aromáticos}); 6.82 (m, 1H, H₃); 3.65-3.45 (m, H_{7,8})

¹³C NMR (125.0 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 160.76 (C_N); 140.13, 138.17 y 136.29 (d, ²J(C_{i,1,2}/P) = 5.81, 16.33 y 8.64, C_{i,1,2}); 132.84 (C_{o,3}); 131.50 (C_{p,5}); 130.79 (C_{o,3}); 129.10 (C_{p,5}); 128.50-127.25 (C_{m,4,6}); 62.00 (C₈); 61.19 (C₇)

³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): -10.85

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 334.14 [L-H]⁺

Discusión de resultados

4. Discusión de resultados

4.1. Técnicas de caracterización

En el siguiente apartado se analizan los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas tanto para los ligandos como para los derivados organometálicos de rutenio(II).

Espectrometría de masas

La espectrometría de masas convierte una pequeña porción de muestra en iones gaseosos, que son movidos por la presencia de un potente campo magnético y se separan por su relación masa/carga (m/z). La separación de estos fragmentos genera información acerca de la composición, relaciones isotópicas de los átomos presentes y de su estructura. La determinación se realiza observando los iones moleculares $[M^+]$ principalmente.

Los espectros del presente trabajo fueron obtenidos mediante la técnica electrospray [ESI]. Mediante la utilización del programa ChemDraw Professional 16.0, podremos simular tanto la masa como la composición isotópica de los posibles fragmentos y compararlos con los datos experimentales.

Espectroscopía de RMN de ^1H

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica clave de estudio para confirmar la estructura tanto de los ligandos orgánicos como de sus derivados metalados.

En este caso concreto, en primer lugar, el estudio de los espectros de RMN de ^1H permite demostrar la coordinación al metal del ligando *p*-cimeno, ya que las señales propias del *p*-cimeno, al coordinarse al rutenio, sufrirán un desplazamiento respecto a su posición en el espectro del ligando libre.

El estudio de la señal del protón imínico (H_N) es también de interés, ya que, por una parte, nos permite corroborar la formación de los ligandos **a**, **b** y **c**. En dichos espectros aparecerá una señal singlete en torno a los 8-9 ppm que se asigna al protón imínico. El desplazamiento de esta señal a campo tan bajo se debe a que dicho protón imínico se encuentra en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico.

Por otra parte, sería de esperar que, si se produjese la coordinación de los ligandos a través del grupo imino al centro metálico, se observe un desplazamiento de la señal del protón a campo alto con respecto a la posición que tiene cuando el ligando se encuentra libre¹⁸. La magnitud del desplazamiento puede variar en función del modo de coordinación del grupo imino con el átomo metálico. Si la coordinación al metal es a través del átomo de nitrógeno, a través del par electrónico sin compartir, se puede llegar a observar desplazamientos de unos 0.5-1.2 ppm. Pero si la coordinación es a través del doble enlace del grupo imino el desplazamiento será de mayor magnitud a campo más alto en torno a unos 2 ppm. En la Figura 18 se puede observar la posibilidad de coordinación de una imina.

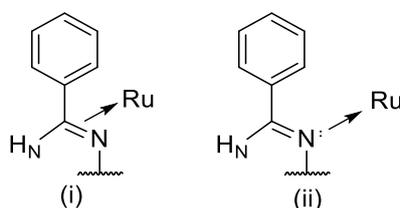


Figura 18: Ejemplo de coordinación de una imina a través del doble enlace (i) y a través del átomo de nitrógeno (ii)

¹⁸ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, L. Naya, J. J. Fernández, *New developments in the studies of the reactivity of cyclometallated palladium(II) compounds with homo- ([P,P],[As,As]) and heterobidentate ([P,N],[P,O]) ligands*, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, 692, 4197–4208

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

La técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , también puede ayudar a confirmar la preparación de los ligandos orgánicos y estudiar la estructura de los derivados metalados.

Comparando los espectros de los ligandos orgánicos libres con sus complejos metalados correspondientes, se observa la modificación de los valores de desplazamiento químico de los carbonos del ligando, así por ejemplo las señales de los carbonos del anillo fenílico del *p*-cimeno aparecerán desplazadas notablemente, al igual que ocurría en el RMN de protón, con respecto a su posición en el espectro del anillo libre.

En el caso de que se produjese la coordinación del carbono del grupo imino (C_N) también sería de esperar un acusado desplazamiento hacia campo bajo que confirmaría la unión del grupo imino al metal.

Se han realizado espectros DEPT-135 que han sido de gran ayuda para la asignación de las señales ya que, en ellos los carbonos primarios y terciarios permanecen inalterados, mientras que los secundarios se invierten y los cuaternarios desaparecen.

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

Esta técnica nos es de gran ayuda a la hora de discutir la estructura de los complejos ya que todos los ligandos utilizados contienen grupos fosfina en su estructura. El desplazamiento de la señal de ^{31}P en los espectros de RMN puede dar idea de un cambio estructural en torno al fósforo.

Cuando las fosfinas se encuentran libres, en el espectro de fósforo se puede observar una señal singlete intensa en torno a -15 ppm, mientras que cuando las fosfinas se coordinan al metal, se pueden ver señales singlete desplazadas a campo bajo en torno a los 30 o 70 ppm.

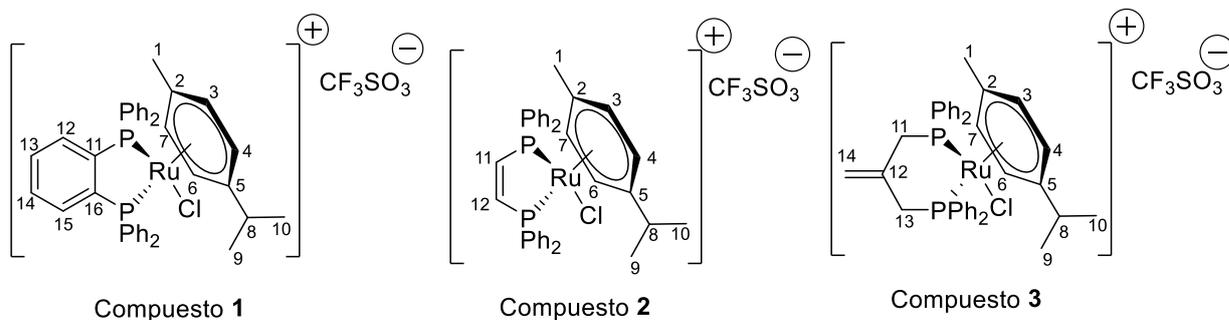
Por supuesto, no sólo el desplazamiento de las señales nos da información sobre las estructuras de los compuestos con fosfinas, sino también el número de señales es muy importante, ya que éste nos ayuda a distinguir entre los distintos posibles modos de coordinación de las difosfinas, vistos en la introducción.

Espectroscopía infrarroja

En el presente trabajo la espectroscopía infrarroja nos ha resultado de gran ayuda a la hora de confirmar la presencia de los iones triflato como contraiones, en los complejos metálicos. En el estudio de los espectros de ATR-IR de dichos complejos se observa la presencia de cuatro bandas intensas de vibración simétricas y antisimétricas de los grupos SO_3 y CF_3 del ion triflato, que actúa como contraión, entre 1270 y 1030 cm^{-1} .

4.2. Estudio de los compuestos 1, 2 y 3

Los compuestos organometálicos **1**, **2** y **3** han sido preparados por reacción de las difosfinas comerciales con la sal dímero de rutenio como se ha explicado en el procedimiento experimental. En esta sección se estudiarán los espectros obtenidos experimentalmente de los productos sintetizados.



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

Se ha realizado un espectro de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ a las difosfinas comerciales utilizadas. En los espectros se observa una señal singlete situada entre -20 y -15 ppm. A pesar de haber dos átomos de fósforo, tal y como esperábamos, sólo se ve una señal debido a que las difosfinas son simétricas y por lo tanto los dos átomos de fósforo son equivalentes.

Al comparar los espectros de las difosfinas libres con los de los compuestos después de coordinar al rutenio (II), se puede observar un desplazamiento de la señal de fósforo a campo más bajo, tal y como vemos en la tabla 1, este desplazamiento de las señales evidencia que ha ocurrido la coordinación del compuesto y, que, al haber solo una señal, el compuesto es simétrico.

Fosfina	Libre (δ ,ppm)	Coordinada (δ ,ppm)
dppbe	-13.29	66.00
cis-dppe	-22.63	75.47
vdppm	-16.58	29.05

Tabla 1: Desplazamientos químicos de difosfinas

En la Figura 19 se puede ver el espectro de la difosfina cis-dppe libre y en la Figura 20 se puede observar el espectro del compuesto **2**, en donde la difosfina está coordinada al metal.

El espectro de fósforo sirve de gran ayuda ya que es muy sencillo de interpretar y nos informa de un cambio estructural alrededor del fósforo al tener lugar la coordinación.

Se puede observar que el desplazamiento de las señales en cada compuesto no es en la misma magnitud. Esto es debido a que el anillo quelato formado entre metal y ligando es distinto para cada compuesto, siendo en el compuesto **1** un anillo de 5 miembros junto a un sistema aromático, en el compuesto **2** se trata de un anillo de 5 miembros con una insaturación y en el compuesto **3** se trata de un anillo de 6 miembros saturado. La deslocalización de electrones π en el anillo quelato parece desplazar la señal de fósforo a campo bajo.¹⁹

¹⁹ P.E. Garrou, Δ_R ring contributions to ^{31}P NMR parameters of transition-metal-phosphorus chelate complexes, Chemical Reviews, **1981**, 81, 3, 229-266

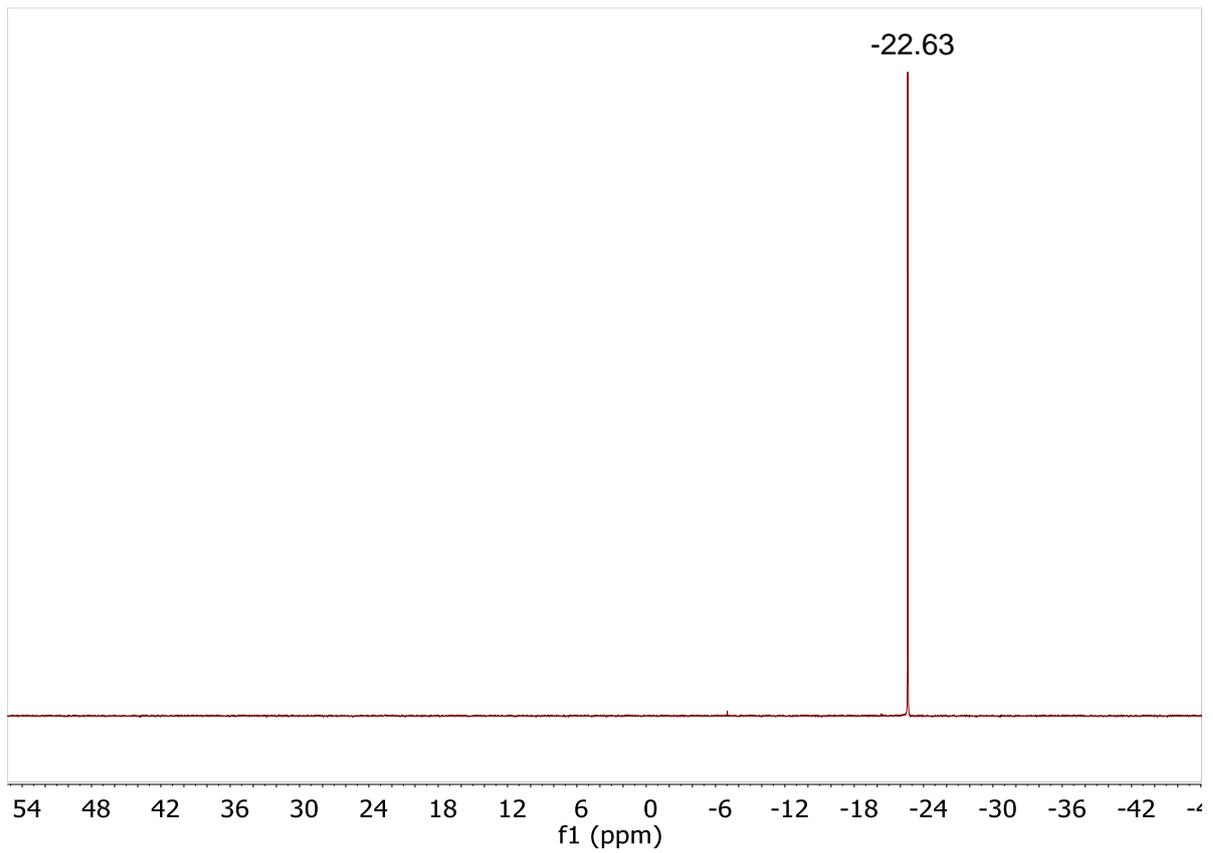


Figura 19: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, realizado en CDCl_3 , de *cis*-dppe comercial

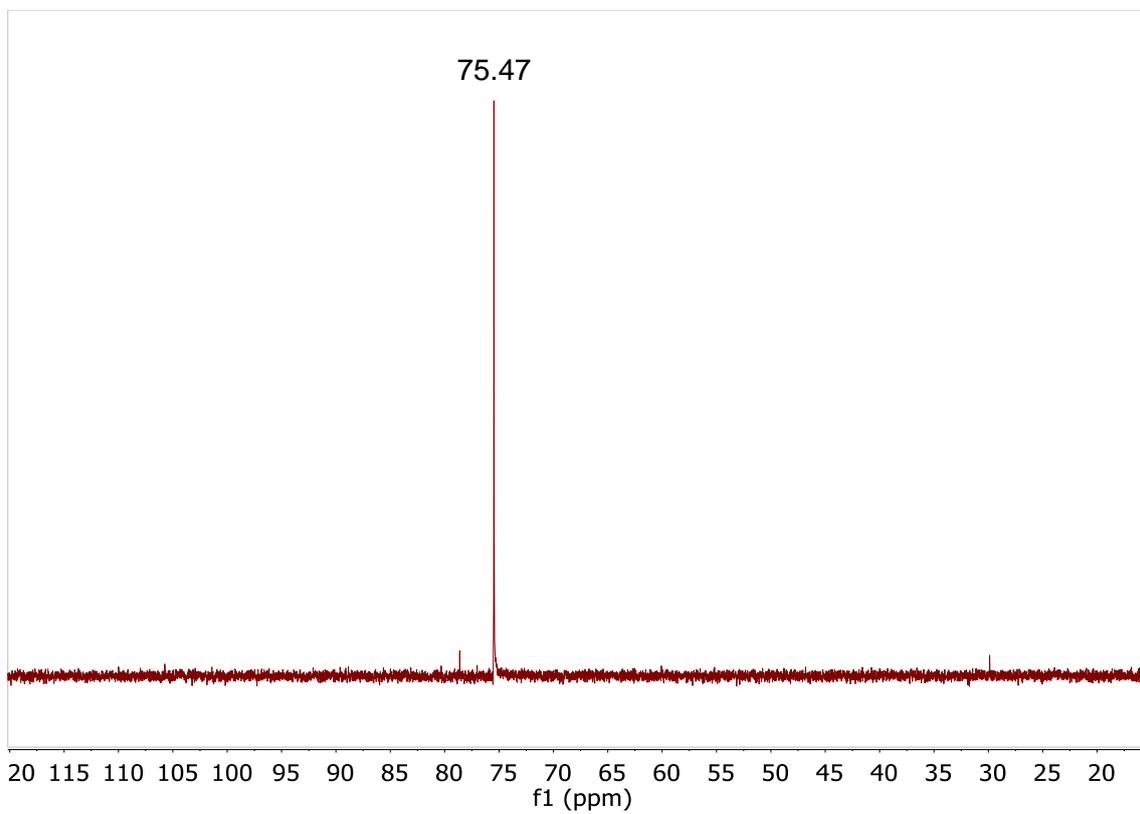


Figura 20: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, realizado en CDCl_3 , de compuesto 2

1.1.1. Espectrometría de masas

Se han realizado espectros de masas ESI positivo a los tres compuestos sintetizados. En los espectros se pueden identificar las señales correspondientes al ion molecular centrado a m/z 717.12 (compuesto **1**), 667.10 (compuesto **2**) y 695.13 (compuesto **3**). Todas las señales citadas corresponden con la masa del fragmento $[M]^+$ tras la pérdida del contraión, lo que nos ayuda a confirmar la presencia del ligando cloruro en la esfera de coordinación del metal.

A modo de ejemplo, En la Figura 21 se puede ver el espectro de masas del compuesto **1**.

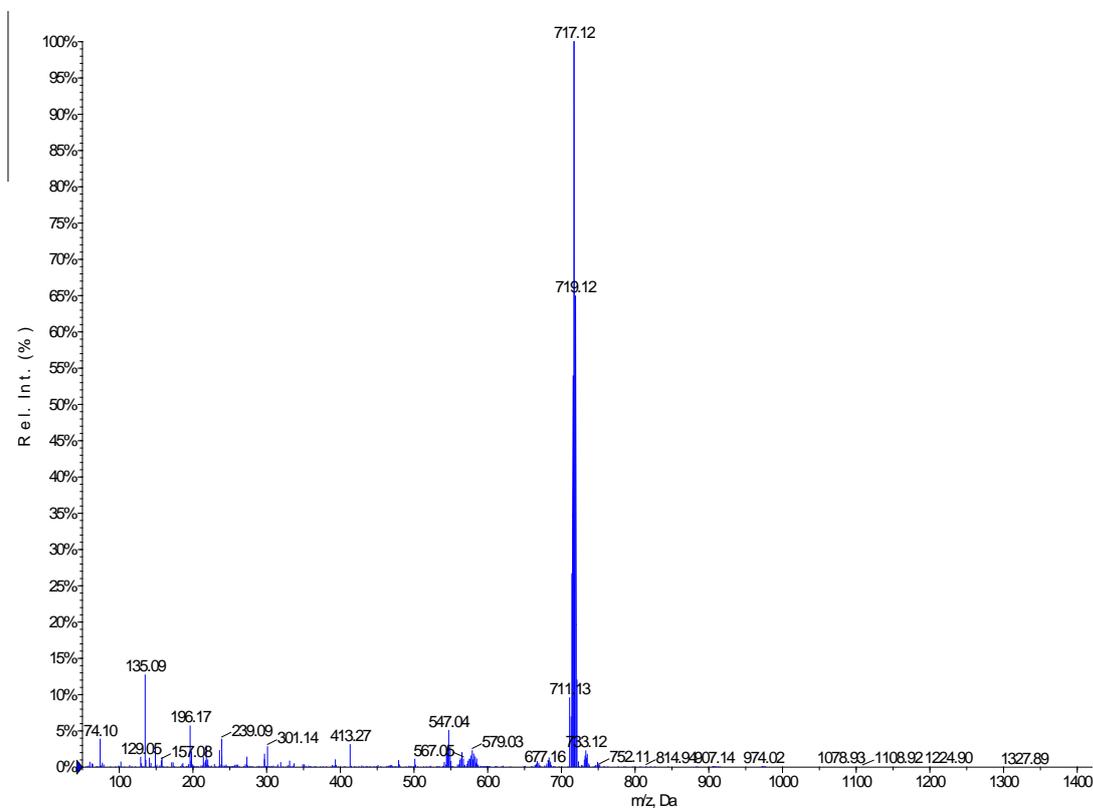


Figura 21: Masas ESI del compuesto 1

En todos los casos el patrón isotópico es el esperado y coincide, tal y como vemos en la Figura 22 con los datos obtenidos con el programa ChemDraw.

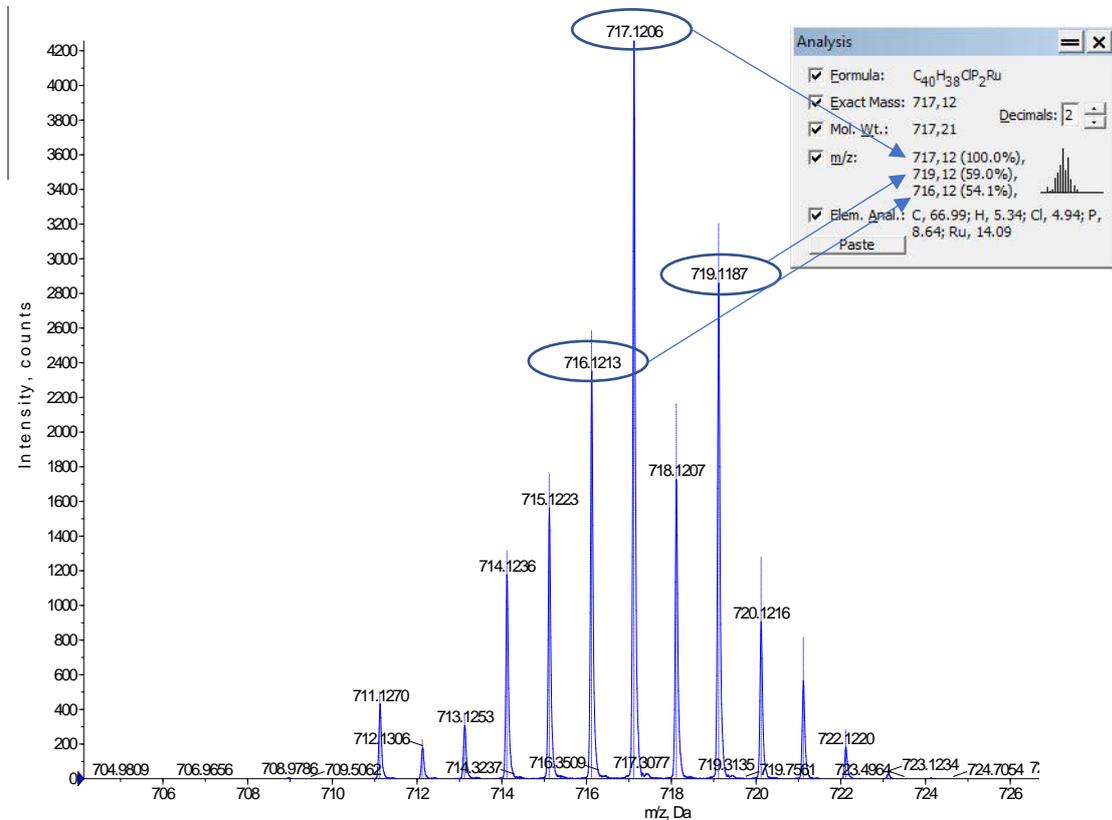


Figura 22: Masas alta resolución del compuesto 1

4.2.2. Espectroscopía de RMN de ^1H

En todos los espectros de resonancia magnética de protón de los complejos, se pueden ver las señales del *para*-cimeno bien diferenciadas y se observan las esperadas diferencias cuando se comparan con las señales que aparecen en el espectro del *para*-cimeno libre.

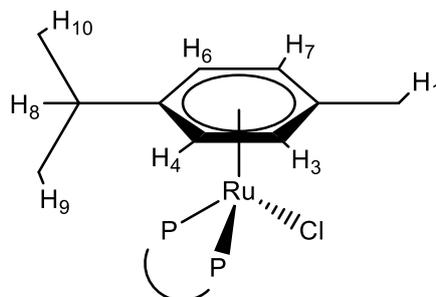


Figura 23: Estructura del *para*-cimeno coordinado al metal

En el espectro del *para*-cimeno libre se observan cuatro juegos de señales, tal y como podemos ver en el espectro de la Figura 24:

- En torno a 7 ppm aparece un multiplete correspondiente a los protones H₃, H₄, H₆ y H₇.
- A 2.9 ppm se observa una señal multiplete correspondiente al protón H₈.
- A 2.2 ppm se puede ver la señal singlete correspondiente al metilo.
- A 1.1 ppm se observa un doblete que se asigna protones H₉ y H₁₀ de los dos metilos del grupo isopropilo.

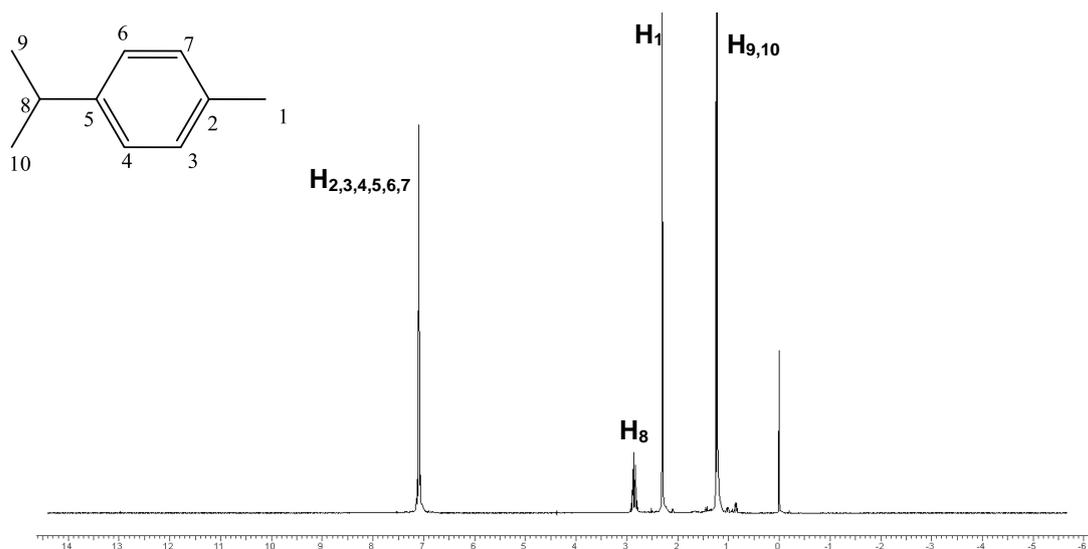


Figura 24: Espectro de RMN ^1H del *p*-cimeno libre en CDCl_3 , de la casa comercial Sigma Aldrich

En los espectros de los compuestos **1**, **2** y **3**, en los que el *para*-cimeno está coordinado al rutenio se siguen viendo cuatro grupos de señales. Analizaremos a modo de ejemplo las señales correspondientes al *p*-cimeno en el espectro de protón del compuesto **2**. Tal y como vemos en la Figura 25 aparecen:

- Dos dobletes a 6.16 y 5.90 ppm, con constantes de acoplamiento de 6.10 y 5.92 Hz respectivamente, que integran cada uno por dos protones y se asigna a los protones H_3/H_7 y H_4/H_6 equivalentes dos a dos.
- A 2.10 ppm aparece un multiplete que integra por un protón, correspondiente con el H_8
- A 0.97 ppm se puede observar la señal singlete que integra por tres protones que corresponde con H_1 .
- A 0.83 ppm con una constante de acoplamiento de 6.97 Hz, aparece el doblete que integra por seis protones y que se asigna a los 6 protones de los dos metilos del isopropilo.

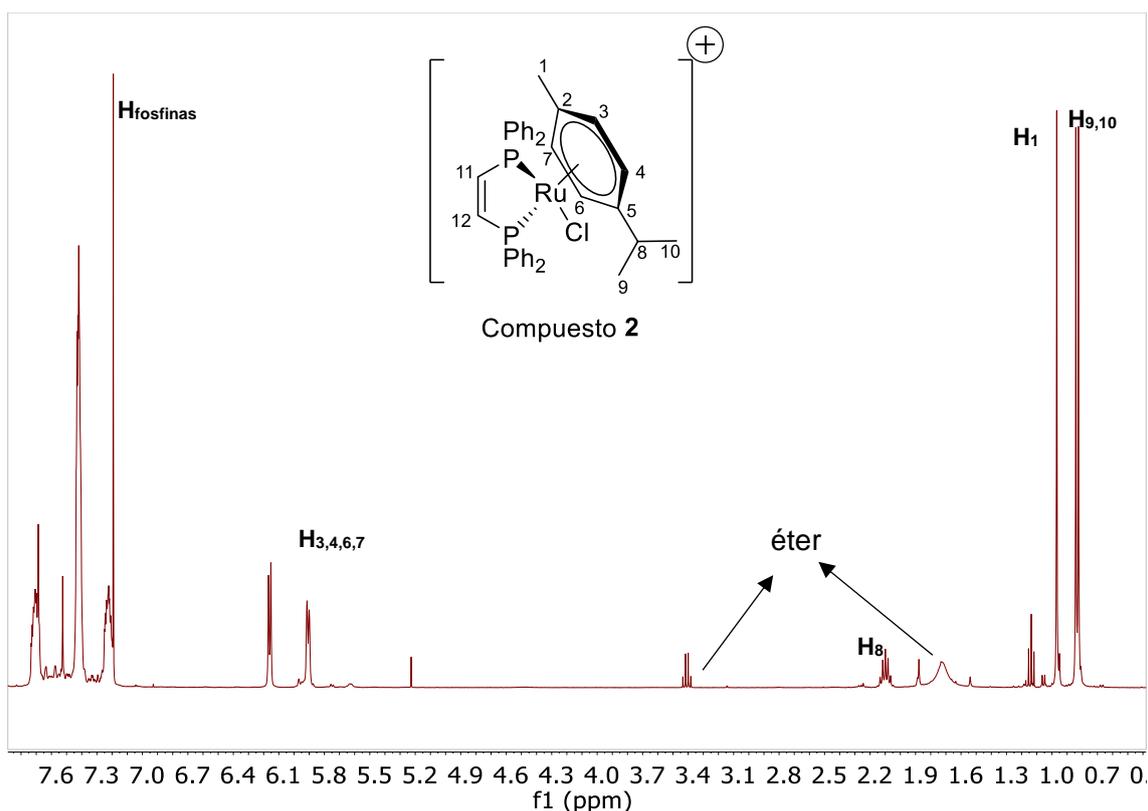


Figura 25: RMN ^1H , realizado en CDCl_3 , del compuesto **2**

Al comparar las señales del *para*-cimeno coordinado con las del *para*-cimeno libre se puede observar que las señales se han desplazado hacia campo alto debido a la formación del enlace Ru-areno.

Además de las señales del *p*-cimeno, en los espectros de todos los compuestos aparecen también en la zona entre 6.90 y 7.80 ppm un grupo de señales aromáticas correspondientes a los anillos fenílicos de las difosfinas coordinadas.

Nos quedan por tanto sin asignar las señales correspondientes a los protones de la cadena carbonada entre los dos átomos de fósforo.

Tanto en el espectro del compuesto **2**, las señales de los H₁₁ y H₁₂, como en el espectro del compuesto **1**, las señales correspondientes a los protones H₁₂, H₁₃, H₁₄ y H₁₅, aparecen solapadas con las de los anillos fenílicos de las fosfinas, por lo que resulta muy difícil identificarlos.

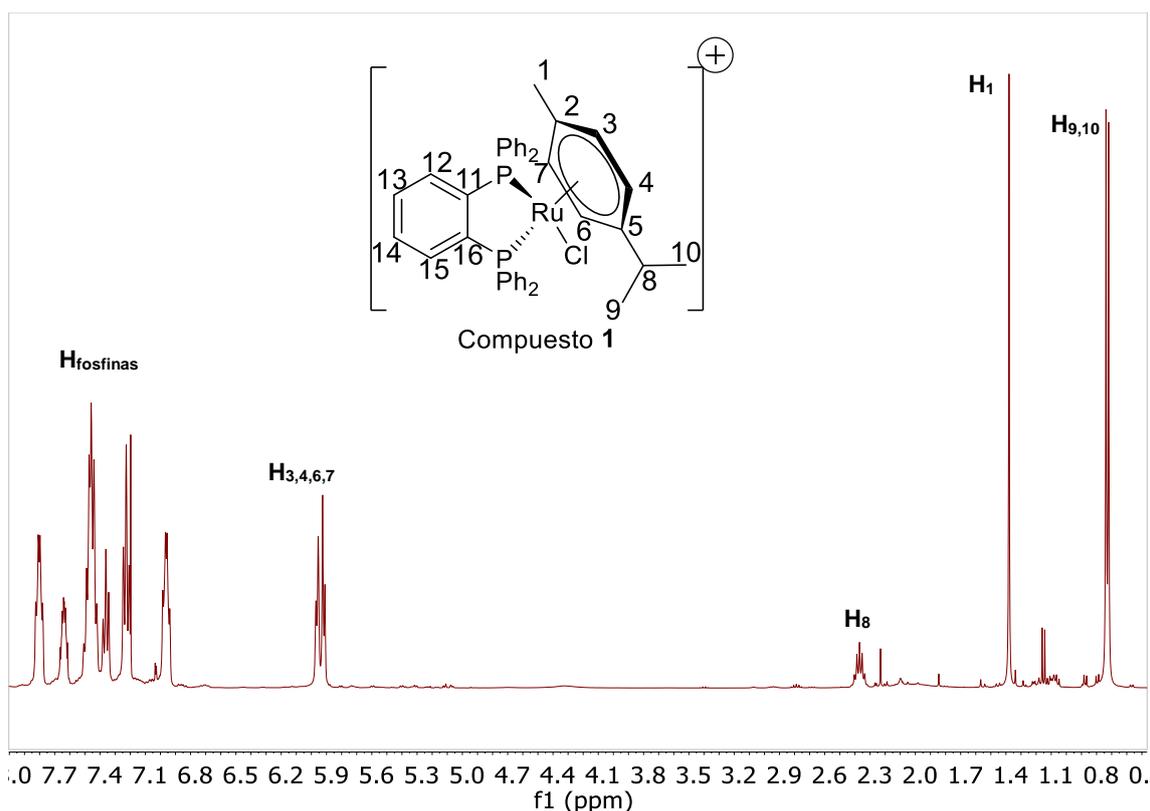


Figura 26: RMN ^1H , realizado en CDCl_3 , del compuesto 1

Es importante señalar que, tal y como se puede apreciar en el espectro de RMN de protón (ver Figura 27), el compuesto **3** no ha podido ser purificado convenientemente, ni mediante recristalización ni mediante cromatografía de columna que causaba su descomposición. Por esta razón hemos podido asignar la señal de H_{14} , que aparece a 4.5 ppm, pero no las señales correspondientes a los protones H_{11} y H_{13} que previsiblemente aparecen a campo alto, como multipletes solapados con señales de impurezas.

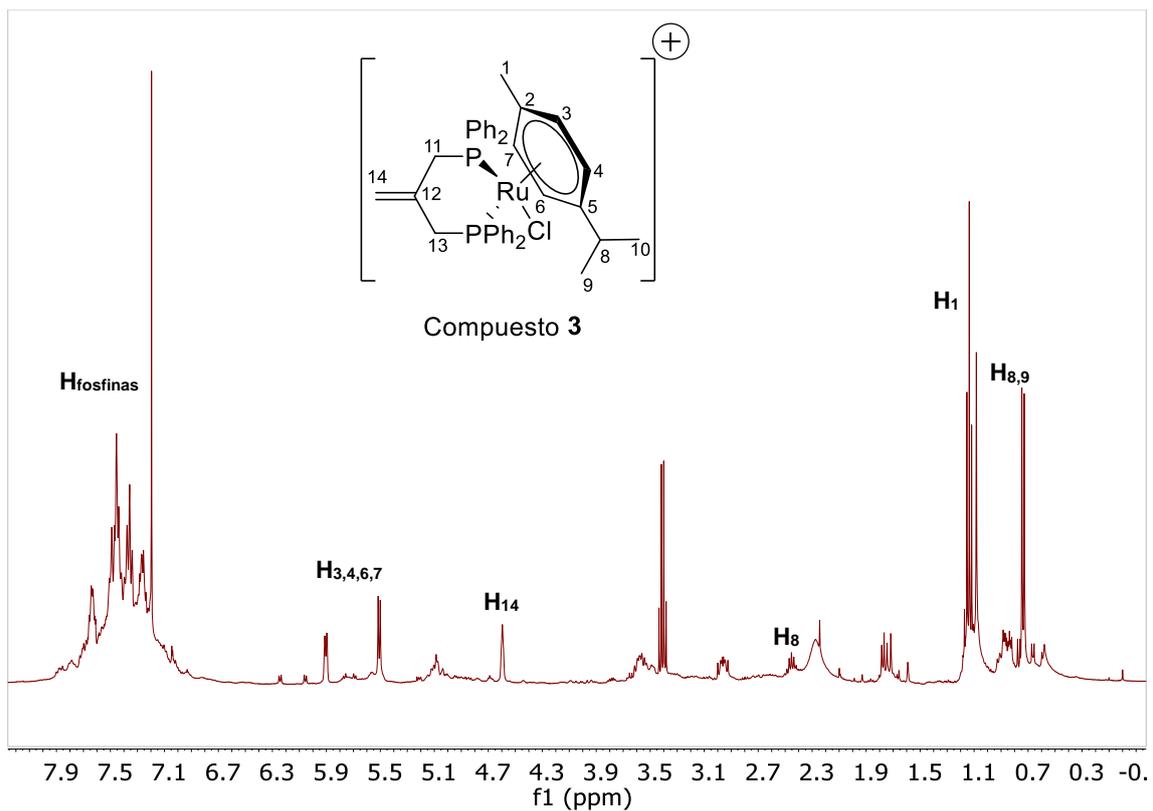


Figura 27: RMN ^1H , realizado en CDCl_3 , del compuesto 3

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

Los espectros de RMN de ^{13}C de estos compuestos son muy similares, a modo de ejemplo, analizaremos en detalle uno de ellos. En concreto el del compuesto **1** que podemos ver en la siguiente figura:

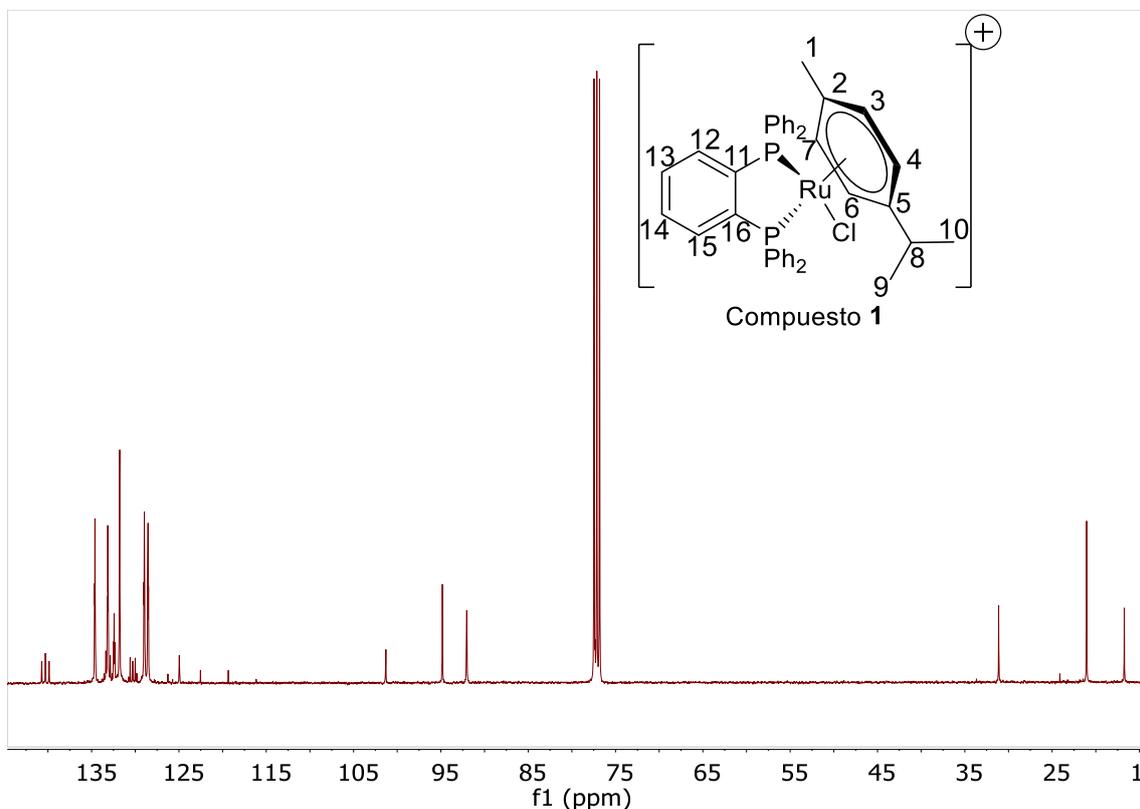


Figura 28: Espectro RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, realizado en CDCl_3 , del compuesto **1**

En primer lugar, esta técnica nos ayuda a confirmar que el ligando *p*-cimeno está coordinado al rutenio, ya que aparecen siete señales correspondientes a los carbonos del dicho grupo.

A 16.74 ppm se observa una señal que corresponde al C_1 y a 21.05 ppm la que correspondería a los dos metilos del iso-propilo, C_9 y C_{10} . A 31.12 ppm se asigna la señal del carbono restante del iso-propilo, C_8 .

A campo bajo se encuentran los carbonos sp^2 del anillo, en concreto aparecen cuatro señales singlete, dos a 92.02 y 92.08 ppm que corresponden a los carbonos C_3/C_7 y C_4/C_6 , que son equivalentes dos a dos, y otras dos a 101.30 y 124.96 ppm que corresponden a los carbonos cuaternarios C_2 y C_5 , ya que desaparecen en el espectro DEPT-135.

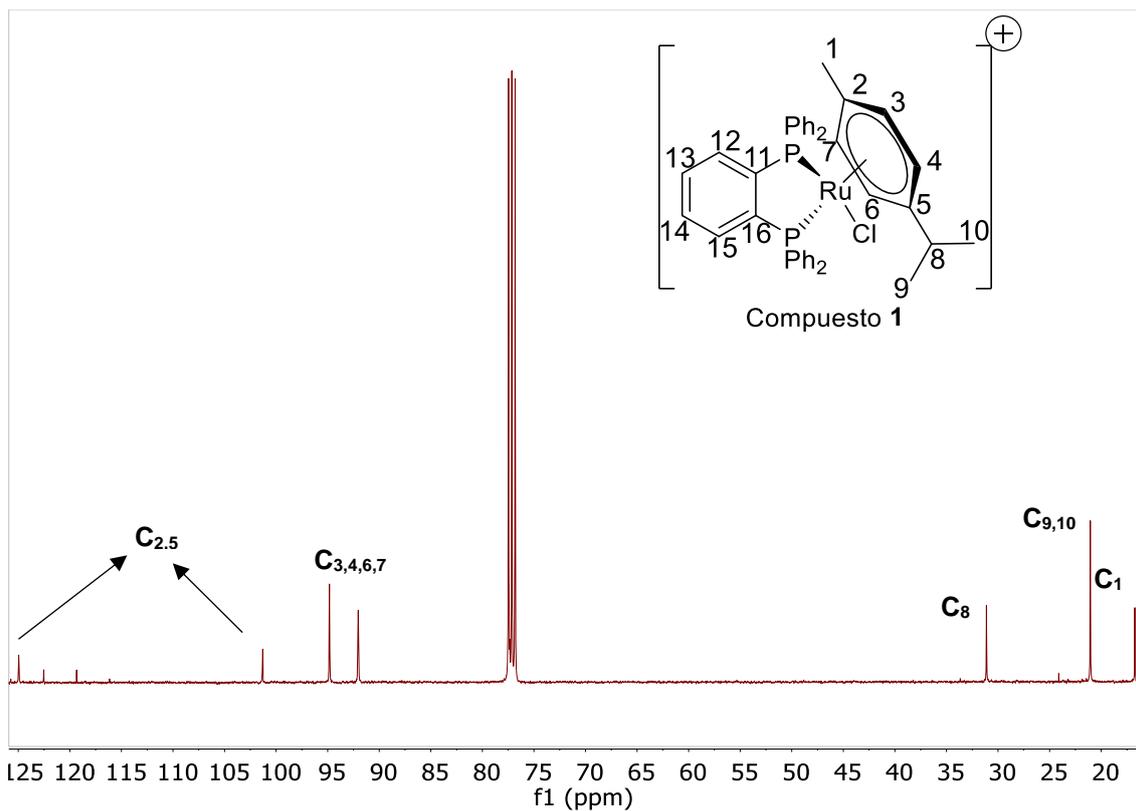


Figura 29: Ampliación del espectro RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, realizado en CDCl_3 , del compuesto 1

A campo un poco más bajo aparecen las señales de los carbonos de los anillos fenílicos de los fósforos. En la Figura 30 se puede ver como los átomos de fósforo son equivalentes dos a dos, por lo que las señales correspondientes a dichos carbonos van a aparecer duplicadas.

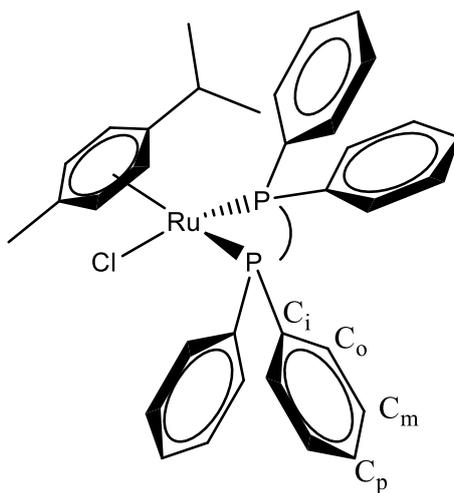


Figura 30: Estructura de las difosfinas coordinadas al metal

De manera general dichas señales tienen un patrón característico y aparecen acopladas con el fósforo con constantes de acoplamiento cada vez menores a medida que los carbonos están más alejados del átomo de fósforo. Suele aparecer un par de tripletes aparentes para los carbonos *meta* (C_m), otro par de tripletes aparentes para los carbonos *orto* (C_o) y para los carbonos *para* (C_p) se ven un par de singletes, la distancia de 4 enlaces con el fósforo hace que no se aprecie el acoplamiento. Los carbonos ipso suelen dar un par de tripletes poco intensos, con una constante de acoplamiento elevada, que muchas veces se llegan a solapar con alguna de las señales mencionadas anteriormente.

En la Figura 31 podemos observar una ampliación de la zona del espectro del compuesto **1** en la que aparecen las señales correspondientes a dichos átomos de carbono. A 128.48 y 128.96 ppm aparecen dos tripletes aparentes que corresponden a los carbonos *meta* (C_m). A 130.30 ppm se observa un triplete aparente de baja intensidad y se puede llegar a intuir que hay otro triplete igual debajo de la señal a 133.15 ppm que desaparecen en el DEPT-135 y corresponden a los carbonos *ipso* (C_i) de las fosfinas, que son carbonos cuaternarios. Las señales correspondientes a los carbonos *orto* (C_o) aparecen como dos tripletes aparentes a 134.60 y 133.10 ppm y el singlete intenso a 131.80 ppm corresponde a los carbonos *para* (C_p), que resultan ser equivalentes.

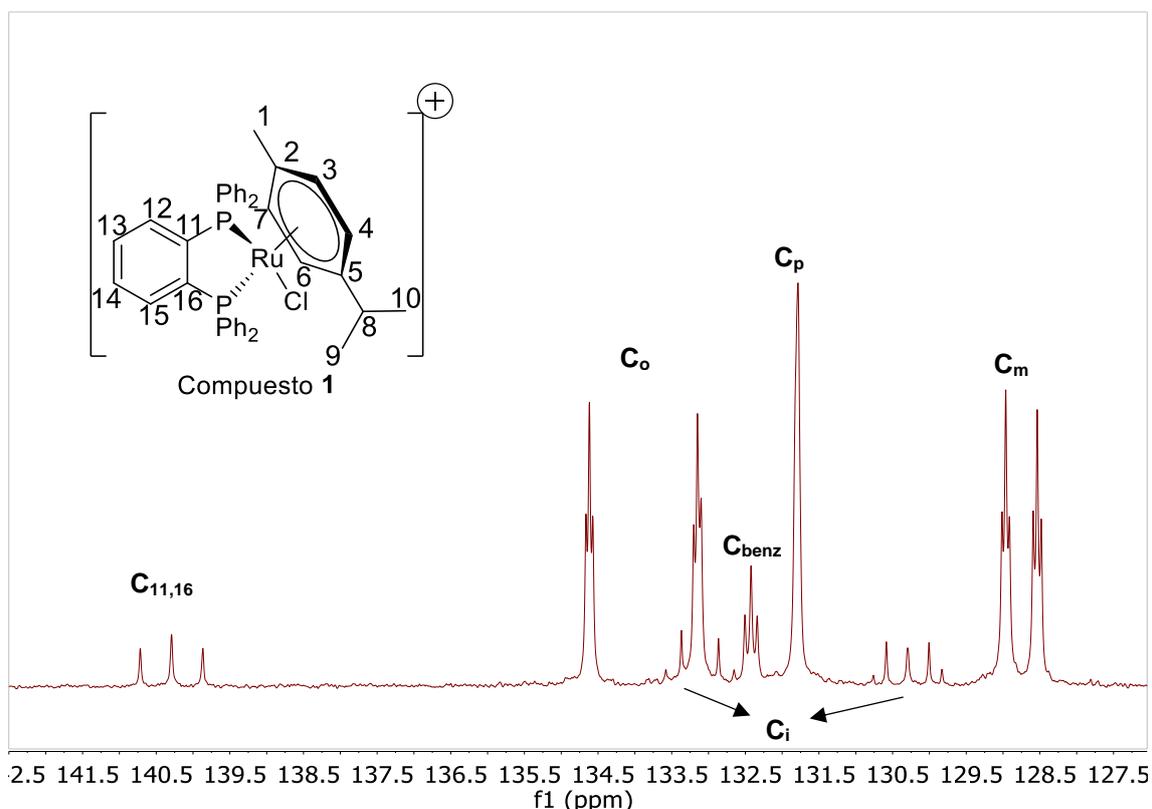


Figura 31: Ampliación espectro RMN ¹³C-¹H}, realizado en CDCl₃, del compuesto **1**

Por último, aparece un triplete con una constante de acoplamiento muy elevada, a 140.20 ppm que se pueden asignar a los C_{11} y C_{16} que son equivalentes y están directamente unidos al átomo de fósforo. Dicha señal, por supuesto, al tratarse de carbonos cuaternarios, también desaparece en el DEPT. A 132.45 ppm aparece otro triplete que se asigna a los C_{12} y C_{15} que también son equivalentes.

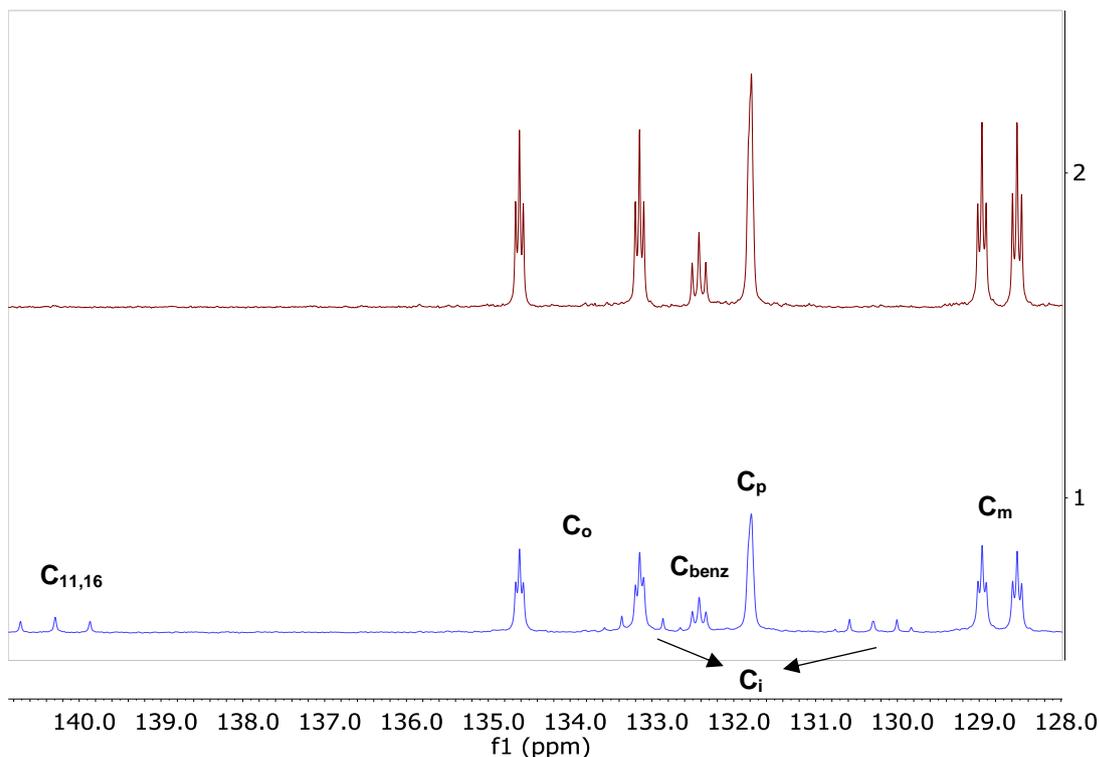


Figura 32: Superposición de los espectros DEPT-135 (arriba) y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (abajo) del compuesto **1**

En los espectros de los compuestos **2** y **3**, aparecen los mismos patrones de señales tanto para el *para*-cimeno como para los anillos fenílicos de las difosfinas. Las diferencias nos las encontramos en las señales que se corresponden a las cadenas carbonadas entre los átomos de fósforo.

En el caso del compuesto **2** aparece tan sólo una señal triplete aparente a 145 ppm, que se asigna a los carbonos C_{11} y C_{12} . En este caso, dicha señal no desaparece en el DEPT, a diferencia de lo que ocurría con los carbonos directamente unidos a los átomos de fósforo C_{11} y C_{16} del compuesto **1**, ya que C_{11} y C_{12} son carbonos terciarios.

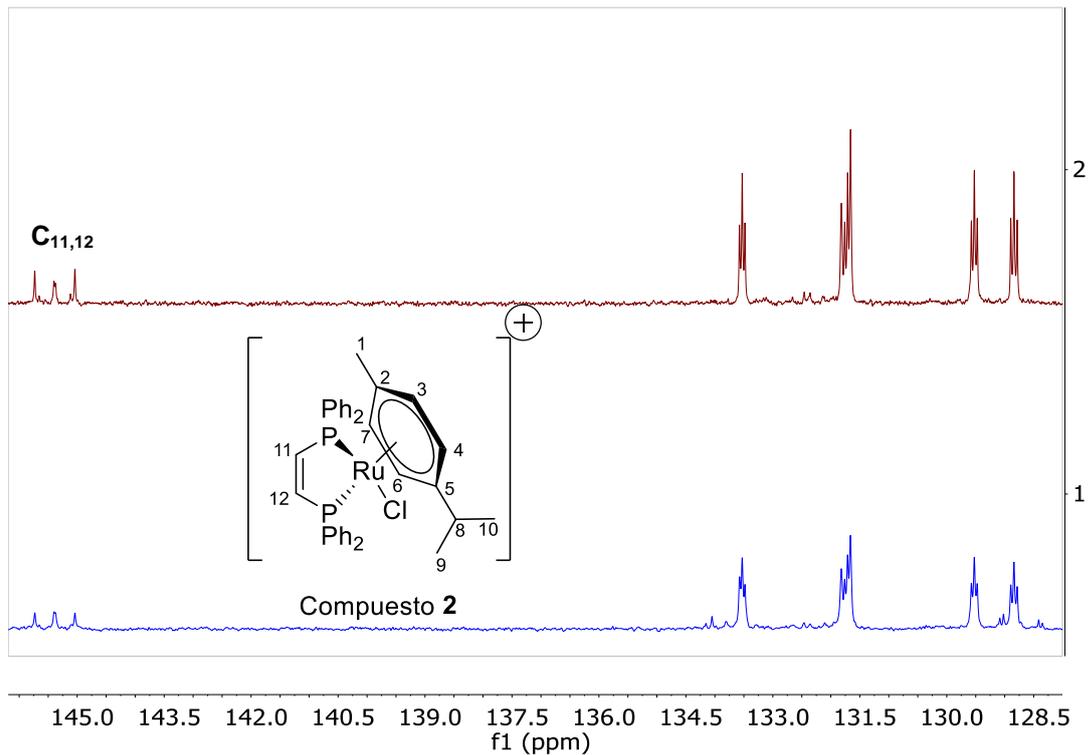


Figura 33: Comparativa del espectro DEPT-135(arriba) y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (abajo) del compuesto 2

Como hemos comentado a la hora de discutir los RMN de protón, el compuesto **3** no ha podido ser purificado satisfactoriamente, por eso algunas de las asignaciones que se hacen a continuación son tentativas.

Aparece una señal a 98.63 ppm, puede corresponder al carbono de la posición 12 y desaparece en el DEPT, ya que se trata de un carbono cuaternario. A 36.33 ppm se puede ver la señal que corresponde con los carbonos C_{11} y C_{13} que son equivalentes. Se trata de un triplete que se invierte en el DEPT por tratarse de dos carbonos secundarios.

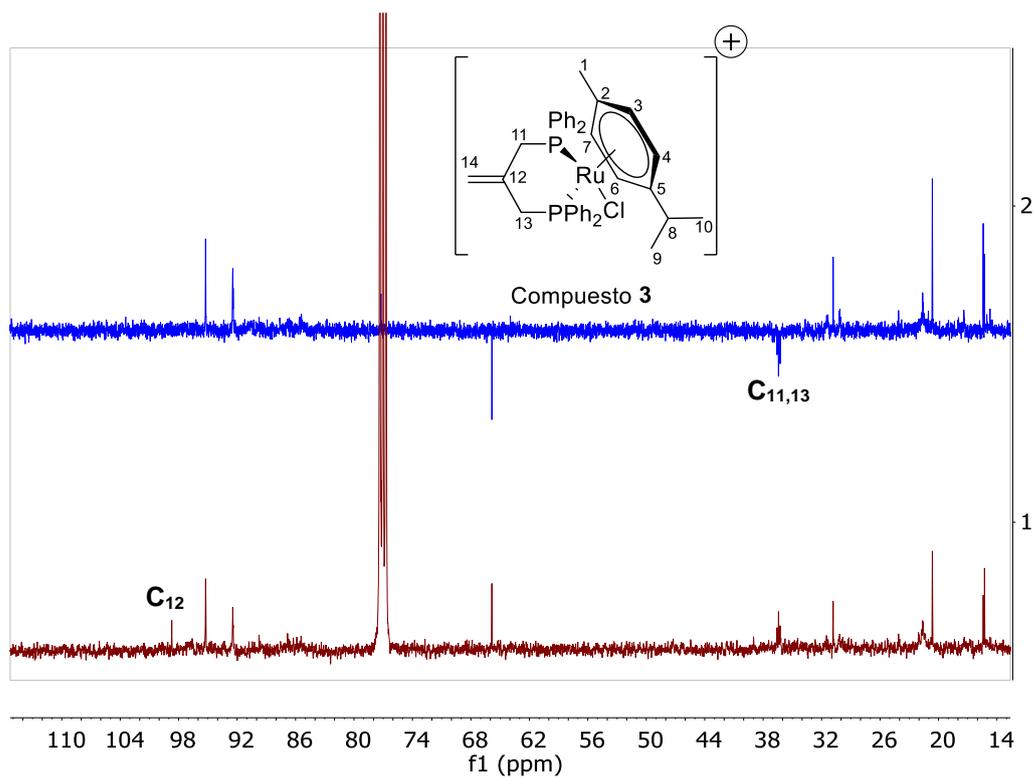


Figura 34: Comparativa del espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (abajo) y DEPT-135 (arriba) del compuesto **3**

1.1.2. Espectroscopía de IR

Se han realizado dos espectros de infrarrojo a los complejos **2** y **3**. En los dos espectros se puede confirmar la presencia del ion triflato (CF_3SO_3) como contraión puesto que se pueden observar sus cuatro bandas características. En la Figura 35 se puede observar el espectro ATR-IR del compuesto **2** en el cual se observa:

- 1258.55 cm^{-1} , corresponde a una banda de vibración asimétrica en el enlace azufre-oxígeno del grupo SO_3
- 1223.25 cm^{-1} , corresponde a una banda de vibración simétrica en el enlace carbono-flúor del grupo CF_3
- 1150.70 cm^{-1} , corresponde a una banda de vibración asimétrica en el enlace carbono-flúor del grupo CF_3
- 1029.27 cm^{-1} , corresponde a una banda de vibración simétrica en el enlace azufre-oxígeno del grupo SO_3

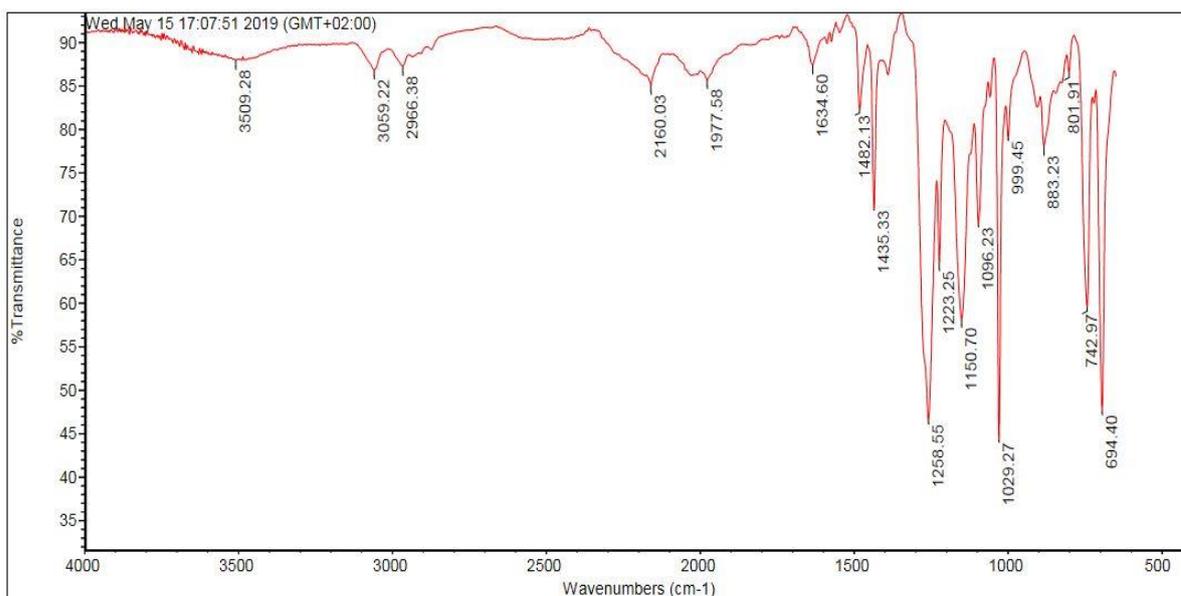
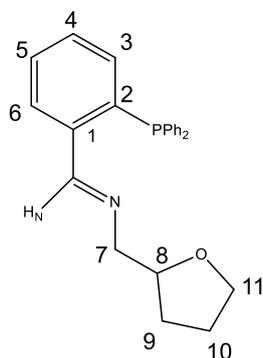
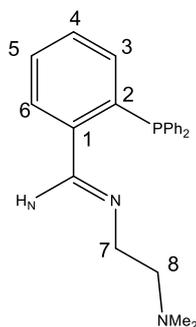
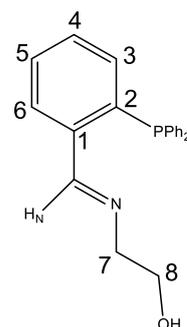


Figura 35: Espectro IR del compuesto **2**

En definitiva, el estudio del espectro de infrarrojo nos indica la presencia del ion triflato actuando como contraión en nuestro producto.²⁰

²⁰ Hai-Chou, C., Teng-Hui, W., & Burba, C. M., *Probing Structures of Interfacial 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid on Nano-Aluminum Oxide Surfaces Using High-Pressure Infrared Spectroscopy*, Applied Sciences, **2017**, 7(8), 855

1.2. Estudio de los ligandos **a**, **b** y **c**ligando **a**ligando **b**ligando **c**

Los ligandos iminofosfina **a**, **b** y **c** se han sintetizado por reacción de 2-difenilfosfino-benzaldehído y las correspondientes aminas (véase la sección de procedimiento experimental). Los tres ligandos sintetizados han resultado ser aceites que no se han podido recristalizar mediante la adición de disolventes con distintas polaridades. En la presente sección se estudiarán los espectros obtenidos experimentalmente.

1.2.1. Espectroscopía e RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

En los espectros de RMN de ^{31}P es de esperar la aparición de una única señal singlete a campo alto, a valores de ppm negativos, tal y como observamos en el caso de las difosfinas libres. A modo de ejemplo, en la Figura 36 se puede ver el espectro de RMN de fósforo del ligando **a**; vemos como efectivamente aparece una señal -13.80 ppm correspondiente al ligando. Sin embargo esta no es la única señal, a 31.34 ppm aparece otra señal, aunque mucho menos intensa, que indica que hay una cantidad minoritaria del ligando con el grupo fosfina oxidado.

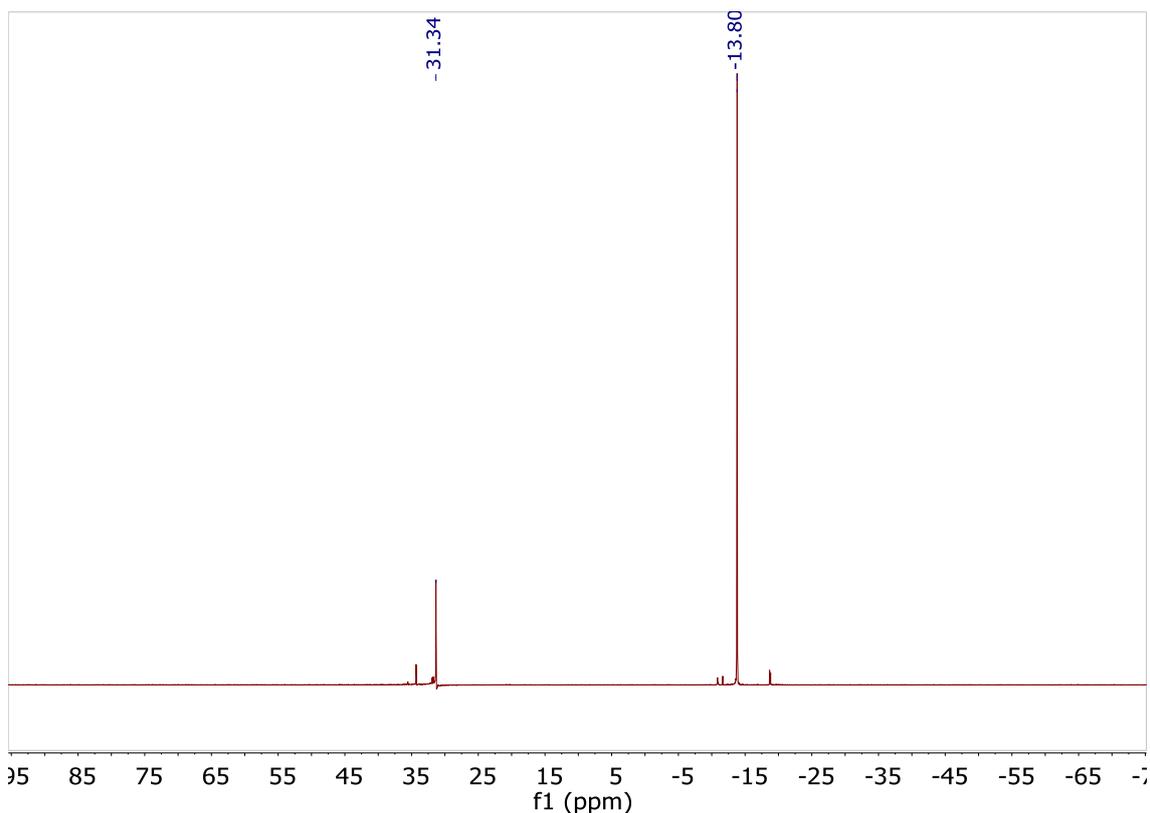


Figura 36: Espectro RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ligando **a**, realizado en CDCl_3

Intentando averiguar en qué momento se producía la oxidación del átomo de fósforo realizamos un RMN al aldehído de partida, observando que ya este se encontraba parcialmente oxidado, ya que además de la señal mayoritaria a -11.07 ppm correspondiente al aldehído aparece una señal minoritaria a 31.84 ppm.

Se comprobó que todas las muestras del aldehído, incluso las procedentes de envases abiertos expofeso contenían aldehído oxidado. Finalmente, se escogió la muestra más pura que contenía en torno a un 10% de la impureza.

Es preciso indicar que se intentó purificar las imnias **a-c** mediante cromatografía de columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria. Sin embargo, los intentos resultaron infructuosos ya que se producía la descomposición de las iminas.

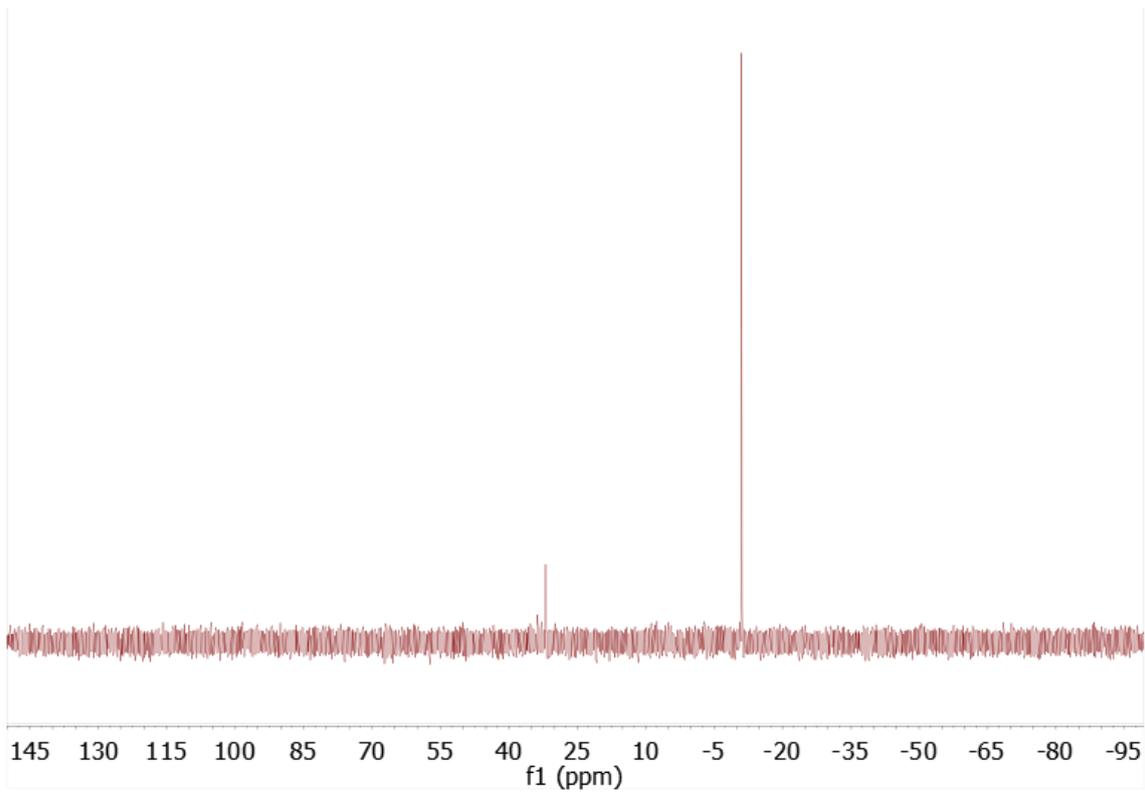


Figura 37: Espectro RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de 2-difenilfosfino-benzaldehído comercial, realizado en CDCl_3

1.2.2. Espectrometría de masas

Se le han realizado los espectros de masas ESI positivo a los tres ligandos y estos permiten corroborar la formación de los ligandos, ya que en todos ellos aparece una señal que corresponde con el pico del ion molecular protonado. Así, a modo de ejemplo, en la Figura 38 aparece el espectro del ligando **a**, en el que se puede ver un pico a m/z 374.17 que corresponde con la masa exacta del fragmento $[L-H]^+$. En el caso del ligando **b**, el fragmento $[L-H]^+$ se puede ver a 361.18 y en el ligando **c** a 334.14.

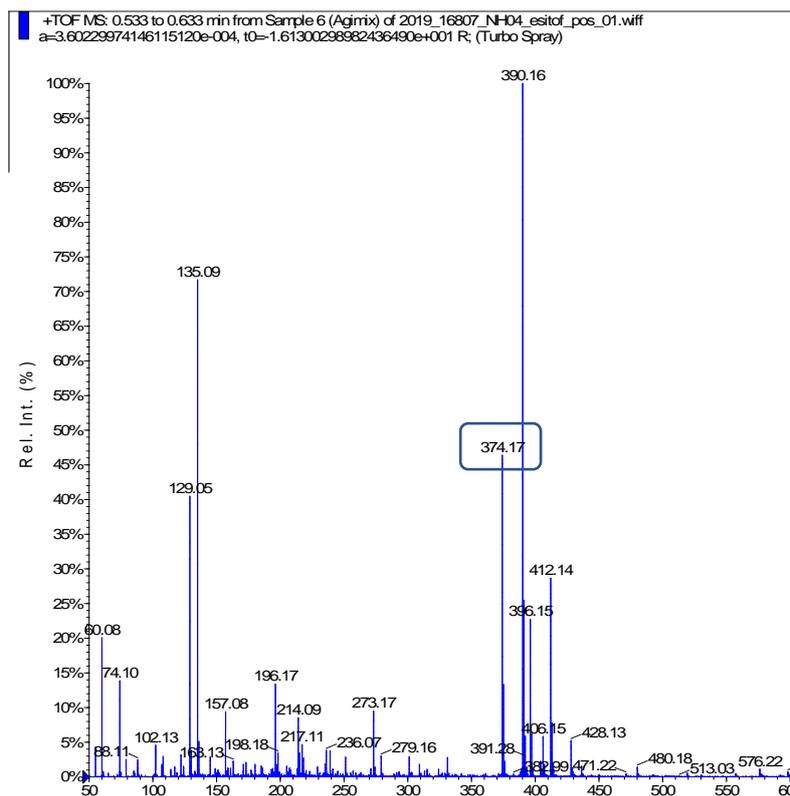


Figura 38: Espectro de masas ESI del ligando **a**

Como en el caso de los complejos, se han realizado espectros de masas ESI positivo de alta resolución en los cuales se puede ver el patrón isotópico de la molécula. Para el ligando **a** se puede ver en la Figura 39, el espectro de alta resolución junto con la simulación hecha por el programa ChemDraw, de su patrón isotópico. Hay que tener en cuenta que la predicción del programa no tiene en cuenta que la molécula está protonada y por tanto hay que sumarle una unidad de masa atómica.

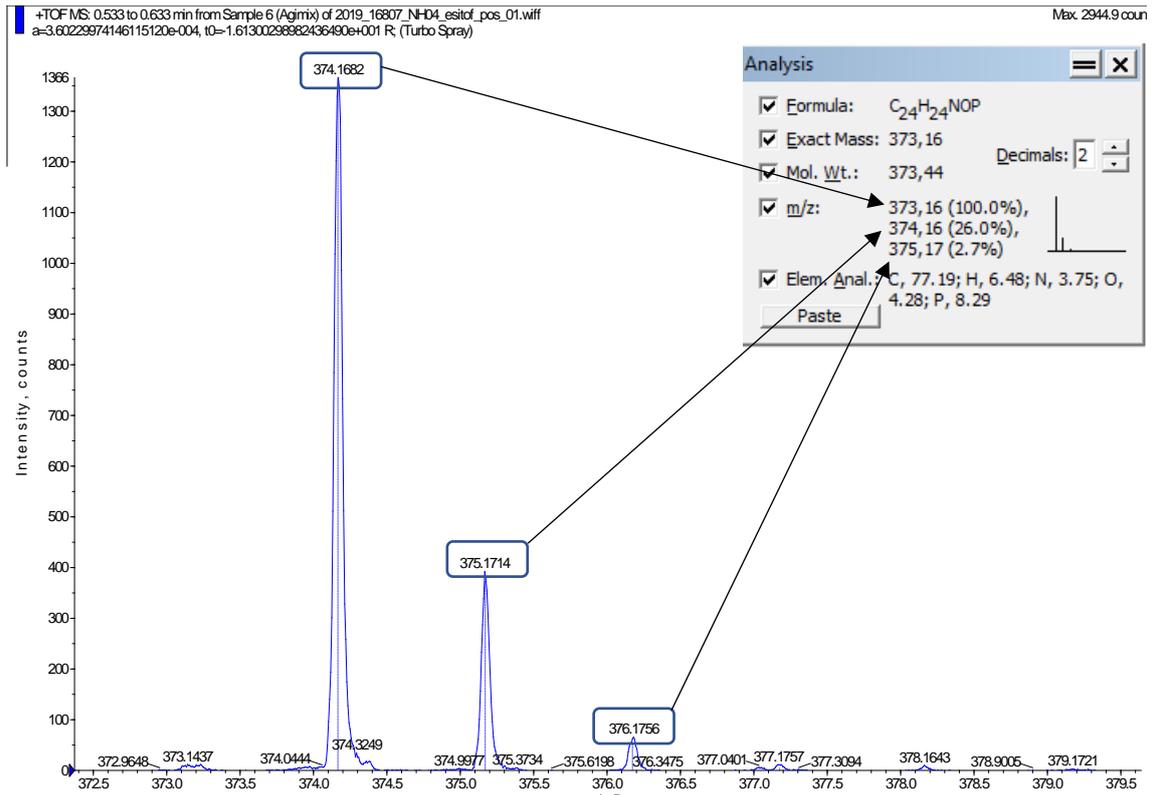


Figura 39: Espectro de masas ESI de alta resolución del ligando **a**

Los espectros de masas de los ligandos confirman las masas exactas de las moléculas sintetizadas y que corresponden a lo esperado.

1.2.3. Espectroscopía de RMN ^1H

Se ha realizado espectros de resonancia magnética de protón a los tres ligandos. En la Figura 40 se puede ver el espectro completo del ligando **a**. Para su caracterización podemos distinguir entre dos partes del espectro bien diferenciadas, por encima de 6 ppm se sitúan los protones aromáticos y el protón imínico. Por debajo de 4 ppm tenemos los protones correspondientes a la parte de la molécula formada por carbonos saturados.

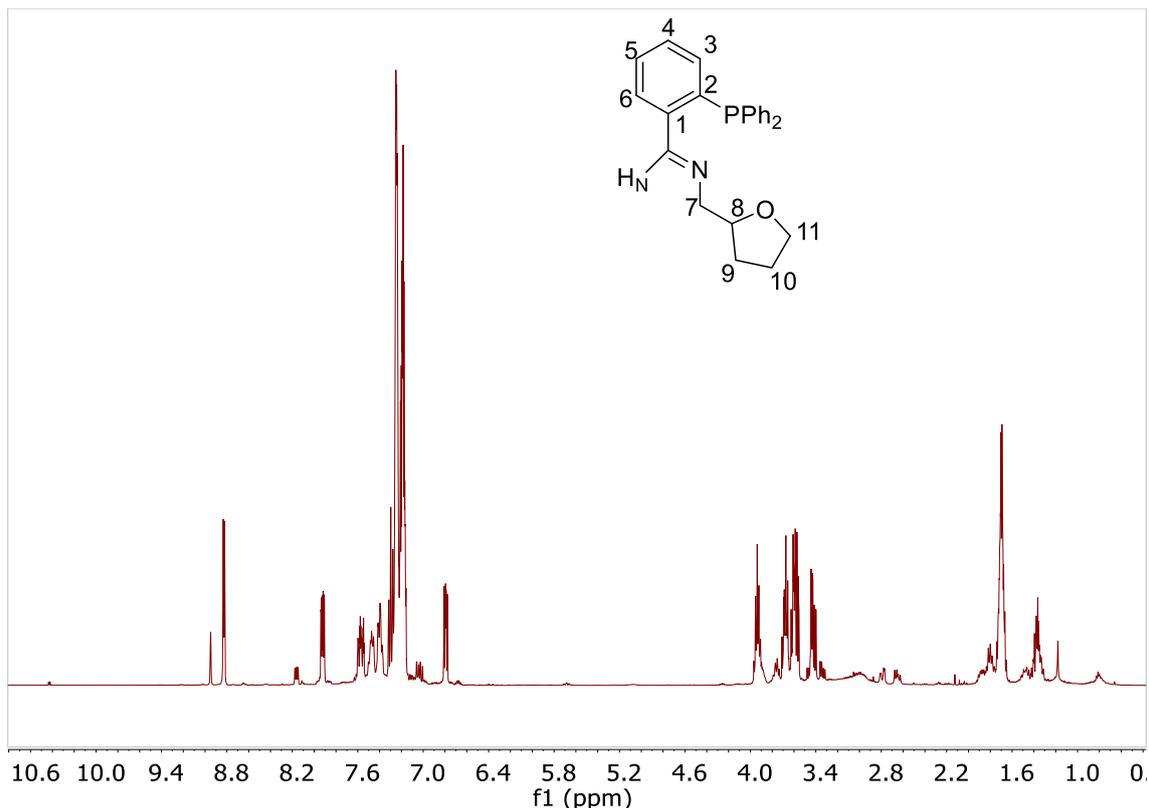


Figura 40: Espectro RMN ^1H del ligando **a**, realizado en CDCl_3

En la Figura 41 se puede ver una ampliación del espectro en la zona a campo bajo. Se pueden distinguir las siguientes señales:

- A 8.82 ppm se puede ver la señal que corresponde al protón imínico, lo que confirma la formación de la imina. Dicha señal aparece como un doblete, ya que dicho protón aparece acoplado con el átomo de ^{31}P , con una constante de acoplamiento de 4.85 Hz.
- A 7.92 ppm se puede ver una señal multiplete que corresponde al protón H_6 .
- En la zona entre 7.60 y 7.00 ppm se ven las señales correspondientes a protones aromáticos tanto de las fosfinas como los protones H_4 y H_5 solapados.
- A 6.80 ppm se puede ver una señal multiplete que corresponde con la señal del protón H_3 . La señal se ve desdoblada al acoplarse con el fósforo.

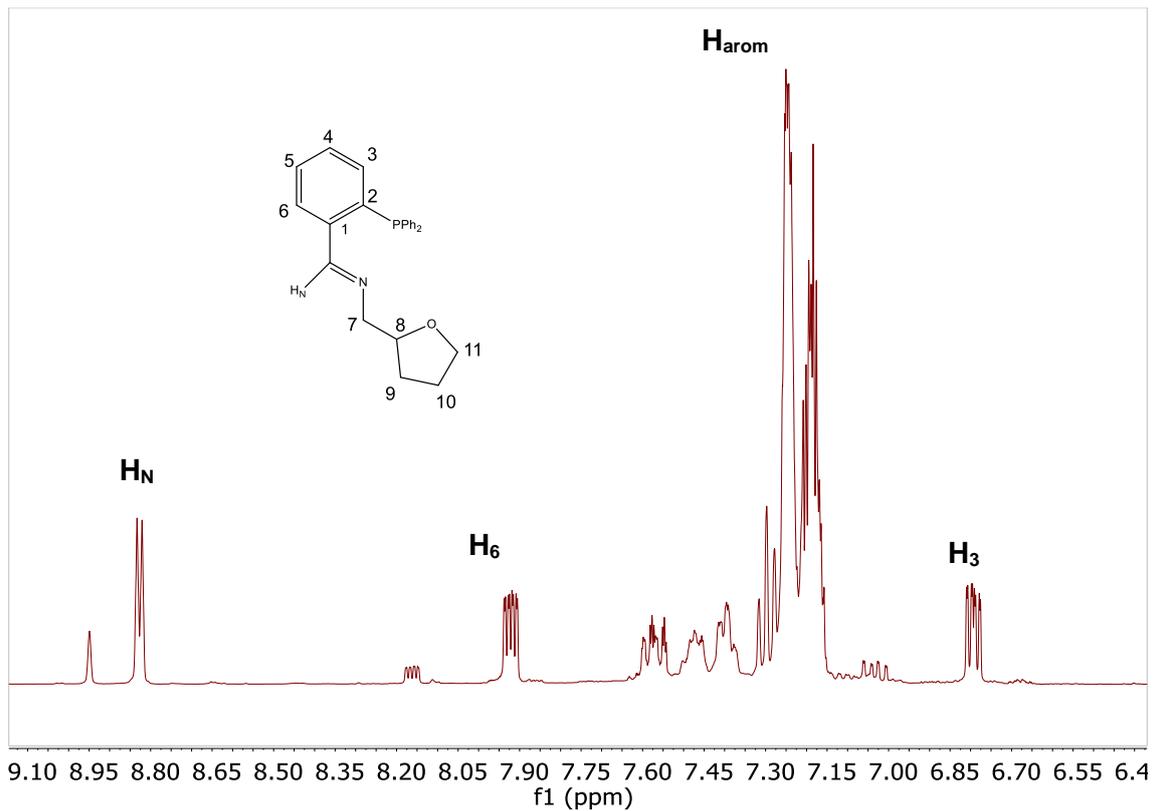


Figura 41: Ampliación espectro RMN ^1H ligando **a**, realizado en CDCl_3

En la Figura 42 se puede ver una ampliación del espectro en la zona por debajo de 4 ppm en los cuales se diferencian dos grupos de señales:

- Entre 3.50 y 4.00 ppm se pueden ver un grupo de señales solapadas que, por su desplazamiento químico, deben de corresponder a hidrógenos unidos a carbonos adyacentes a un heteroátomo. Por lo tanto, se han asignado a los protones H_7 , H_8 y H_{11} .
- Entre 1.50 y 2.00 ppm se puede observar el siguiente grupo de señales que corresponde a los protones H_9 y H_{10} .

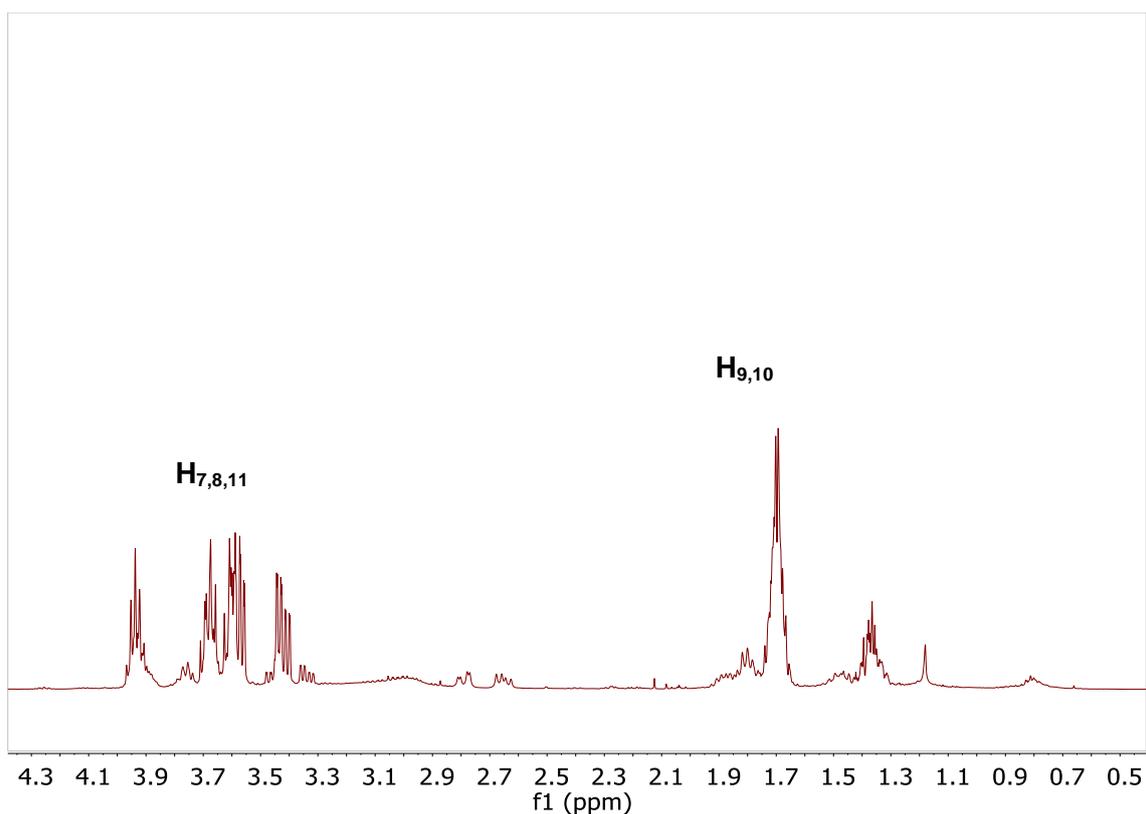


Figura 42: Ampliación espectro RMN ^1H del ligando **a**

En los espectros de los ligandos **b** y **c**, podemos observar a campo bajo el mismo patrón de señales, ya que los tres ligandos fueron sintetizados a partir del mismo aldehído, pero en la zona alta del espectro aparecen las diferencias, dependiendo de los sustituyentes de la amina.

En ambos espectros aparecen dos tripletes correspondientes a los grupos CH_2 de la cadena carbonada y en el caso concreto del espectro del ligando **b**, tal y como se observa en la figura, aparece un singlete que integra por seis hidrógenos, a campo más alto, que corresponde con los hidrógenos de los metilos unidos al nitrógeno.

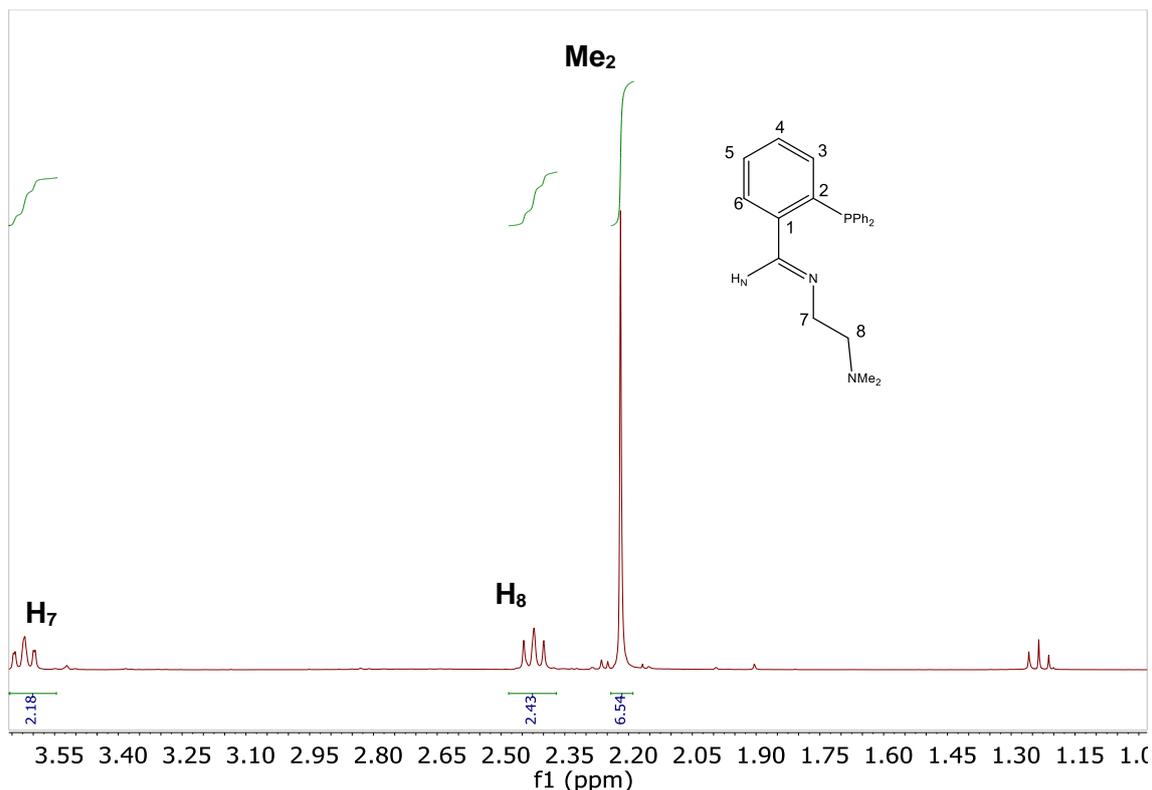


Figura 43: Ampliación del espectro de ^1H RMN, realizado en CDCl_3 , del ligando **b**

Como ya se ha indicado anteriormente, la espectroscopía de RMN de protón permite confirmar la formación de los ligandos imina por el desplazamiento químico de la señal asignada al protón de dicho grupo. Sin embargo, el hecho de que aparezca otra señal menos intensa a un desplazamiento químico similar, pero que carece de acoplamiento con el fósforo del grupo fosfina, indica la presencia del ligando oxidado en el átomo de fósforo. Esta observación permite corroborar la suposición hecha a partir de los espectros de RMN de ^{31}P . Para el ligando **a** se puede apreciar mediante la integración de las señales, un 7 % de compuesto oxidado, para el ligando **b** un 19% y para el ligando **c** un 33%. También hemos comprobado que, aunque la presencia del ligando oxidado se debe al empleo del aldehído impuro, su proporción en la mezcla aumenta cuando se encuentra al aire en disolución, tal y como se desprende del estudio de espectros de RMN realizados en diferentes momentos.

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

Se han realizado espectros de resonancia magnética de carbono 13 y también se han realizado espectros de DEPT-135 para confirmar la asignación de los carbonos.

En la Figura 44 se puede ver el espectro del ligando **b**, tanto su DEPT como su ^{13}C . Al igual que en el apartado de RMN de ^1H se puede separar el espectro en dos zonas diferenciadas, una en la cual se sitúan los carbonos aromáticos y el carbono imínico y otra en la que se sitúan los carbonos sp^3 .

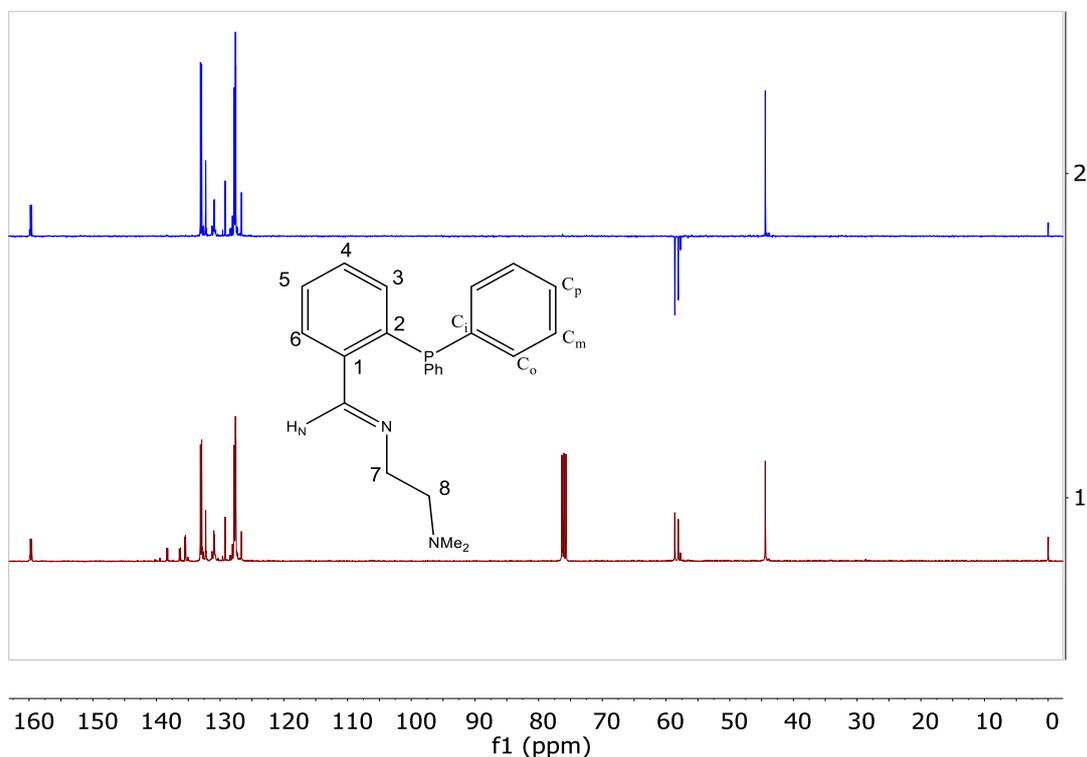


Figura 44: Espectro RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (abajo) y DEPT-135 (arriba) del ligando **b**, realizado en CDCl_3

Para los tres ligandos **a**, **b** y **c**, las señales que aparecen a campo alto para los carbonos aromáticos e imínico, son muy similares. A modo de ejemplo, se utilizará el espectro del ligando **b**. A 159.60 ppm aparece un doblete asignable al carbono imínico que se encuentra acoplado con el fósforo del grupo fosfina, con una constante de acoplamiento de 21.27 Hz. Entre 126.00 y 138.00 ppm aparecen las señales de los carbonos de los anillos fenílicos de la fosfina. Podemos distinguir tres señales doblete a 138.32, 136.31 y 135.48 ppm (valores de $J(\text{C}/\text{P})$ de 17.04, 19.33 y 9.44 Hz respectivamente) que desaparecen en el espectro DEPT y se han asignado a los carbonos C_i , C_1 y C_2 que son cuaternarios. Los carbonos en orto al fósforo, C_o y C_3 aparecen como dobletes a 133.00 y 130.95 ppm y los carbonos en meta C_m , C_4 y C_6 en la zona entre 126.00 y 128.00 ppm.

Por último, las señales correspondientes a los Carbonos en para, C_p y C_5 aparecen a 129.21 y 132.28 ppm y son los únicos singletes, debido a que, por estar más alejados del átomo de fósforo, ya no se observa el acoplamiento con dicho átomo. En la Figura 45 se puede ver la ampliación del espectro con su correspondiente asignación.

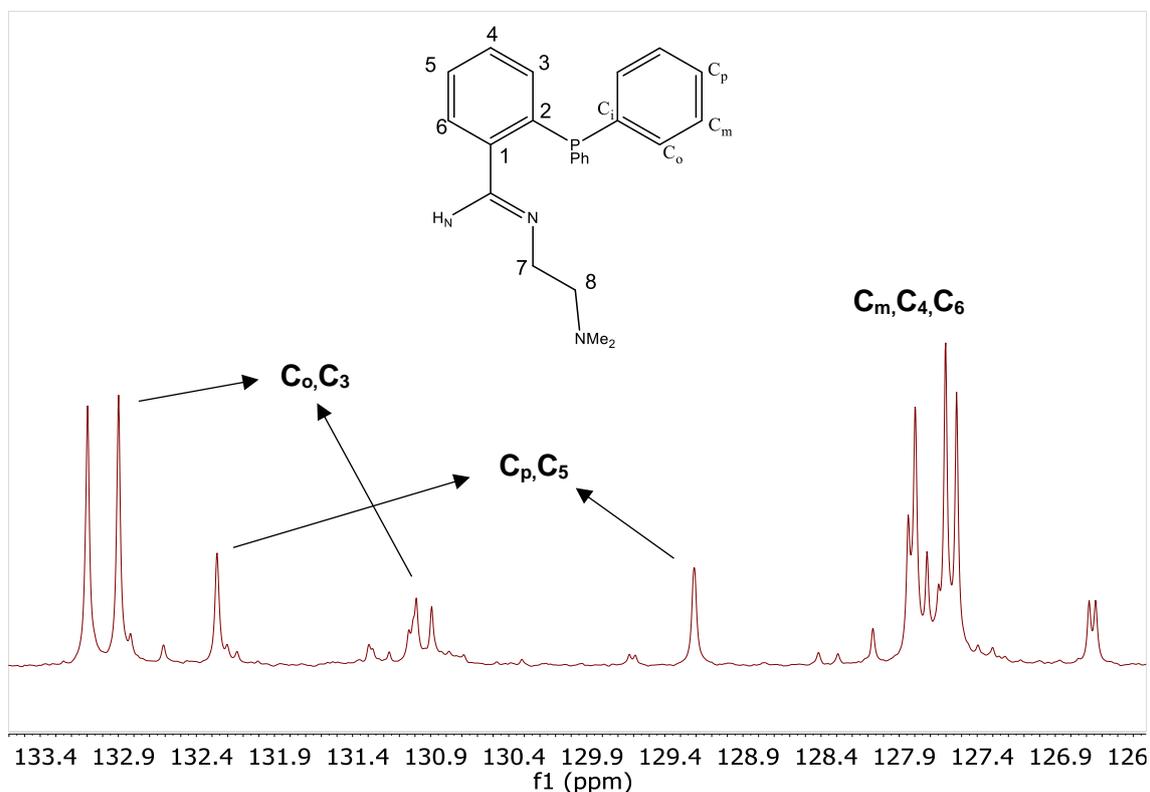


Figura 45: Ampliación espectro RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del ligando **b**, realizado en CDCl_3

A campo alto se pueden apreciar las diferencias en los tres espectros de los diferentes ligandos. Los espectros de los ligandos **b** y **c** presentan las señales correspondientes a los dos grupos CH_2 que se invierten en el DEPT (C_7 y C_8). En el caso del ligando **b** aparece también la señal debida a los grupos metilo de la amina a 44.42 ppm como un singlete. En la Figura 46 se puede ver este grupo de señales en el espectro del ligando **b**.

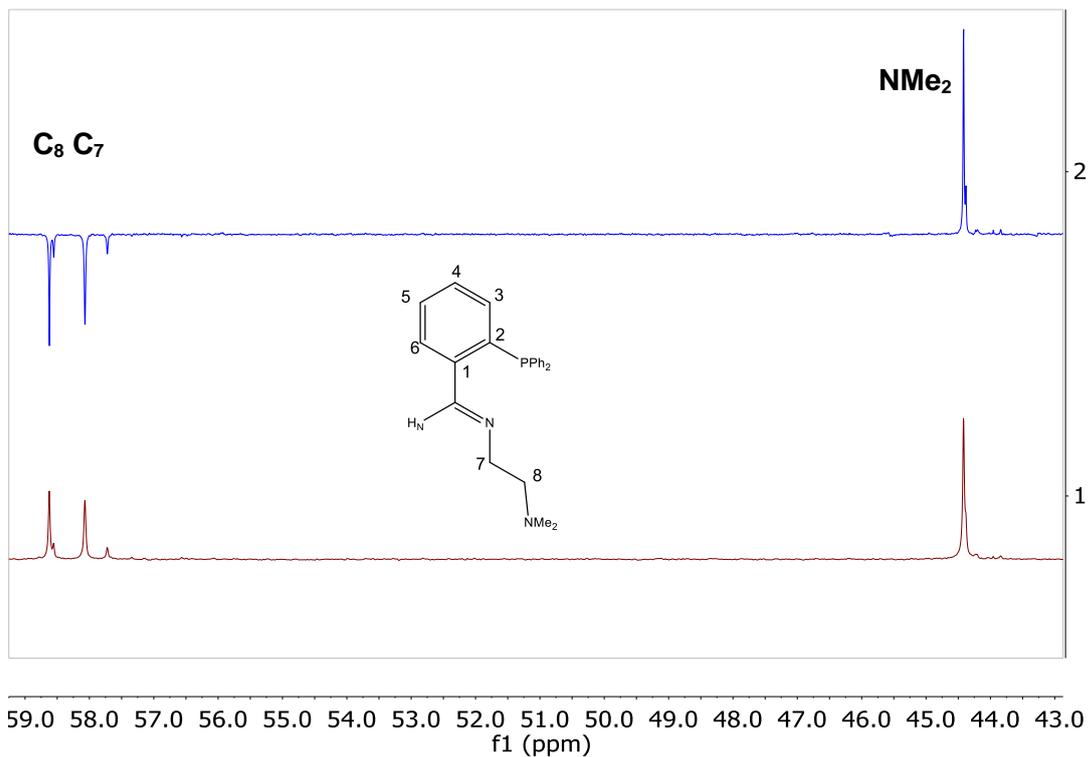


Figura 46: Ampliación del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (abajo) y DEPT-135 (arriba) del ligando **b**

En el caso del ligando **a**, en la zona de campo alto, se pueden diferenciar las señales de los carbonos sp^3 . A 78.37 ppm se puede ver una señal singlete que corresponde con el carbono 8. Las señales de los carbonos 7, 9, 10 y 11 al tratarse de CH_2 , se puede ver como en el DEPT aparecen hacia abajo. Estas señales se asignan tal que, el carbono 11 aparece a 68.15 ppm, el carbono 7 a 65.67 ppm, y los carbonos 9 y 10 aparecen a 29.11 y 25.66 ppm respectivamente. En la Figura 47 se puede ver la zona a campo alto del espectro del ligando **a** con su correspondiente DEPT asociado.

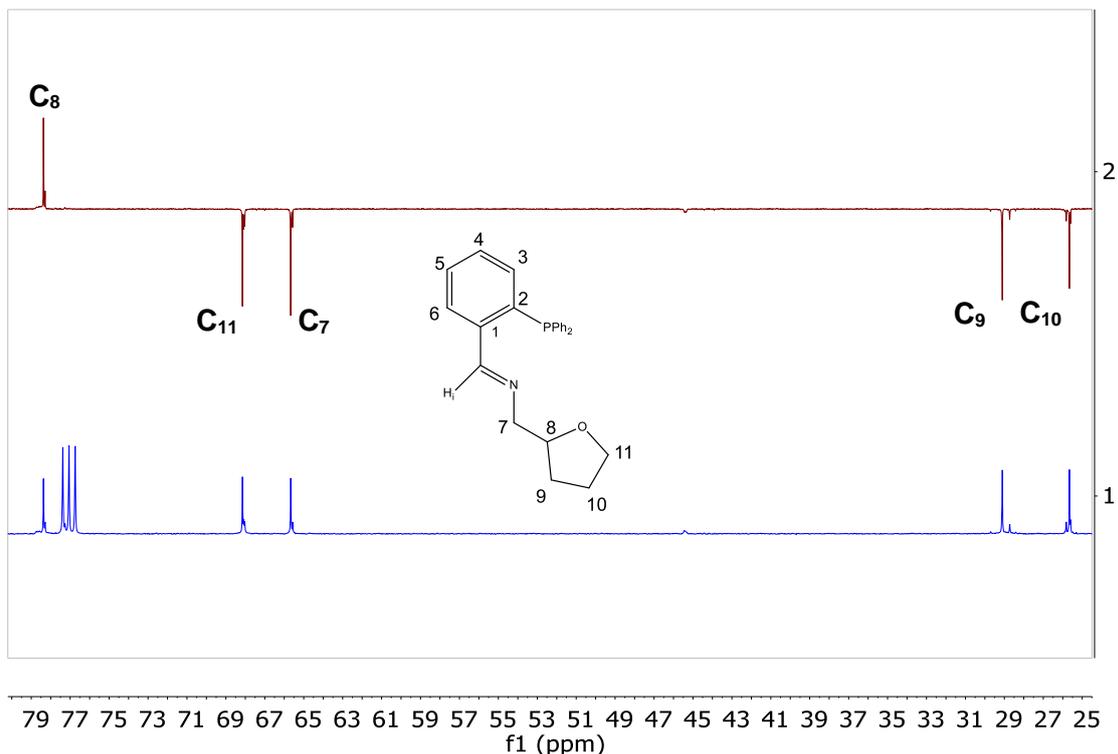


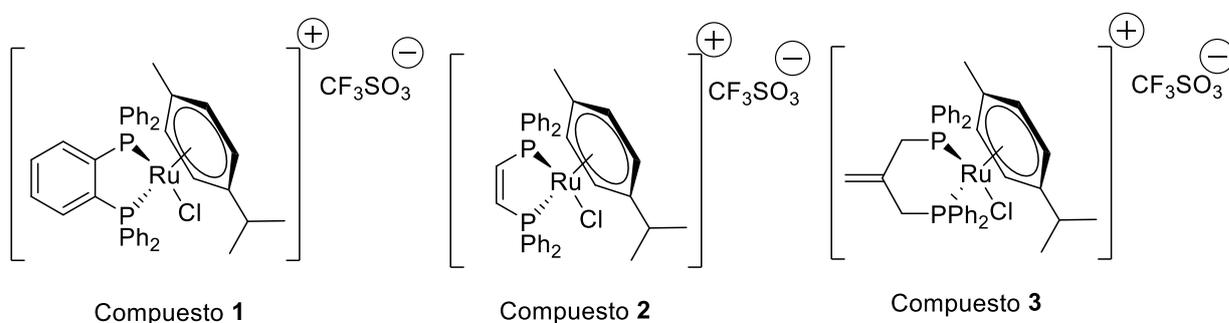
Figura 47: Ampliación del espectro de RMN ¹³C-¹H (abajo) y DEPT-135 (arriba) del ligando **a**

Se ha llevado a cabo la reacción de los tres ligandos anteriores con el dímero de rutenio y triflato de plata en CH₂Cl₂ seco, siguiendo el mismo método que para obtener los compuestos de rutenio con las difosfinas. Sin embargo, los espectros de RMN de las sustancias resultantes no permitieron determinar la presencia de los complejos esperados. Se intentó purificar dichas mezclas mediante, cristalización fraccionada y cromatografía de columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y diversas mezclas de disolvente; sin embargo, todos los intentos resultaron infructuosos. No se ha podido determinar si la imposibilidad de aislar los productos deseados se debe a las condiciones de reacción, a la naturaleza de los ligandos base de Schiff o a la imposibilidad de purificar los mismos antes de llevar a cabo la reacción con el complejo de rutenio.

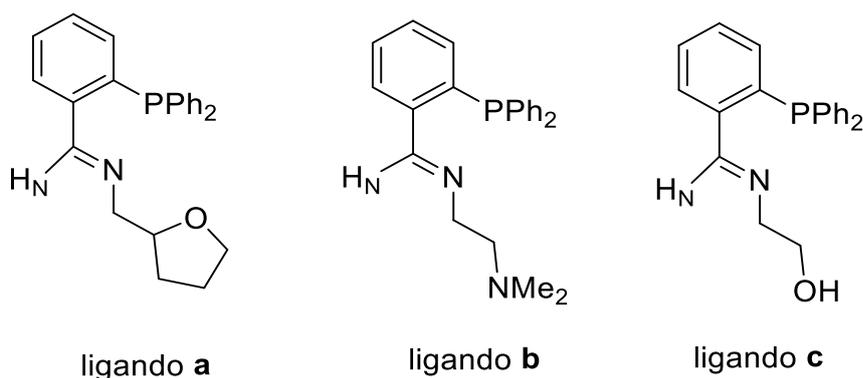
Conclusiones

5. Conclusiones

- La reacción de las difosfinas comerciales 1,2-bis(difenilfosfino)benzeno, (Z)-1,2-bis(difenilfosfino)eteno y 2-metilenopropano-1,3-diilo-bisdifenilfosfina con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presencia de triflato de plata, en condiciones anhidras y de atmósfera inerte da lugar a la formación de los compuestos organometálicos **1**, **2** y **3**. En el catión complejo de dichos compuestos, los ligandos difosfina se coordinan a través de los dos átomos de fósforo al metal, actuando como ligandos bidentado quelato [P,P], estando las otras dos posiciones de coordinación del átomo de rutenio ocupadas por el ligando *para*-cimeno, actuando como hexahapto, y un átomo de cloro. El contraión es, en todos los casos, trifluorometanosulfonato.



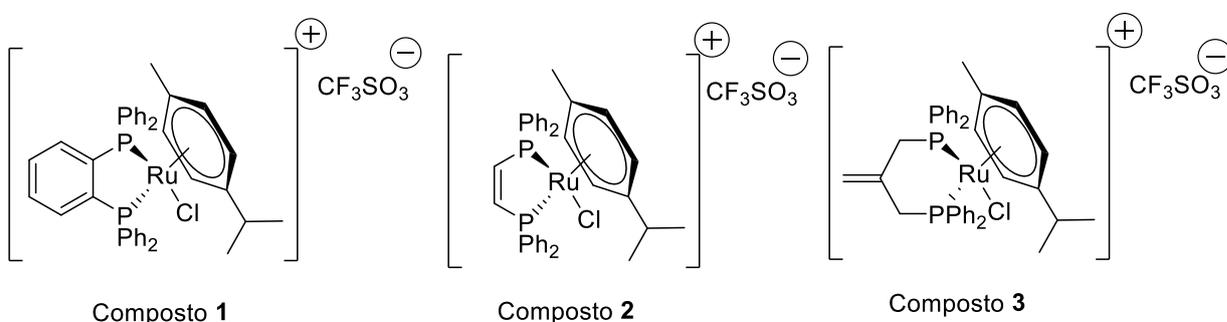
- La reacción de 2-difenilfosfino-benzaldehído con distintas aminas comerciales Tetrahidrofurfurilamina, *N,N*-dimetiletilendiamina y etanolamina en cloroformo a reflujo, da lugar a los compuestos iminofosfina **a**, **b** y **c**.



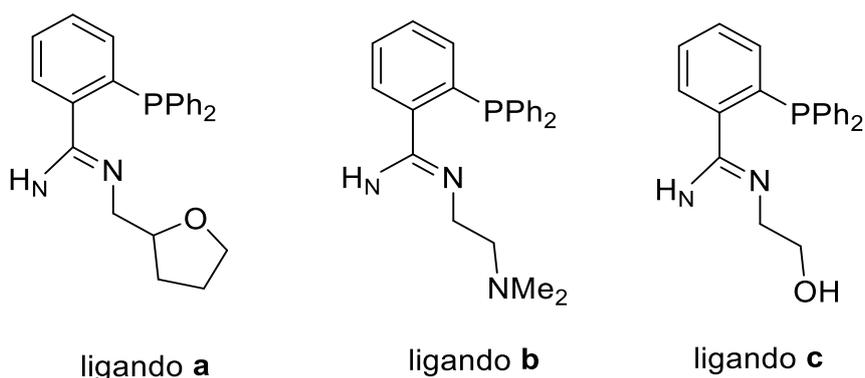
- La reacción de los ligandos **a-c** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presencia de triflato de plata no condujo a la obtención de los esperados productos con los ligandos iminofosfina coordinados, sino a mezclas de reacción complejas, cuya naturaleza no ha podido ser determinada.

5. Conclusións

1. A reacción das difosfinas comerciais 1,2-bis(difenilfosfino)benceno, (Z)-1,2-bis(difenilfosfino)eteno e 2-metilenopropano-1,3-diilo-bisdifenilfosfina con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presenza de triflato de prata, en condicións anhidras e de atmosfera inerte da lugar á formación dos compostos organometálicos **1**, **2** e **3**. No catión complexo de ditos compostos, os ligandos difosfina coordínanse a través dos dous átomos de fósforo ao metal, actuando coma ligandos bidentado quilato [P,P], estando as outras dúas posición de coordinación do átomo de rutenio ocupadas polo ligando *para*-cimeno, actuando coma hexahapto, e un átomo de cloro. O contraión é, en tódolos casos, trifluormetanosulfonato.



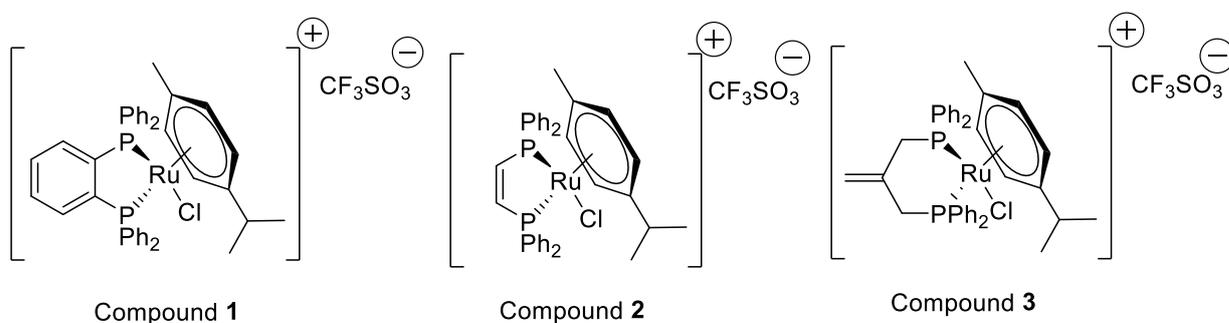
2. A reacción de 2-difenilfosfino-benzaldehído con distintas aminas comerciais Tetrahidrofurfurilamina, *N,N*-dimetiletilendiamina e etanolamina en cloroformo a refluxo, da lugar aos compostos iminofosfina **a**, **b** e **c**.



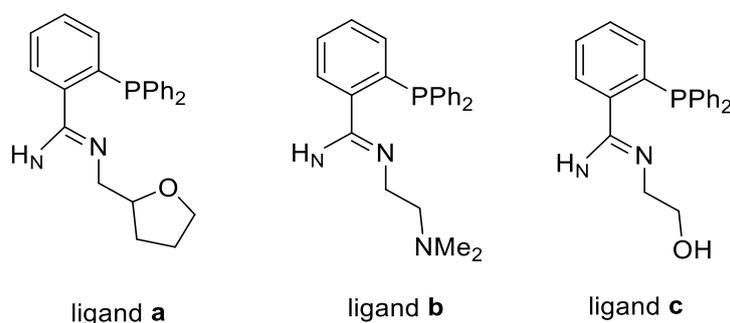
3. A reacción dos ligandos **a-c** con tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) en presenza de triflato de prata non provocou a obtención dos esperados produtos cos ligandos iminofosfina coordinados, senón a mesturas de reacción complexas, cuxa natureza non puido ser determinada.

5. Conclusions

- The reaction of commercial diphosphines 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene, (Z)-1,2-bis(diphenylphosphino)ethene and 2-methylenepropane-1,3-diyl-bisdiphenylphosphine with tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II) in the presence of silver triflate, under anhydrous conditions and in an inert atmosphere, gives rise to the formation of organometallic compounds **1**, **2** and **3**. In the complex cation of those compounds, the diphosphine ligands are coordinated through both phosphorus atoms to the metal, acting as bidentate chelate ligands [P, P], the other two coordination positions of the ruthenium atom being occupied by the ligand *para*-cymene, acting as hexahapto, and a chloride atom. The counterion is, in all cases, trifluoromethanesulfonate.



- The reaction of 2-diphenylphosphino-benzaldehyde with various commercial amines Tetrahydrofurfurylamine, *N,N*-dimethylethylenediamine and ethanolamine in refluxing chloroform gives rise to the iminophosphine compounds **a**, **b** and **c**.



- The reaction of the **a-c** ligands with tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium (II) in the presence of silver triflate did not lead to the production of the expected products with the coordinated iminophosphine ligands, but rather to complex reaction mixtures, the nature of which could not be determined.