



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

Activación de enlaces C=CH₂ por coordinación a centros de rutenio.

Activación de enlaces C=CH₂ por coordinación a centros de rutenio.

Activation of C=CH₂ bonds by coordination to ruthenium centers.

Director(es): Jesús J. Fernández Sánchez

Margarita López Torres

PATRICIA VEGA RIVERA

Curso: 2017/2018

Convocatoria: Julio

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar al Dr. Jesús J. Fernández Sánchez por darme la oportunidad de realizar el trabajo de fin de grado en su grupo de investigación, por su confianza y apoyo. También dar las gracias a Margarita López Torres por guiarme y aconsejarme en la realización y elaboración de la memoria de prácticas y por su incondicional disponibilidad, apoyo y paciencia depositada en mí.

A los miembros del grupo de investigación y compañeros de laboratorio Raquel Pumares y Lucía López, por su fantástica ayuda y trato cuando lo he necesitado, sobre todo con la bomba de vacío, verdad Raquel?. En especial, darle las gracias a Jorge Lado, por ayudarme siempre y mostrar esa positividad que yo en algún momento la perdía.

A mis compañeros y amigos que han estado ahí a lo largo de todos los años de carrera. A Sara por ser mi gran apoyo en Coruña.

A la profesora Digna Vázquez por aconsejarme y ayudarme día a día en el laboratorio.

A toda mi familia por apoyarme y confiar siempre en mí. Gracias en especial a Lalala, Gundo y mis padres por quererme como me quieren y confiar y apoyarme tanto como lo hacen. Sin vosotros esto no hubiera sido posible.

Por último y no menos importante, a esa persona especial que ha tenido la paciencia necesaria para aguantarme y soportarme, gracias por tu apoyo y por estar siempre ahí cuando más lo he necesitado.

A todos ellos muchas gracias

ABREVIATURAS

L.....	Ligando
X.....	Radical
vdpp.....	1,1-bis(difenilfosfino)eteno
η	Hapticidad
δ	Desplazamiento químico (ppm)
σ^*	Orbital σ antienlazante
PR ³	Fosfina terciaria
COSY.....	Correlation Spectroscopy
HSQC.....	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC.....	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
RMN.....	Resonancia magnética nuclear
IR.....	Infrarrojo
ATR.....	Attenuated total reflectance
DEPT.....	Distortionless enhanced by polarization transfer
DMSO-d ⁶	Dimetilsulfóxido deuterado
ESI.....	Electro spray ionization
MHz.....	Mega Hertzios
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm ³	Centímetros cúbicos
Pm.....	Peso molecular
mg.....	Miligramos
mL.....	Mililitros
mmol.....	Milimol
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
[M ⁺].....	Ión molecular
s (en RMN).....	Singlete
t (en RMN).....	Triplete
m (en RMN).....	Multiplete
a (en RMN).....	Señal ancha

d (en RMN).....	Doblete
C _i , C _o , C _m , C _p	Carbono ipso, orto, meta, para
m/z.....	Relación masa/carga
ν _{as}	Vibración asimétrica
ν _s	Vibración simétrica
ppm.....	Partes por millón

ÍNDICE

Resumen	1
Resumo	2
Abstract	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 Compuestos organometálicos.....	5
1.2 Características de los compuestos organometálicos	5
1.3 Compuestos de Rutenio y sus propiedades.....	6
1.4 Arenos de Rutenio	7
1.5 Activación de las fosfinas.....	11
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 Reactivos y disolventes	21
3.1.1 Reactivos.....	21
3.1.2 Disolventes	21
3.1.3 Técnicas de caracterización	21
3.2 Síntesis de los compuestos	22
3.2.1 Síntesis del precursor.....	22
3.2.2 Adición del imidazol.....	24
3.2.3 Adición del 3,5-dimetilpirazol.....	25
3.2.4 Adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida.....	26
3.3 Esquema general de la reacción.....	28
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
4.1 Diferentes técnicas empleadas	30
4.1.1 Espectroscopía RMN.....	30
4.1.2 Espectroscopía de masas.....	31
4.1.3 Espectrometría infrarroja- ATR	31
4.2 Estudio de los diferentes productos	32

4.2.1	Complejo de partida (Ru- <i>vdpp</i>).....	32
4.2.2	Adición del imidazol.....	39
4.2.3	Adición del 3,5-dimetilpirazol.....	47
4.2.4	Adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida.....	54
5.	CONCLUSIONES	64
	Conclusiones.....	65
	Conclusións.....	67
	Conclusions.....	69

Resumen

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de la síntesis, reactividad y caracterización de los complejos organometálicos de rutenio.

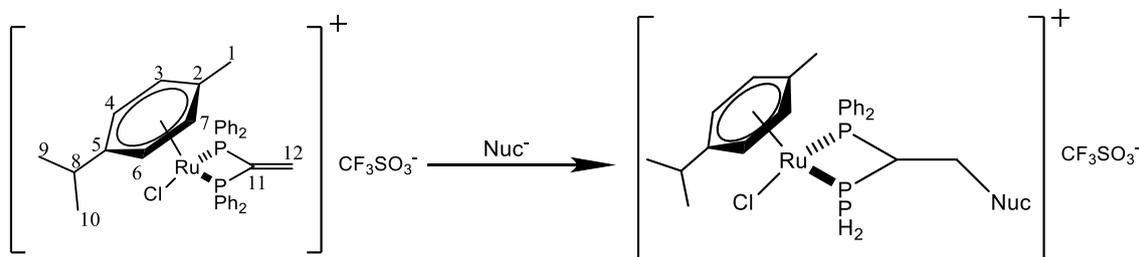


Figura 1: Reacción global de la adición nucleófila al doble enlace

El objetivo de este trabajo es la síntesis del compuesto de partida (Ru-*vdpp*) a partir del compuesto tipo semi-sándwich tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) y el ligando 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (*vdpp*).

Una vez que se realiza la síntesis del compuesto de partida Ru-*vdpp*, se estudia el comportamiento de este frente a la adición de nucleófilos al doble enlace C=C de la *vdpp* coordinada, usando como nucleófilos:

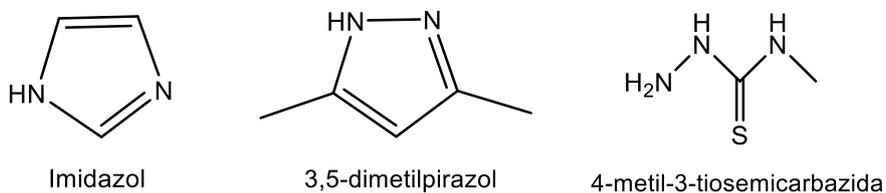


Figura 2: Nucleófilos utilizados

Este estudio muestra que la fosfina libre es poco susceptible a sufrir ataques nucleófilos pero cuando está coordinada a un centro metálico se polariza y activa, permitiendo adiciones nucleófilas que conducen a la formación de nuevas especies organometálicas con fosfinas funcionalizadas.

Los compuestos obtenidos se han caracterizado mediante las técnicas de espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, espectroscopía de IR y también por espectroscopía de RMN bidimensional COSY, HSQC y HMBC.

Palabras clave: rutenio, compuestos organometálicos, fosfinas, determinación estructural.

Resumo

O presente traballo centrouse no estudo da síntese, reactividade e caracterización dos complexos organometálicos de rutenio.

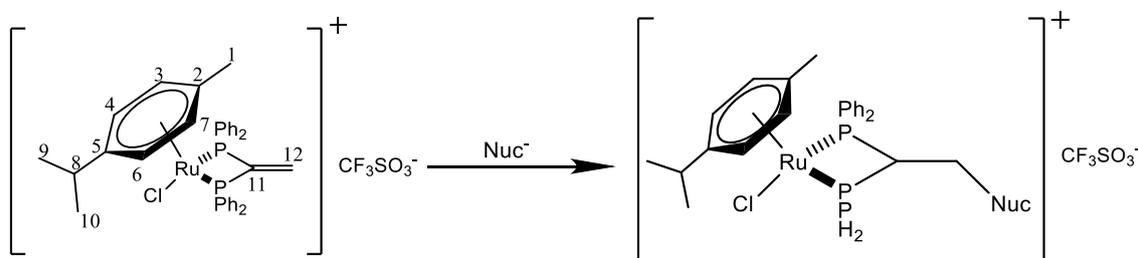


Figura 3: Reacción xeral da adición nucleófila ao dobre enlace

O obxectivo deste traballo é obter como produto o composto de partida (Ru-*vdpp*) a partir do composto tipo semi-sándwich tetraclorobis(*p*-cimeno)dirutenio(II) e o ligando 1,1-bis(difenilfosfonio)eteno (*vdpp*).

Unha vez que se realiza a síntese do composto de partida Ru-*vdpp*, estúdase o comportamento deste fronte á adición de nucleófilos ao dobre enlace C=C da *vdpp* coordinada, empregando como nucleófilos:

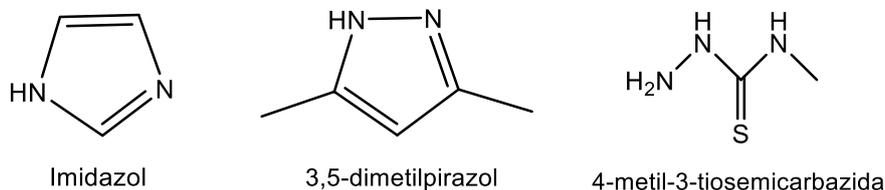


Figura 4: Nucleófilos empregados

Este estudo mostra que a fosfina libre é pouco susceptible a sufrir ataques nucleófilos pero cando está coordinada a un centro metálico polarízase e actívase, permitindo adicións nucleófilas que conducen á formación de novas especies organometálicas con fosfinas funcionalizadas.

Os compostos obtidos caracterizáronse mediante as técnicas de espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, espectroscopía de IR e tamén por espectroscopía de RMN bidimensional COSY, HSQC e HMBC.

Palabras clave: rutenio, compostos organometálicos, fosfinas, determinación estrutural.

Abstract

The present work has focused on the study of the synthesis, reactivity and characterization of ruthenium organometallic complexes.

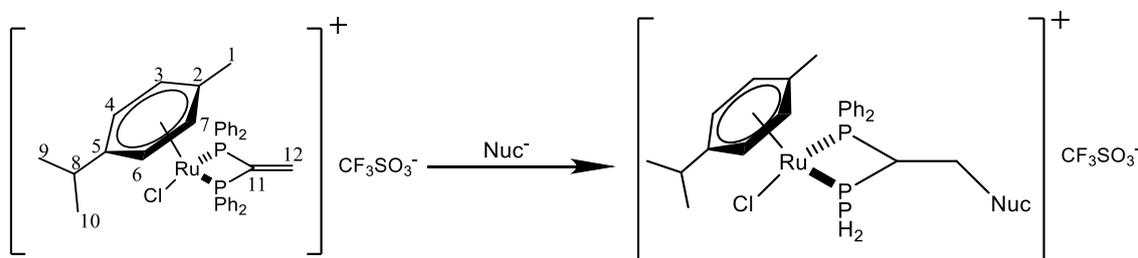


Figura 5: Global reaction of the nucleophilic addition to the double bond

The objective of this work is the synthesis of the starting compound (Ru-*vdpp*) from the semi-sandwich compound tetrachlorobis(*p*-cymene)diruthenium(II) and the ligand 1,1-bis(diphenylphosphine)ethene (*vdpp*).

Once the synthesis of the starting compound Ru-*vdpp* is carried out, its behavior against the addition of nucleophiles to the C=C double bond of the coordinated *vdpp* is studied, using as nucleophiles:

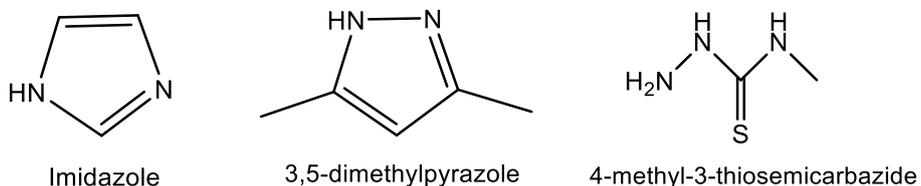


Figura 6: Nucleophiles used

This study shows that free phosphine is not very susceptible to nucleophilic attacks but when it is coordinated to a metal center it is polarized and activated, allowing nucleophilic additions that lead to the formation of new organometallic species with functionalized phosphines.

The compounds obtained were characterized by the techniques of mass spectrometry, NMR spectroscopy of ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, IR spectroscopy and also by two-dimensional NMR spectroscopy COSY, HSQC and HMBC.

Keywords: ruthenium, organometallic compounds, phosphines, structural determination.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

La química organometálica de los metales de transición puede considerarse como un puente de unión entre la química orgánica clásica y la química inorgánica, ya que estudia la interacción entre iones de metales inorgánicos con ligandos orgánicos¹. Se ocupa de compuestos que contienen al menos un enlace M-C. Las principales revistas de este campo definen un compuesto organometálico como uno en el que existe una unión entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula, y un átomo metálico de un grupo principal, transición, lantánido o actínido².

Las especies organometálicas tienden a ser más covalentes, y el metal suele estar en un estado de oxidación más bajo que en otros compuestos de coordinación. Algunos ligandos típicos que se suelen enlazar a metales de transición en estados de oxidación bajos son CO, alquenos y arenos como por ejemplo en $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ o $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

-Naturaleza del metal:

Tal y como hemos dicho se conocen compuestos organometálicos con metales de un grupo principal, transición, lantánido o actínido pero ya que el comportamiento químico de un compuesto organometálico viene determinado por la polaridad del enlace M-C, por metal se entiende cualquier elemento cuya electronegatividad sea menor que la del carbono.

De esta forma, podemos encontrar compuestos organometálicos con elementos no metálicos o semi-metálicos tales como boro, fósforo o silicio.

-Naturaleza de los ligandos:

Existen esencialmente dos tipos de ligandos: aquellos que ceden uno o varios pares de electrones al metal, es decir los ligandos "pares" indicados como L o L_n , donde n representa el número de pares de electrones cedidos al metal, y aquellos que ceden un electrón o un número impar de electrones al metal, es decir que los consideramos como radicales, indicados como X (un electrón) o L_nX (número impar de electrones).

¹ Crabtree, R. H.; Peris Fajarnés, E. V.; *Química Organometálica de los Metales de Transición*; Universitat Jaume I, 1997.

² Gupta, B. D.; Elias, A. J. *Basic Organometallic Chemistry: Concepts, Syntheses and Applications of Transition Metals*; Universities Press, 2010.

INTRODUCCIÓN

Mientras que un ligando L o L_n no toma formalmente ningún electrón del metal para formar el enlace metal-ligando, ya que se trata de un enlace dador-aceptor, el ligando X o L_nX comparte el enlace con el metal, aportando cada uno un electrón³.

Los ligandos utilizados en el presente trabajo son el areno, en este caso el p-cimeno, la fosfina 1,1-bis(difenilfosfino)eteno, vdpp, y el cloro.

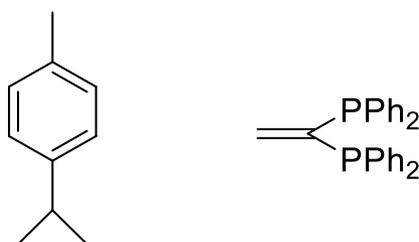


Figura 7: p-cimeno y vdpp

Refiriéndonos al párrafo anterior, tanto el p-cimeno como la vdpp son ligandos “pares” representados como L_6 y L_4 respectivamente donde el 6 y el 4 representa el número de pares de electrones que se ceden al metal. En el caso del cloro se dice que es un radical (X) el cual cede un electrón al metal, compartiendo el enlace.

Los ligandos organometálicos pueden polarizarse al enlazarse al metal y, por tanto, ser activados en reacciones químicas¹, tal y como estudiaremos más adelante en el caso de la vdpp.

1.3 COMPUESTOS DE RUTENIO Y SUS PROPIEDADES

El Rutenio es un metal de transición que se encuentra en el período 5- y grupo 8, con número atómico 44.

Este metal es blanco, duro y frágil. Se disuelve en bases fundidas, y no es atacado por ácidos a temperatura ambiente. A altas temperaturas reacciona con halógenos y con hidróxidos. Con la ayuda de este metal se aumenta la dureza del paladio o el platino. Los estados de oxidación más comunes son +2,+3 y +4 pero existen compuestos en los que el Rutenio presenta un estado de oxidación +8, y también -2. En nuestro caso se trabajará con el estado de oxidación Ru(II).

Los complejos de Rutenio presentan prometedoras aplicaciones en el campo de los metalofármacos gracias a sus estados variables de oxidación, baja toxicidad, alta

³ Astruc, D.; Claver, C.; Alonso, B.; *Química Organometálica Con Ejercicios Corregidos*; Reverté: Barcelona, 2003.

selectividad para las células enfermas y sus propiedades de intercambio de ligandos. En concreto, los compuestos de Ru(II) y Ru(III) tienen aplicaciones muy importantes como agentes quimioterapéuticos para diversos cánceres. Presentan capacidad para imitar la unión del hierro a ciertas biomoléculas tales como la albúmina, que es utilizada para solubilizar y transportar hierro por los mamíferos, reduciendo así la toxicidad celular. Gracias a una disposición espacial rígida y bien definida de una serie de complejos de Ru se pueden preparar inhibidores enzimáticos altamente potentes y selectivos que son muy usados en la terapia del cáncer. Debido a esta serie de propiedades, el Ru es el metal más prometedor para reemplazar al platino en futuras aplicaciones medicinales y farmacéuticas⁴.

Por otro lado, el Ru también se utiliza para catálisis en la síntesis orgánica gracias a la rica y bien estudiada coordinación, la química organometálica de este metal y el bajo coste en comparación con otros metales del grupo del platino⁵.

1.4 ARENOS DE RUTENIO

Los arenos son aquellos hidrocarburos que poseen las propiedades especiales asociadas con el núcleo o anillo del benceno, en el cual hay seis grupos de carbono-hidrógeno unidos a cada uno de los vértices de un hexágono. Suelen unirse al metal cediendo 6 electrones, en la forma η^6 pero las coordinaciones η^4 y η^2 también se conocen. Si la hapticidad es 4, el areno está plegado mientras que si es 6, nuestro caso, es plano:

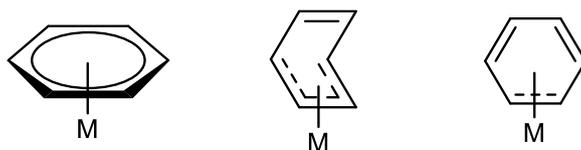


Figura 8: Hapticidades 6, 4 y 2.

En el areno, cada átomo de carbono del anillo presenta una hibridación sp^2 . Estos orbitales están involucrados en el enlace sigma C-C y C-H. Esto hace que en cada carbono exista un orbital p que no participa en los híbridos y está disponible para hacerlo en un sistema cíclico π . Cuando estos seis orbitales p interaccionan, dan lugar

⁴ Thangavel, P.; Viswanath, B.; Kim, S. *Int. J. Nanomedicine*. **2017**, *12*, 2749.

⁵ Crochet, P.; Cadierno, V. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 12447.

INTRODUCCIÓN

a la formación de seis orbitales moleculares π . El areno presenta 6 electrones π que ocupan los 3 orbitales moleculares π de menor energía⁶.

Los compuestos de Ru presentan un enlace M-C muy característico entre el rutenio y el ligando p-cimeno. Dicho ligando no se enlaza únicamente con enlace σ como monohapto, sino que cede 6 electrones a dicho metal actuando como hexahapto coordinándose con un enlace σ , π e incluso δ . El enlace tendría tres componentes:

- Una donación σ hacia, por ejemplo, un híbrido sp^3 del rutenio.
- Una donación π .
- Una retrodonación δ hacia los orbitales vacantes del anillo de menor energía.

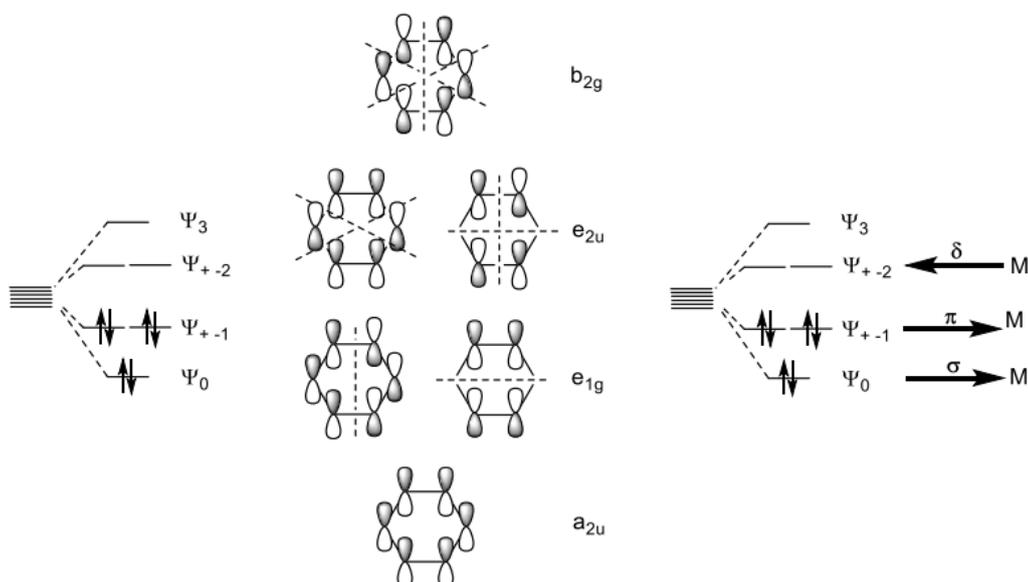


Figura 9: Diagrama de orbitales Ru-areno

Al metalarse el anillo, las distancias C-C suelen ser prácticamente iguales, pero algo más largas que las que se encuentran en los arenos libres. Los arenos se sueltan del metal con mayor facilidad y son mucho más reactivos que los grupos Cp¹.

De entre los complejos organometálicos de rutenio con ligandos areno sin duda destacan los semi-sandwiches⁷.

Desde el descubrimiento de los años 50 del ferroceno, los complejos metálicos sándwich ocupan un lugar muy destacado en la química organometálica³.

⁶ Spessard, Gary O.; Miessler, Gary L. *Organometallic Chemistry*, Oxford University Press; New York; USA, 2010.

⁷ Maitlis, P. M. *Chem. Soc. Rev.* 1981, 10, 1.

INTRODUCCIÓN

Un compuesto sándwich es aquel en el cual el metal se une mediante un enlace covalente a dos anillos planos actuando como polihapto, a igual distancia todos los átomos de carbono al metal.



Figura 10: Compuesto sándwich

Un compuesto semi-sándwich se diferencia de un compuesto sándwich en que solo presenta un anillo que casi siempre es un ciclopentadienilo o un areno.

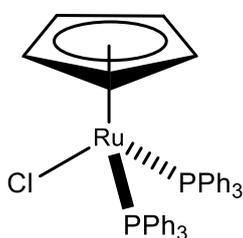


Figura 11: Compuesto semi-sándwich

En cuanto a la estructura, los complejos semi-sándwich presentan una geometría pseudo-octaédrica ("taburete de piano")⁸ en el átomo de Ru(II). El ligando areno ocupa tres sitios de coordinación ("el asiento"), y otros tres ligandos ocupan las posiciones X, Y y Z ("las patas")^{9,10}.

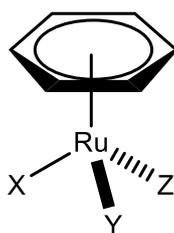


Figura 12: Estructura "taburete de piano"

El centro del metal en estos complejos está rodeado por tres ligandos monodentados o por uno monodentado y un bidentado o podría ser incluso por un ligando tridentado^{9,11}.

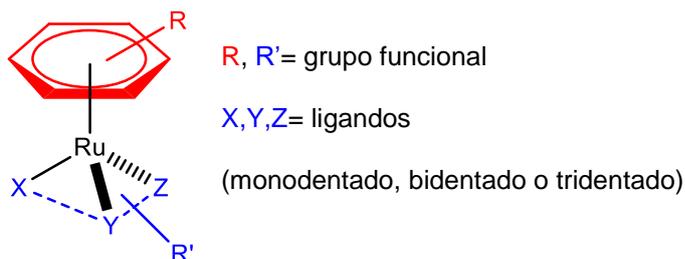
⁸ Yan, Y. K.; Melchart, M.; Habtemariam, A.; Sadler, P. J. *Chem. Commun.* **2005**, 38, 4764.

⁹ Therrien, B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 493.

¹⁰ Kumar, P.; Gupta, R. K.; Pandey, D. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 707.

¹¹ Smith, G.; Therrien, B. *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 10793.

INTRODUCCIÓN



En este tipo de compuestos, la presencia del ligando aromático estabiliza y protege el centro metálico de la oxidación de Ru(II) a Ru(III). También se ha observado que los enlaces de los ligandos hidrocarbonados η^n en los complejos de Ru(η^6 -areno) son relativamente inertes frente a la sustitución y actúan a menudo como ligandos espectadores⁹.

El areno puede ser funcionalizado añadiendo diferentes sustituyentes. Así, el areno que se usa en el presente trabajo es el p-cimeno. Este es un compuesto orgánico aromático de origen natural. Es un constituyente de una serie de aceites esenciales. Se compone de un anillo de benceno y en posición para presenta un grupo metilo y un grupo isopropilo. Tiene dos isómeros geométricos pero son menos comunes: el o-cimeno y el m-cimeno.

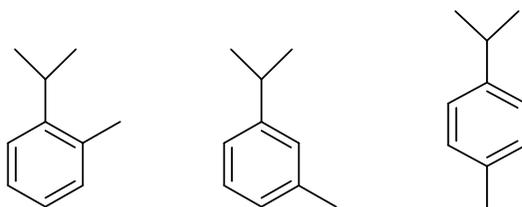


Figura 13: Isómeros del cimeno (orto, meta y para respectivamente)

Gracias a las condiciones de reacción suaves requeridas para su síntesis, altos rendimientos y el amplio rango de estabilidad y solubilidad bajo condiciones acuosas, los complejos semi-sándwich de rutenio-areno representan unos de los compuestos organometálicos más usados debido a sus posibles aplicaciones en diferentes áreas.

Así, en el campo de la medicina se ha encontrado que tienen numerosas aplicaciones como anticancerígenos, encontrándose además que la naturaleza tanto del areno como de los demás ligandos en estos complejos influyen fuertemente en su actividad química y biológica⁹.

Encontrándose que son más efectivos los compuestos con ligandos bidentados quelato y donde la tercera posición de coordinación es ocupada por un buen grupo saliente⁸.

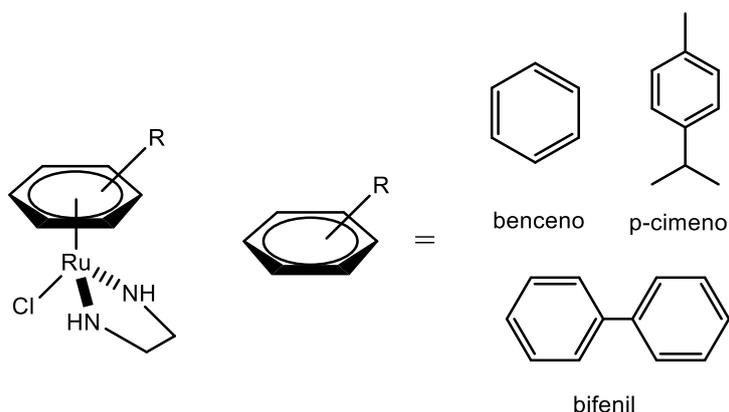


Figura 14: $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{en})\text{Cl}]^+$

Dado que en las tres restantes posiciones de coordinación opuestas al areno pueden introducirse ligandos con átomos dadores de muy diversa naturaleza, se pueden obtener complejos neutros y cargados¹⁰, y ya que a menudo éstos ligandos son lábiles, los complejos de areno-rutenio se utilizan también como catalizadores importantes en transformaciones orgánicas.

Así, por ejemplo, la hidrogenación catalítica de enlaces C=C por complejos de Ru(II) ha sido bastante estudiada¹², tal y como podemos ver en el siguiente ejemplo donde se cataliza la hidrogenación del estireno:

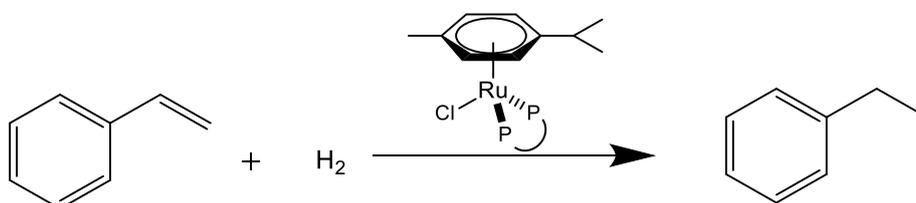


Figura 15: Hidrogenación del estireno

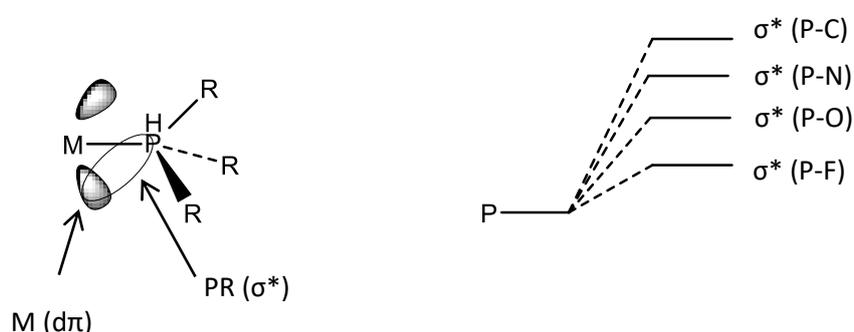
1.5 ACTIVACIÓN DE LAS FOSFINAS

Las fosfinas terciarias (PR₃) son uno de los ligandos más importantes que se usan en la química organometálica. Esto es gracias a sus propiedades estéricas y electrónicas que pueden ser modificadas fácilmente para ajustar la actividad catalítica del metal al que están destinadas. Las fosfinas son excelentes ligandos donadores suaves (los cuales son grandes y polarizables) con una variedad de sustituyentes, los cuales se diferencian en sus propiedades estéricas y electrónicas².

¹² Dagueuet, C.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics*. **2004**, 23, 4849.

Según la clasificación de Pearson, las fosfinas son bases blandas que se unen preferentemente a centros metálicos blandos estabilizando así compuestos organometálicos con metales de bajo estado de oxidación como es el caso de los complejos de Ru(II)¹³.

-Enlace con el metal: Como en el caso del NH₃, las fosfinas presentan un par electrónico libre sobre el átomo central que se puede donar al metal. También pueden ser aceptores π dependiendo de la naturaleza de los grupos R en el ligando PR₃. En las fosfinas alquiladas, el carácter π -ácido es débil; los grupos alcoxi, arilo y dialquilamino generan una mayor acidez al ligando. Para concluir, en el caso de PF₃, la acidez de la fosfina es muy grande, incluso superar a la del CO.



En el caso de las fosfinas, los orbitales σ^* del enlace P-R son aceptores de la densidad electrónica. Este orbital se estabiliza cuando el grupo R es más electronegativo y esto implica que el orbital que R usa sea más estable cuando se enlaza con el fósforo. Esto conlleva a una menor energía del orbital σ^* vacío del enlace P-X y se convierte en un mejor aceptor¹.

Una característica importante de las fosfinas es la variación de su tamaño estérico que puede modificarse cuando se cambia el grupo R.

-Fosfinas quelatantes: Los ligandos con dos o más átomos de fósforo juegan un papel fundamental en la coordinación y en la química organometálica. Presentan una gran variedad de aplicaciones tales como su utilidad en procesos catalíticos, su capacidad para estabilizar diferentes estados de oxidación y también la formación de complejos homo- y heteropolimetálicos.

Estos ligandos pueden prepararse de dos formas: por un lado de forma independiente y luego introduciéndose en la esfera de coordinación del metal, y por otro lado, sintetizándolos mediante reacción directa sobre la fosfina que ya está coordinada al

¹³ Pearson, R. G.; Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

centro metálico, aprovechando el cambio de reactividad de la fosfina tras la coordinación¹⁴.

En este trabajo se estudia la reactividad de una de estas fosfinas, la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp), es por ello, por lo que a continuación se presenta un breve resumen sobre su reactividad.

-Reactividad de la vdpp: la vdpp se conoce como un ligando versátil en la química de la coordinación. Este ligando puede actuar como mono o bidentado hacia un átomo metálico y también pueden formar complejos polinucleares con o sin enlaces metal-metal.

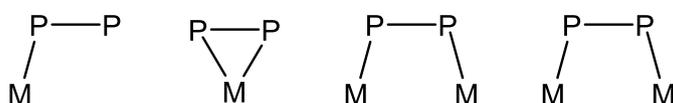


Figura 16: Diferentes formas de coordinación de la vdpp

Al tener un enlace C=C se han estudiado reacciones de adición al doble enlace y se ha demostrado que la vdpp libre es poco susceptible al ataque nucleófilo y son pocas las reacciones de adición que se conocen¹⁴:

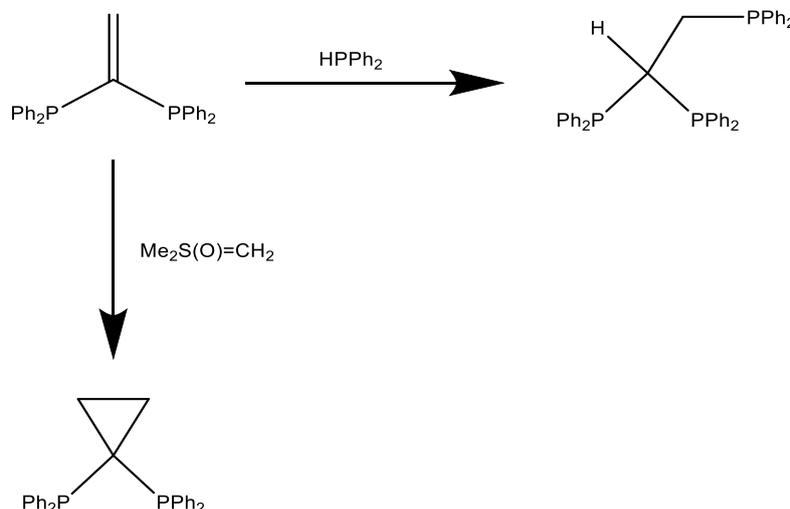


Figura 17: Adiciones a la vdpp libre

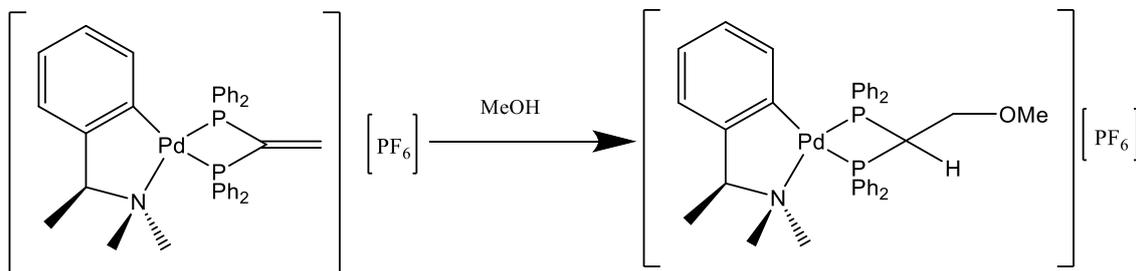
Sin embargo, cuando está coordinada a distintos centros metálicos éstos activan fuertemente el enlace C=C hacia el ataque nucleófilo¹⁵, lo cual es probablemente debido a una polarización adicional inducida del doble enlace al coordinarse la fosfina

¹⁴ Vila, J. M.; López-Torres, M.; Rodríguez, C.; Fernández, A. A.; Mosteiro, R.; Fernández, J. J.; Metal-assisted functionalization of diphosphines. *Organometallic Chemistry*. **2002**, 4.

¹⁵ Mosteiro, R.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Vázquez-García, D.; Suárez, A.; Fernández, J. J.; Vila, J. M. *New J. Chem.* **2002**, 26, 1425.

INTRODUCCIÓN

al metal y a una liberación de la tensión angular del enlace P-C-P después de la adición¹⁶.



Así, por ejemplo, tal y como podemos ver en el siguiente ejemplo, la coordinación de la fosfina a un carbonilo de un metal del grupo 6, facilita la adición de una amina o un carbaanión, formándose así un nuevo enlace C-N o C-C¹⁷.

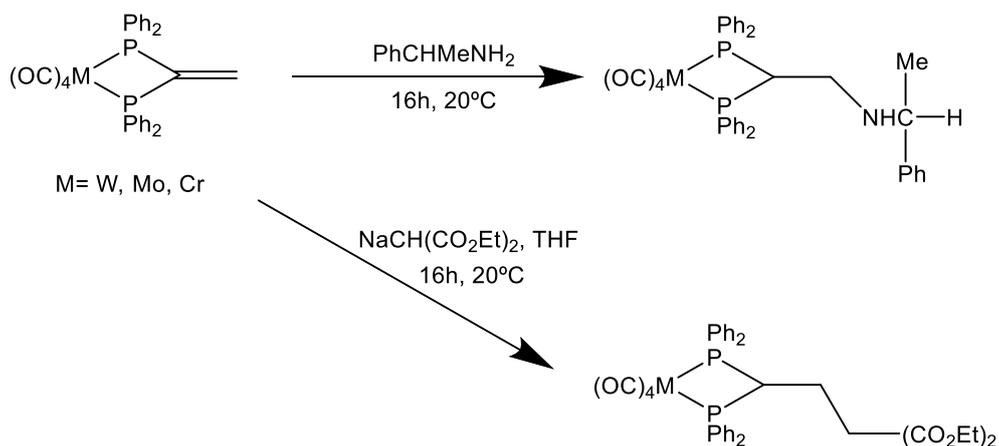


Figura 18: Reactividad de la vdpp

De esta forma, según la naturaleza del nucleófilo adicionado, se pueden formar nuevos enlaces C-C, C-N, C-O o C-P, en el doble enlace vinílico ampliando así la versatilidad de cada sistema¹⁸.

¹⁶ Mosteiro, R.; Fernández, A.; Vázquez-García, D.; López-Torres, M.; Rodríguez-Castro, A.; Gómez-Blanco, N.; Vila, J. M.; Fernández, J. J. *J. Inorg. Chem.* **2011**, 1824.

¹⁷ Cooper, H.; Hassan, F.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 9, 614.

¹⁸ Mosteiro, R.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Vázquez-García, D.; Naya, L.; Ortigueira, J.M.; Vila, J.M.; Fernández, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 720, 30.

INTRODUCCIÓN

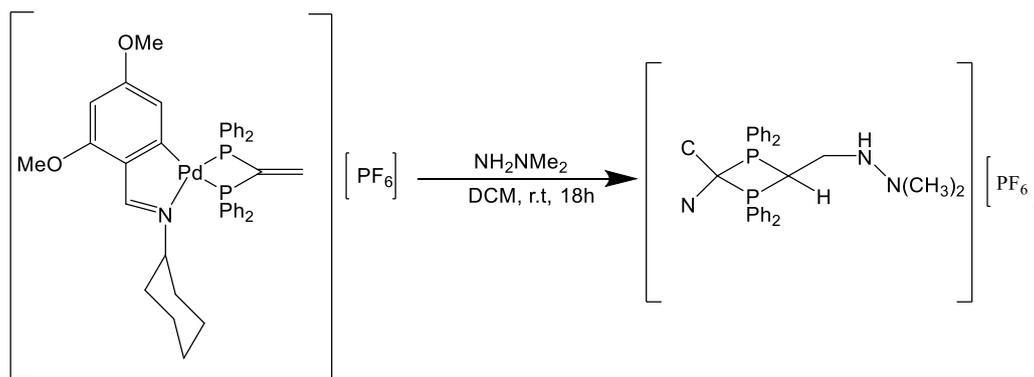


Figura 19: Reactividad de la vdpp

El ligando vdpp experimenta también fácilmente una adición nucleófila cuando se coordina con el rutenio o el hierro en presencia de una base (KO^tBu) que actuará como catalizador, formándose así nuevos enlaces C-P. Como vemos, en estos casos, se obtienen complejos con un grupo difenilfosfino libre que se puede coordinar a un nuevo centro metálico para obtener especies homo- o heteropolimetálicas^{19,20,21}.

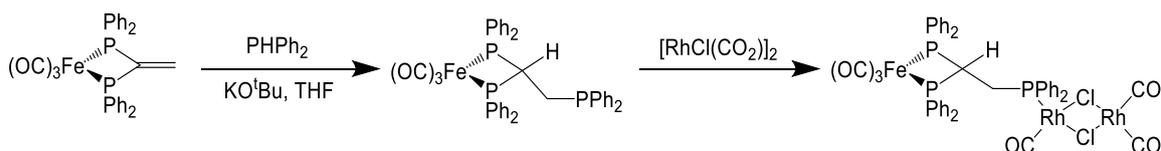


Figura 20: Reactividad de la vdpp (Fe)

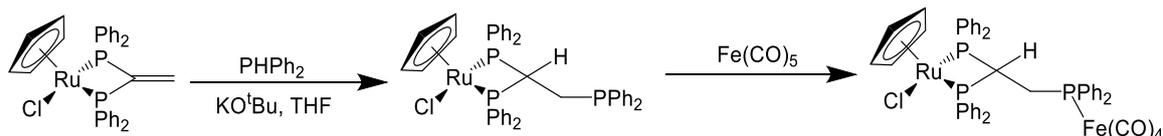


Figura 21: Reactividad de la vdpp (Ru)

Los agentes nucleófilos utilizados en el caso del presente trabajo son ligandos imidazoles y el ligando tiosemicarbazida.

El imidazol es un compuesto heterocíclico rico en nitrógeno. Está relacionado formalmente con el pirrol, pero es mucho más estable que este frente a la oxidación, la reducción y los ácidos. Es el más básico frente al pirrol y la piridina ya que la

¹⁹ Dolby, P. A.; Harding, M.M.; Newar, N.; Smith, A.K.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2939.

²⁰ Nawar, N.; Smith, A.K.; *Inorganica Chim. Acta.* **1994**, 227, 79.

²¹ Nawar, N.; Smith, A.K.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 239.

INTRODUCCIÓN

protonación de uno de los dos nitrógenos no destruye el sextete aromático del sistema cíclico. De esta forma es estable ya que presenta dos formas resonantes posibles²².

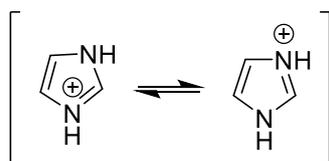
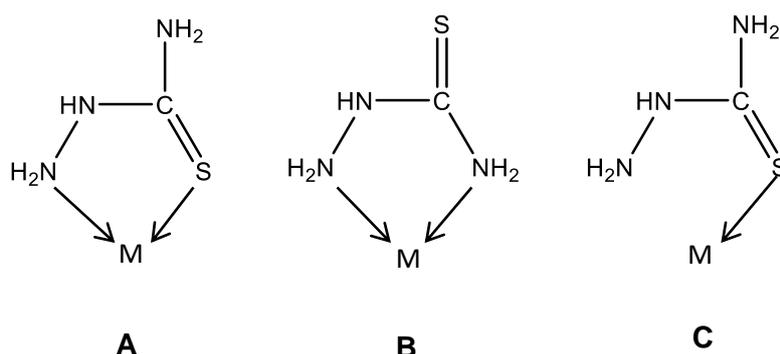


Figura 22: Formas resonantes del imidazol

Los derivados del imidazol se aplican en diferentes campos de estudio que incluyen sensores, catálisis y electrocatálisis, descubrimiento de fármacos, producción de células de combustible y polímeros conductores²³.

La tiosemicarbazida es un ligando ambidentado capaz de formar metalociclos de cinco miembros durante la coordinación (A,B) o uniones monodentadas a través del azufre (C).



La tiosemicarbazida generalmente actúa como un ligando quelante para los iones de metales de transición uniéndose a través del azufre y del átomo de nitrógeno amino terminal, aunque en algunos casos se comportan como ligandos monodentados donde se unen solo a través del azufre²⁴.

Las tiosemicarbazidas son precursores convenientes que han sido ampliamente utilizados en la síntesis heterocíclica. Desde el punto de vista de la actividad biológica, los derivados de la tiosemicarbazida son intermedios y subunidades útiles para el desarrollo de moléculas que tienen interés farmacéutico o biológico²⁵.

²² Allinger, N. L.; *Química Orgánica*; Reverté, 1984.

²³ Ghorbani-Vaguei, R.; Izadkhah, V.; Mahmoodi, J.; Karamian, R.; Ahmadi Khoei, M. *Chem. Mon.* **2018**.

²⁴ Journal. A. *Asian J. Chem.* **2013**, 25, 3113.

²⁵ Taylor. P.; Metwally. M.; Bondock. S.; El-azap. H. *J. Sulfur Chem.* **2011**, 32, 489.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Tal y como hemos visto en la introducción del trabajo, el doble enlace del grupo vinilo de la difosfina vdpp no es susceptible de experimentar ataque nucleofílico cuando está libre, sin embargo se ha observado un notable aumento de su reactividad al coordinar la difosfina a fragmentos metálicos de diversa naturaleza, tales como: carbonilos de elementos del grupo 6, compuestos ciclometalados de paladio y platino, u organometálicos de rutenio.

La coordinación al metal parece activar el doble enlace C=C de la difosfina frente a adiciones de una gran variedad de nucleófilos, debido a la polarización que produce la formación de los enlaces M-P.

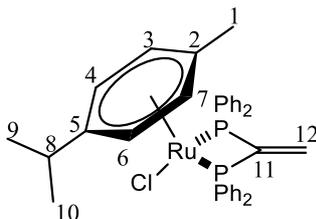
El presente trabajo pretende estudiar la posibilidad de activar el doble enlace de esta difosfina a través de su coordinación a semi-sándwiches de rutenio.

Se ha elegido trabajar con estos compuestos organometálicos ya que, tal y como también se ha comentado en la introducción, estos semi-sándwiches presentan numerosas aplicaciones como anticancerígenos, por lo que podrían ser muy interesantes. También son potentes inhibidores del crecimiento para varios tipos de células cancerígenas como las del melanoma, ovario y mama^{8,26}.

Los compuestos que resultan especialmente activos son aquellos que presentan ligandos bidentados quelato y donde la tercera posición de coordinación es ocupada por un buen grupo saliente.

Por ello, con estos antecedentes se plantean entonces los siguientes objetivos para este trabajo de fin de grado:

- Síntesis de un semi-sándwich de rutenio donde además del areno, las tres posiciones de coordinación estén ocupadas por el ligando vdpp, actuando como ligando bidentado quelato y por un ligando cloruro. Para ello se llevará a cabo la reacción de la sal metálica $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ con la vdpp, esperando que la difosfina se coordine al metal como ligando bidentado quelato.



²⁶ Lenis-Rojas, O.A.; Fernandes, A. R.; Roma-Rodrigues, C.; Baptista, P. V.; Marques, F.; Pérez-Fernández, D. *Dalton Trans*, **2016**, 19127.

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

- Estudio de la reactividad del precursor anterior frente a la adición nucleófila de diversos derivados nitrogenados. En concreto los ligandos elegidos han sido dos imidazoles y una tiosemicarbazida.

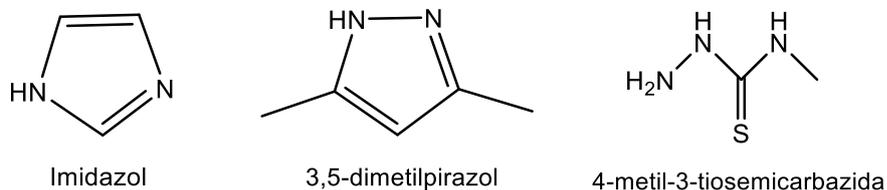


Figura 23: Tipos de ligandos utilizados

En el caso de la reacción con la tiosemicarbazida, la síntesis es especialmente interesante, ya que, dada la versatilidad del ligando son varias los posibles productos de reacción.

- Caracterización de los compuestos sintetizados utilizando las técnicas de caracterización habituales para este tipo de compuestos, tales como IR, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ y de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ y también por espectroscopía de RMN bidimensional COSY, HSQC y HMBC.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES

3.1.1 Reactivos

- Tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II) (Johnson Matthey, 32.70%)
- Trifluorometanosulfonato de plata (AgCF_3SO_3) (Alfa Aesar, 98%)
- 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) (Aldrich, 98%)
- Imidazol
- 3,5-dimetilpirazol
- 4-metil-3-tiosemicarbazida

3.1.2 Disolventes

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

En nuestro caso se utilizan disolventes secos para llevar a cabo la reacción. Para ello, el diclorometano y el cloroformo se someten a reflujo en atmósfera inerte de nitrógeno en presencia de pentóxido de fósforo (P_2O_5) que actúa como agente desecante.

Por otro lado, cuando se preparan los tubos de RMN se utilizan disolventes como cloroformo deuterado o DMSO- d_6 . Se utiliza uno u otro dependiendo del producto que se quiera analizar.

3.1.3 Técnicas de caracterización

- **Espectroscopía de masas:** espectros ESI, fueron realizados en un espectrómetro de masas ESI-Q-q-TOF; modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.
- **Espectroscopía de RMN:** RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300.0 MHz para ^1H , 75 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, 121.5 MHz para $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$) y en BRUKER AC-500F (500.0 MHz para ^1H , 125.0 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, 202.5 MHz para $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$). También se utiliza BRUKER AVANCE III HD 400 MHz (400.1 MHz para ^1H , 100.6 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, 161.9 MHz para $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$).

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 disolventes dimetil

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

sulfóxido deuterado, DMSO-d⁶ (Euriso-Top, 99.80%) y cloroformo deuterado, CDCl₃ (Sigma Aldrich, 99.98%).

- **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 y también un equipo de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)- Thermo Scientific- Nicolet is10.

3.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

3.2.1 Síntesis del precursor.

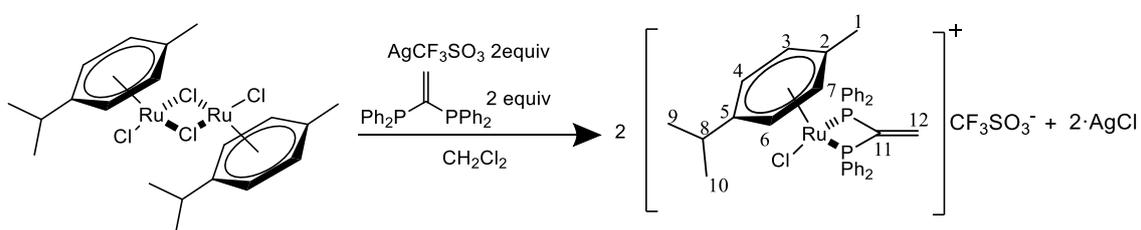


Figura 24: Obtención del precursor.

	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
[RuCl₂(p-cymeno)]₂	202.1	611.90	0.33	1
AgCF₃SO₃	168.1	256.93	0.65	2
vdpp	261.3	396.11	0.66	2
Ru-vdpp	-	816	0.66	2

En un matraz Schlenk de 50 cm³, recubierto por papel de aluminio para evitar la descomposición de la Ag(I) ya que es fotosensible, se pesan 202.1 mg de la sal metálica comercial y 168.1 mg de triflato de plata. A continuación, se añade la mínima cantidad de diclorometano seco (CH₂Cl₂) para disolver los reactivos. Se purga con N₂ durante unos 2-3 minutos y se deja en agitación magnética durante 2 horas aproximadamente. Una vez pasado ese tiempo, se desenvuelve el papel de aluminio y se observa una disolución de color anaranjado con un precipitado amarillo en el fondo del balón que corresponde al cloruro de plata.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se pesan 261.3 mg de vdpp y se introducen en otro matraz Schlenk (50 cm³). Luego se trasvasa la disolución que contiene el precursor al balón de la vdpp a través de una cánula y con la ayuda de la bomba de vacío. Si se hace de esta manera, la disolución no entra en contacto con el aire y se separa muy bien la disolución del precipitado de cloruro de plata. Por último, esta disolución se deja en agitación magnética hasta el día siguiente.

Al día siguiente se observa que la disolución es de color marrón-rojiza. Se vierte en un balón de fondo redondo de 250 cm³ aproximadamente 150 mL de éter dietílico (Et₂O), donde se va echando poco a poco, con la ayuda de una pipeta Pasteur, la disolución de color marrón-rojiza. Se va observando la aparición de un sólido de color amarillento que se filtra a vacío para separarlo de la disolución.

A continuación se procede a la purificación del producto. Para ello se disuelve el sólido en la mínima cantidad de acetona y una vez disuelto se le va añadiendo poco a poco éter dietílico para que precipite el producto y a continuación se filtra a vacío y se seca en el desecador sobre cloruro cálcico.

Se obtiene un sólido de color amarillo con un rendimiento del **13%**.

Se procede a continuación a elaborar el RMN. Con un tubo recogemos una pequeña cantidad de muestra y le añadimos alrededor de 0.5 mL de cloroformo deuterado.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 7.4-7.7 (m, 20H_{Ph-fosfina}), 6.33 (m, 2H, H₁₂), 5.94, 6.01 (a, 4H, H₃/H₇, H₄/H₆), 2.30 (m, 1H, ³J (H₉/H₁₀)= 6.62, H₈), 1.79 (s, 3H, H₁), 1.07 (d, 6H, ³J (H₈)=6.80, H₉/H₁₀).

¹³C-RMN (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 151.8 (t, ¹J (PC₁₁)= 27.7, C₁₁), 139.2 (t, ²J (PC₁₂)= 8.1, C₁₂), 133.8, 132.9 (t, ²J (PC_{orto})= 4.8, 5.2, C_o), 132.4, 131.9 (s, C_p), 130.0, 128.8 (t, ³J (PC_{meta})=5.4, 5.7, C_m), 129.8, 125.7 (t, ¹J (PC_{ipso})=28.1, C_i), 122.4, 119.8 (s, C₂, C₅), 92.7, 91.9 (s, C₃/C₇, C₄/C₆), 31.1 (s, C₈), 22.4 (s, C₉/C₁₀), 18.2 (s, C₁).

³¹P-RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 22.56 (s, 2P).

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 667.12 [M⁺], 270.98 [Ru(p-cimeno)Cl]⁺.

IR-ATR (cm⁻¹): ν_{as}(SO₃) 1261.41, ν_s(CF₃) 1222.73, ν_{as}(CF₃) 1149.46 y ν_s(SO₃) 1029.51.

3.2.2 Adición del imidazol.

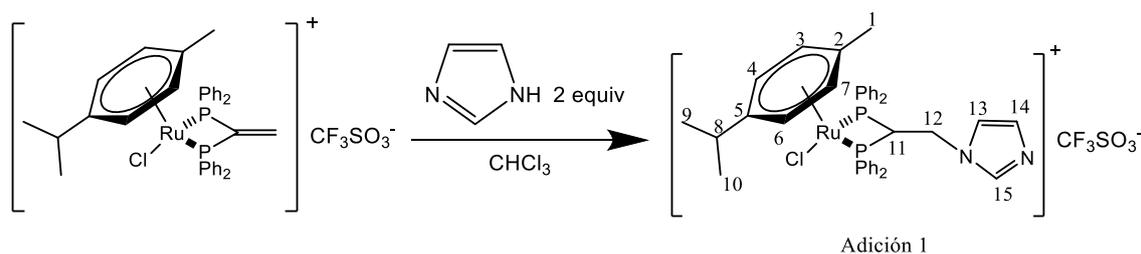


Figura 25: Reacción de adición del imidazol.

	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	30.3	816	0.037	1
Imidazol	5.2	68.08	0.076	2
Adición 1	-	884.09	0.037	1

En un matraz Schlenk, se disuelven 30.3 mg de Ru-vdpp y 5.2 mg de imidazol en la mínima cantidad de cloroformo seco (10 mL). A continuación, la disolución se purga con N₂ durante unos 5 minutos y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez pasado este tiempo, la disolución de color naranja oscuro se deja de agitar y se pasa a un balón de fondo redondo de 25 cm³ para llevarla a sequedad en el rotavapor. El aceite que queda en el balón se arrastra con cloroformo y se lleva a la línea de vacío obteniéndose un sólido de color amarillo anaranjado.

El rendimiento de este producto es del **40%**.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 7.74-7.38 (m, 20H_{Ph-fofina}), 7.04 (s, 1H, H₁₅), 6.64, 6.58 (s, 2H, H₁₃/H₁₄), 6.30, 6.20 (d, 4H, ³J (H₃/H₄)= 6.30, H₃/H₇, H₄/H₆), 5.10 (m, 1H, H₁₁), 3.79 (m, 2H, H₁₂), 2.66 (m, 1H, ³J (H₉/H₁₀)=6.87, H₈), 1.87 (s, 3H, H₁), 1.03 (d, 6H, ³J (H₉/H₈)= 6.89, H₉/H₁₀).

¹³C-RMN (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): 136.7 (s, C₁₅), 134.9, 132.1 (t, ²J (PC_{orto})= 5.1, 4.8, C_o), 133.4, 131.5 (s, C_p), 130.0, 128.6 (t, ³J (PC_{meta})= 5.2, 5.7, C_m), 127.6, 125.1 (t, ¹J (PC_{ipso})= 20.8, C_i), 121.4, 118.0 (s, C₁₃, C₁₄), 117.3, 109.0 (s, C₂, C₅), 95.1, 89.9 (s, C₃/C₇, C₄/C₆), 56.0 (t, ¹J (PC₁₁)= 20.0, C₁₁), 45.1 (t, ²J (PC₁₂)= 4.2, C₁₂), 31.8 (s, C₈), 22.4 (s, C₉/C₁₀), 18.6 (s, C₁).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

^{31}P -RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 21.13 (s, 2P).

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 735.1394 [M^+].

IR-ATR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ 1260.21, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 1224.30, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1159.57 y $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ 1028.72.

3.2.3 Adición del 3,5-dimetilpirazol.

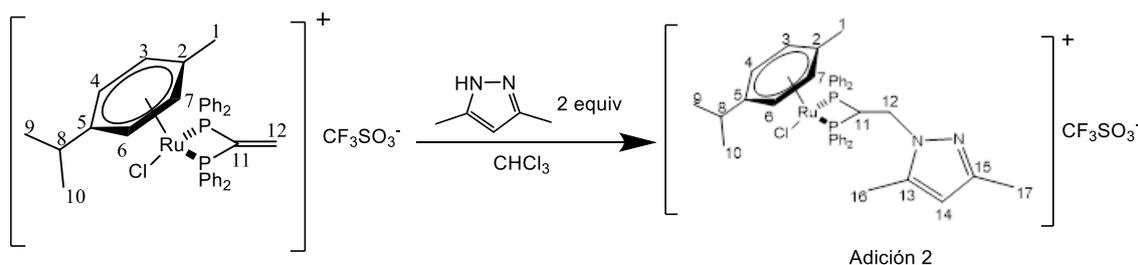


Figura 26: Reacción de adición del 3,5-dimetilpirazol.

	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-vdpp	29.6	816	0.036	1
3,5-dimetilpirazol	7.0	96.13	0.073	2
Adición 2	-	912.12	0.036	1

La síntesis se realiza con la ayuda de un matraz Schlenk provisto de una barra agitadora en la que se echan 29.6 mg de Ru-vdpp y 7.0 mg de 3,5-dimetilpirazol. A continuación, se vierten alrededor de 10 mL cloroformo seco, se purga con N_2 durante unos 5 minutos y luego se deja agitar a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se ha trasvasado a un balón de fondo redondo la disolución de color naranja oscuro y se lleva a sequedad. El aceite que queda en el balón se disuelve en la mínima cantidad de acetona y luego se precipita con éter dietílico. El precipitado de color amarillo se filtra a vacío y se deja secar en el desecador.

El rendimiento de este producto es del **67%**.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 7.6-7.4 (m, 20 $\text{H}_{\text{Ph-fosfina}}$), 6.3-6.2 (d, 4H, 3J (H_3/H_4)= 5.86, H_3/H_7 , H_4/H_6), 5.97 (m, 1H, H_{11}), 5.62 (s, 1H, H_{14}), 3.52 (m, 2H, H_{12}), 2.70 (m, 1H, 3J (H_9/H_{10})= 6.8, H_8), 2.14, 1.98 (s, 6H, $\text{H}_{16}/\text{H}_{17}$), 1.16 (s, 3H, H_1), 1.05 (d, 6H, 3J (H_9/H_8)= 6.87, H_9/H_{10}).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

^{13}C -RMN (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 148.4 (s, C_{15}), 139.4 (s, C_{13}), 135.2, 132.9 (t, $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})= 5.0, 4.8, \text{C}_o$), 133.1, 131.2 (s, C_p), 130.0, 128.3 (t, $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})= 5.1, 5.8, \text{C}_m$), 128.5, 125.9 (t, $^1J(\text{PC}_{\text{ipso}})= 20.8, \text{C}_i$), 115.8, 110.9 (s, C_2, C_5), 105.7 (s, C_{14}), 95.7, 88.2 (s, $\text{C}_3/\text{C}_7, \text{C}_4/\text{C}_6$), 53.3 (t, $^1J(\text{PC}_{11})= 22.1, \text{C}_{11}$), 46.3 (t, $^2J(\text{PC}_{12})= 3.7, \text{C}_{12}$), 32.2 (s, C_8), 22.9 (s, C_9/C_{10}), 19.3 (s, C_1), 13.5, 9.7 (s, $\text{C}_{16}/\text{C}_{17}$).

^{31}P -RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 20.09 (s, 2P), 21.84

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 763.1695 [M^+].

IR-ATR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ 1257.03, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 1222.25, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1142.16 y $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ 1028.55.

3.2.4 Adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida.

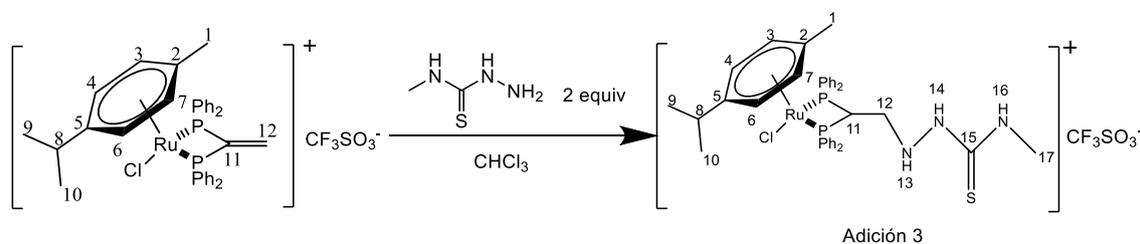


Figura 27: Reacción de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida.

	Masa (mg)	Pm (g/mol)	mmol	Nº eq
Ru-<i>vdpp</i>	30.1	816	0.037	1
4-metil-3-tiosemicarbazida	7.9	105.16	0.075	2
Adición 3	-	921.09	0.037	1

En un balón Schlenk se disuelven, en 10 mL de cloroformo seco, 30.1 mg de precursor y 7.9 mg de 4-metil-3-tiosemicarbazida. A continuación, se purga con una corriente de N_2 durante unos 5 minutos y se deja en agitación magnética a temperatura ambiente, durante 24 horas. Una vez que transcurre este tiempo, se pasa la disolución a un balón de fondo redondo y se lleva al rotavapor. El aceite obtenido se disuelve con la mínima cantidad de acetona y se añade hexano observando la precipitación de un sólido de color amarillo, que se filtra a vacío y se deja en el desecador.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El rendimiento del producto es del **73%**.

^1H -RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): 8.80 (s, 1H, H₁₄), 7.8-7.3 (m, 20_{HPh-fosfina}), 6.90 (a, 1H, H₁₆), 6.57-6.42 (d, 4H, 3J (H₃/H₄)= 6.36, H₃/H₇, H₄/H₆), 5.38 (m, 1H, H₁₃), 5.12 (m, 1H, H₁₁), 2.72 (d, 3H, H₁₇), 2.57 (m, 2H, H₁₂), 2.63 (m, 1H, 3J (H₉/H₁₀)= 1.8, H₈), 1.65 (s, 3H, H₁), 0.96 (d, 6H, 3J (H₉/H₈)= 6.88, H₉/H₁₀).

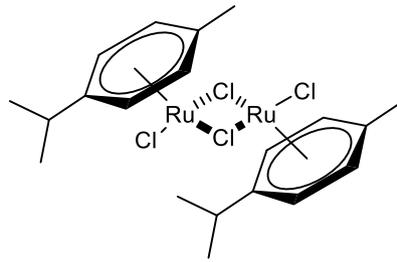
^{13}C -RMN (500 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): 135.0, 133.3 (t, 2J (PC_{orto})= 4.8, 4.1, C_o), 132.8, 131.4 (s, C_p), 129.5, 128.7 (t, 3J (PC_{meta})= 4.9, 5.4, C_m), 129.4, 127.5 (t, 1J (PC_{ipso})= 15.6, C_i), 118.1, 105.3 (s, C₂, C₅), 94.5, 89.6 (s, C₃/C₇, C₄/C₆), 52.0 (s, C₁₁), 50.6 (s, C₁₂), 31.4 (s, C₈), 31.2 (s, C₁₇), 22.5 (s, C₉/C₁₀), 17.9 (s, C₁).

^{31}P -RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm): 17.91 (s, 2P), 22.79

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 772.1369 [M⁺].

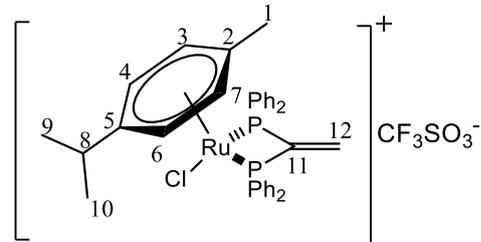
IR-ATR (cm⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ 1245.67, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 1222.88, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1140.21 y $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ 1027.85.

3.3 ESQUEMA GENERAL DE REACCIÓN



Tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II)

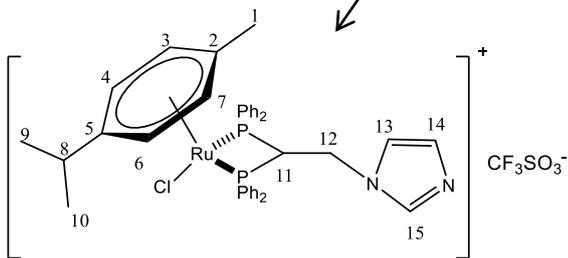
AgCF₃SO₃ y vdpp



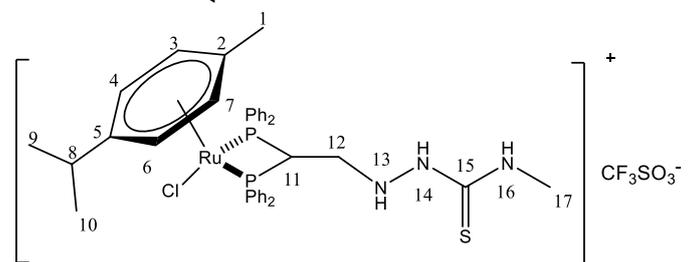
Ru-vdpp

Imidazol
3,5-dimetilpirazol

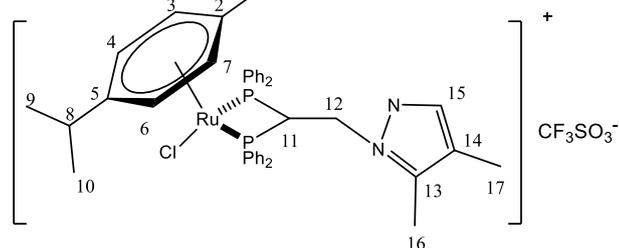
4-metil-3-tiosemicarbazida



Adición 1



Adición 3



Adición 2

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 DIFERENTES TÉCNICAS EMPLEADAS

4.1.1 Espectroscopía RMN

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una espectroscopía de absorción cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencia) por un núcleo magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía cambia su orientación. Esta técnica espectroscópica puede ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos, y solo ser utilizada para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos tales como ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ...

- **^1H -RMN:** la resonancia magnética nuclear de ^1H nos permite deducir la estructura del esqueleto hidrocarbonado de la molécula observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno²⁷.

En nuestro caso, nos permite determinar la presencia de los diferentes ligandos en el complejo de partida y también si ha tenido lugar la adición nucleófila.

- **^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ RMN:** la resonancia magnética nuclear de ^{13}C se presenta normalmente como un complemento a la de protón. Esta técnica aporta una idea del entorno magnético de los átomos de carbono que existen en la molécula. Aproximadamente, el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural pertenecen al isótopo ^{12}C , el cual posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. El isótopo de ^{13}C es menos abundante y presenta un número impar de neutrones por lo que presenta espín magnético. La espectrometría de RMN de ^{13}C es mucho menos sensible que la de ^1H .

En nuestro caso esta técnica será útil para caracterizar los complejos con arenos ya que dependiendo de si está coordinado o libre, las señales aparecerán en diferente zona. Además nos permite confirmar, al igual que la técnica anterior, la adición de los diferentes nucleófilos. Para ello también se utiliza el DEPT ya que en él se observa que los carbonos primarios y terciarios permanecen inalterados, mientras que los secundarios se invierten y los cuaternarios desaparecen.

²⁷ Sierra Alonso, I.; Pérez Quintanilla, D.; Gómez Ruiz, S.; Morante Zarcero, S.; Análisis Instrumental, Netbiblo, 2010.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN: esta técnica nos permite confirmar que la fosfina se ha coordinado al metal, ya que la señal se desplaza mucho respecto a su posición en el espectro del ligando libre. También permite observar el modo de coordinación de la fosfina.

En nuestro caso concreto, la difosfina libre presenta dos átomos de fósforo equivalentes por lo que va a aparecer una única señal en su espectro. Cuando esta difosfina está coordinada podrían darse dos situaciones, una en la que actúe como ligando monodentado y la otra en la que actúe como ligando bidentado. Si actúa como ligando monodentado, los dos fósforos pierden la equivalencia y por lo tanto habría dos señales doblete en el espectro desplazadas de forma diferente ya que una de ellas estará a campo bajo debida a la coordinación del átomo al metal. Si la fosfina actúa como ligando bidentado, puede ser o bien como quelato o como puente entre dos átomos metálicos, en ambos casos, aparecería en el espectro una señal singlete que quiere decir que los dos fósforos son equivalentes.

4.1.2 Espectroscopía de masas

La espectrometría de masas es una técnica capaz de suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa tanto de analitos orgánicos como inorgánicos en muestras complejas así como de su relación isotópica y estructura.

Está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo a su relación m/z , y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado.

Para saber si nuestra molécula es la esperada lo que se hace es comparar el espectro obtenido con una simulación hecha en el ChemDraw.

4.1.3 Espectrometría infrarroja- ATR

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

Tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo.

En nuestro caso, se usa para localizar las bandas que corresponden al triflato, encontrándose bandas correspondientes tanto a las vibraciones asimétricas como a las simétricas de dicho anión.

4.2 ESTUDIO DE LOS DIFERENTES PRODUCTOS

4.2.1 Complejo de partida (Ru-vdpp)

Este complejo se obtiene a partir de la reacción del dímero con puentes cloro con la vdpp. Se produce una rotura de los puentes y se forman dos monómeros iguales con la vdpp coordinada como ligando bidentado quelato.

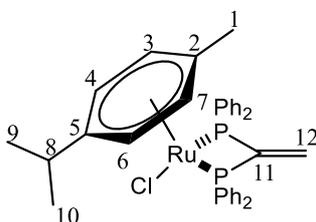


Figura 28: Ru-vdpp

En el espectro de **RMN de ^1H** , en la región a campo bajo entre 7.7 y 7.4 ppm aparece un multiplete que integra por 20 hidrógenos correspondiente a los hidrógenos de los dos grupos fenilo que se encuentran unidos a los átomos de fósforo. A continuación, aparece un multiplete a 6.33 ppm que integra por 2 hidrógenos y corresponde a los protones vinílicos de la vdpp (H_{12}).

En cuanto al grupo p-cimeno se observan varias señales: las señales H_3/H_7 y H_4/H_6 equivalentes dos a dos, aparecen como dos señales anchas a 5.94 y 6.01, a 2.30 ppm aparece la señal correspondiente al H_8 como un multiplete acoplado con los dos metilos del isopropilo, y por último a campo más alto aparecen las señales correspondientes a los tres metilos, apareciendo a 1.79 ppm un singlete correspondiente a los 3 hidrógenos del metilo (H_1) y un doblete a 1.07 ppm ($^3J(\text{H}_8)=6.80$ Hz) que se corresponde con los 6 hidrógenos de los dos metilos del isopropilo del p-cimeno (H_9 y H_{10}).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

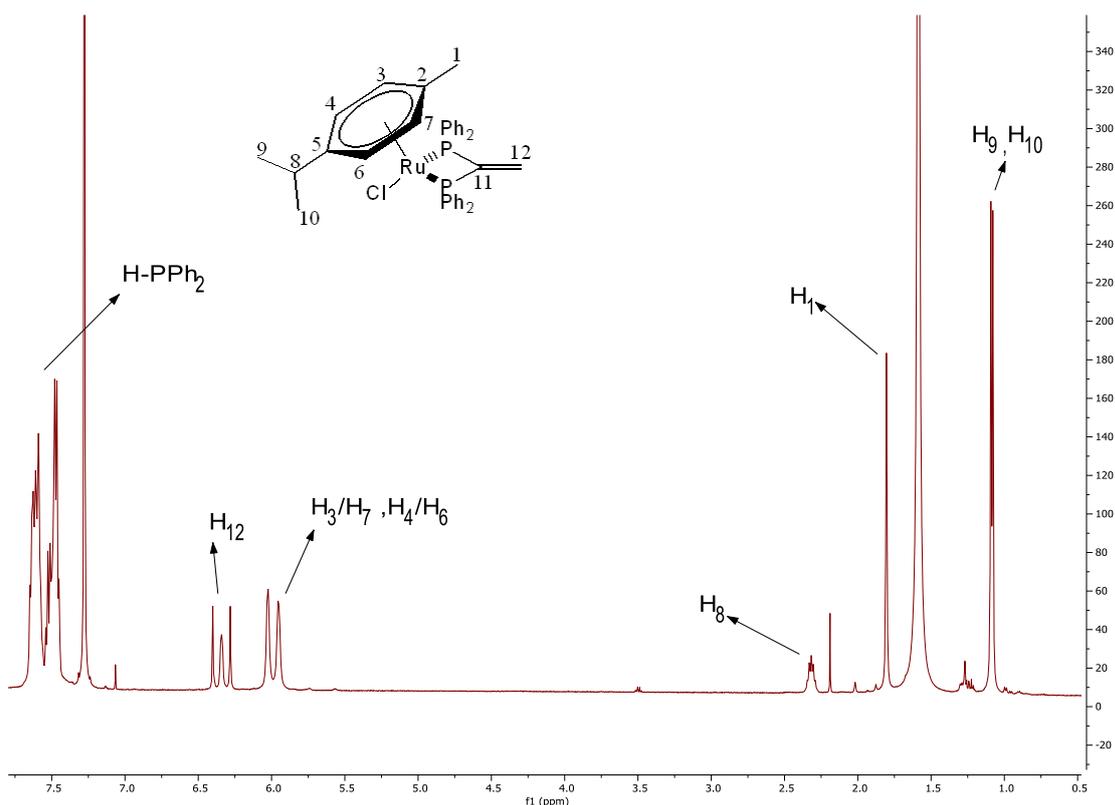


Figura 29: Espectro de RMN de ^1H del Ru-vdpp

En el espectro de **RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** del compuesto Ru-vdpp se puede observar una primera señal a 151.8 ppm ($^1J(\text{PC}_{11}) = 27.7$ Hz) que corresponde al carbono cuaternario C₁₁, apareciendo como un triplete por acoplamiento con los átomos de fósforo. Debido a que este carbono está unido a dos átomos de fósforo, su señal aparece a un campo muy bajo. A 139.2 ppm ($^2J(\text{PC}_{12}) = 8.1$ Hz) aparece otro triplete que equivale al carbono secundario C₁₂. Observando la constante de acoplamiento con los fósforos tanto del C₁₁ como la del C₁₂, ésta es mucho menor en el C₁₂ ya que se encuentra más alejado de los átomos de fósforo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

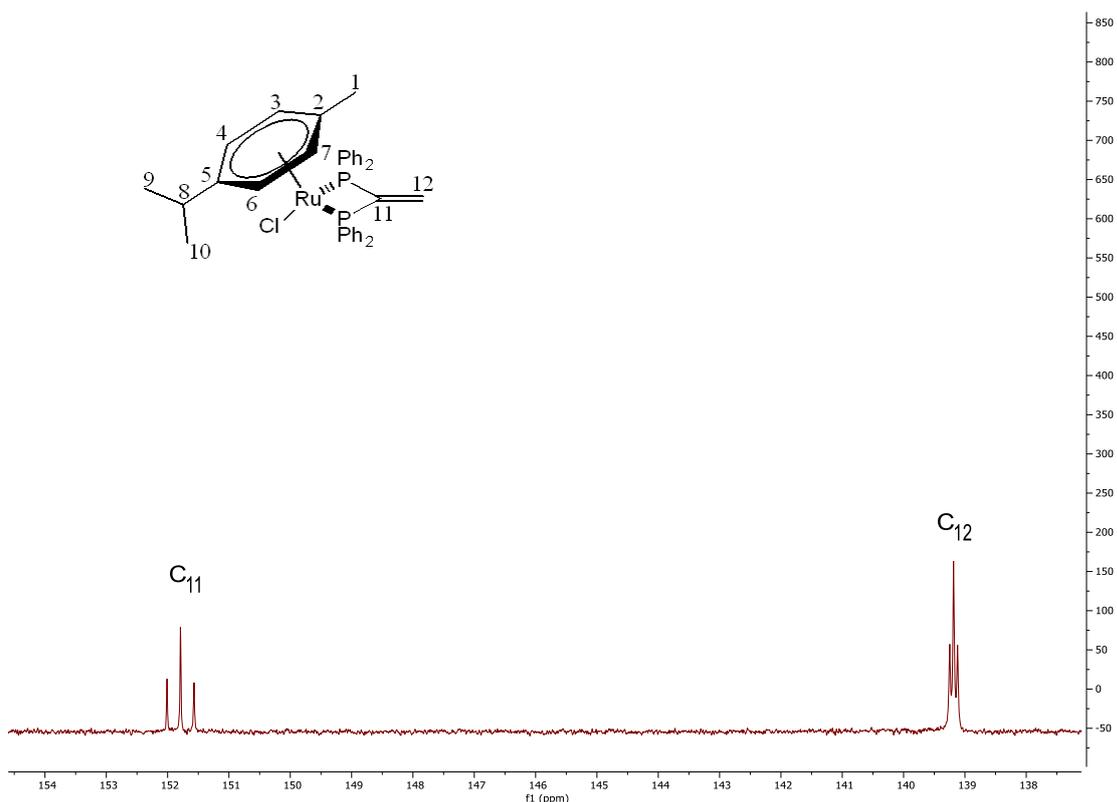


Figura 30: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del Ru-vdpp

En cuanto a los grupos fenilo de la fosfina, se pueden distinguir cuatro tipos diferentes de señales, las cuales son: carbono meta (C_m), para (C_p), orto (C_o) e ipso (C_i). Estas señales aparecen duplicadas ya que existen cuatro grupos fenilo de los cuales dos pertenecen a un fósforo y los otros dos al otro fósforo. Ambos fósforos son equivalentes entre sí pero los anillos bencílicos no son iguales los cuatro sino que son equivalentes dos a dos, por lo que las señales aparecen duplicadas. Estas señales aparecen entre 133 y 125 ppm. Tanto las señales del C_o , C_m y C_i aparecen como tripletes debido al acoplamiento con los átomos de fósforo, y las señales del C_p aparecen como singletes ya que se encuentran demasiado alejados de los átomos de fósforo y no llega a acoplar con ellos. Estas señales son: a 133.8 y 132.9 ppm ($^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=4.8, 5.2$ Hz) las correspondientes al C_o , a 130.0 y 128.8 ppm ($^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=5.4, 5.7$ Hz) las correspondientes al C_m y a 129.8 y 125.7 ppm ($^1J(\text{PC}_{\text{ipso}})=28.1$ Hz) las que corresponde al C_i . En cuanto a las señales del C_p , estas se encuentran a 132.4 y 131.9 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

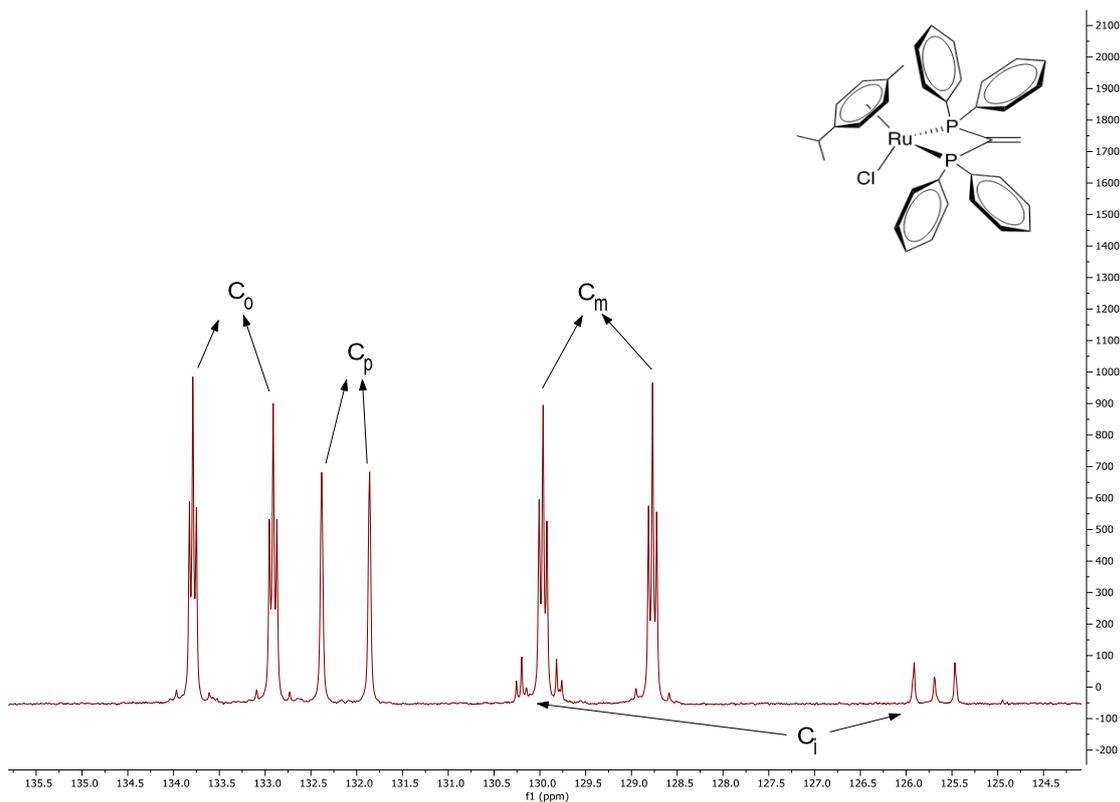


Figura 31: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del Ru-vdpp

El ligando p-cimeno presenta dos carbonos cuaternarios que aparecen como singletes a 122.4 y 119.8 ppm (C_2 y C_5). Presenta también otras dos señales a 92.7 y 91.9 ppm que corresponden con los cuatro carbonos equivalentes dos a dos C_3/C_7 y C_4/C_6 .

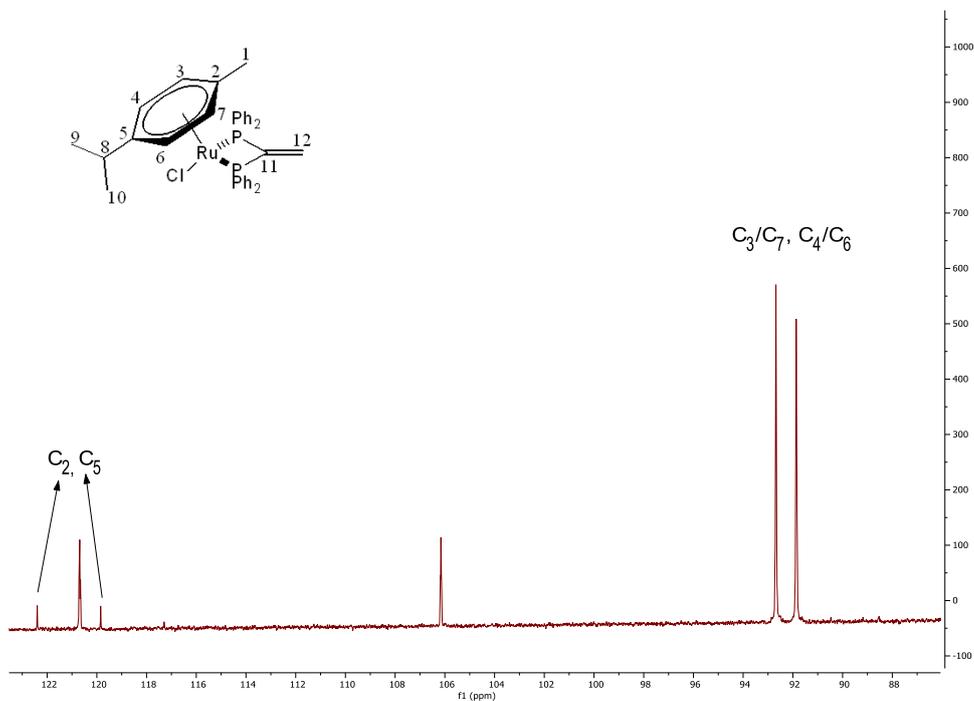


Figura 32: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del Ru-vdpp

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por último, aparece a 31.1 ppm el singlete que corresponde al C₈ y a campo más alto, dos singletes a 22.4 y 18.2 ppm que son los metilos del isopropilo y el metilo del p-cimeno. (C₉, C₁₀ y C₁ respectivamente).

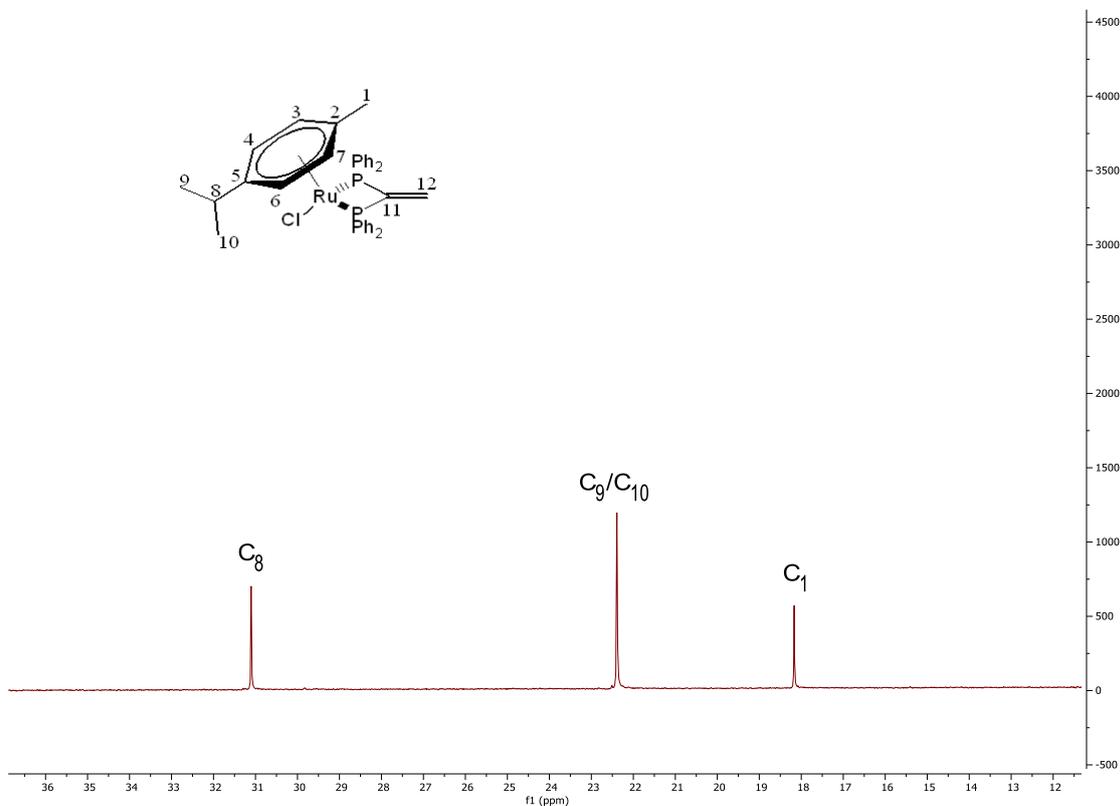


Figura 33: Espectro parcial de RMN de ¹³C del Ru-vdpp

Con la ayuda del espectro **DEPT** se ha podido diferenciar los carbonos cuaternarios ya que estos desaparecen, y los carbonos secundarios los cuales en estos espectros se invierte su orientación. En la siguiente figura se observan rodeados con una elipse los carbonos cuaternarios y con un rectángulo el carbono secundario que tal y como acabamos de ver corresponden, de izquierda a derecha a los carbonos C₁₁, C₁₂, C₂, y C₅.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

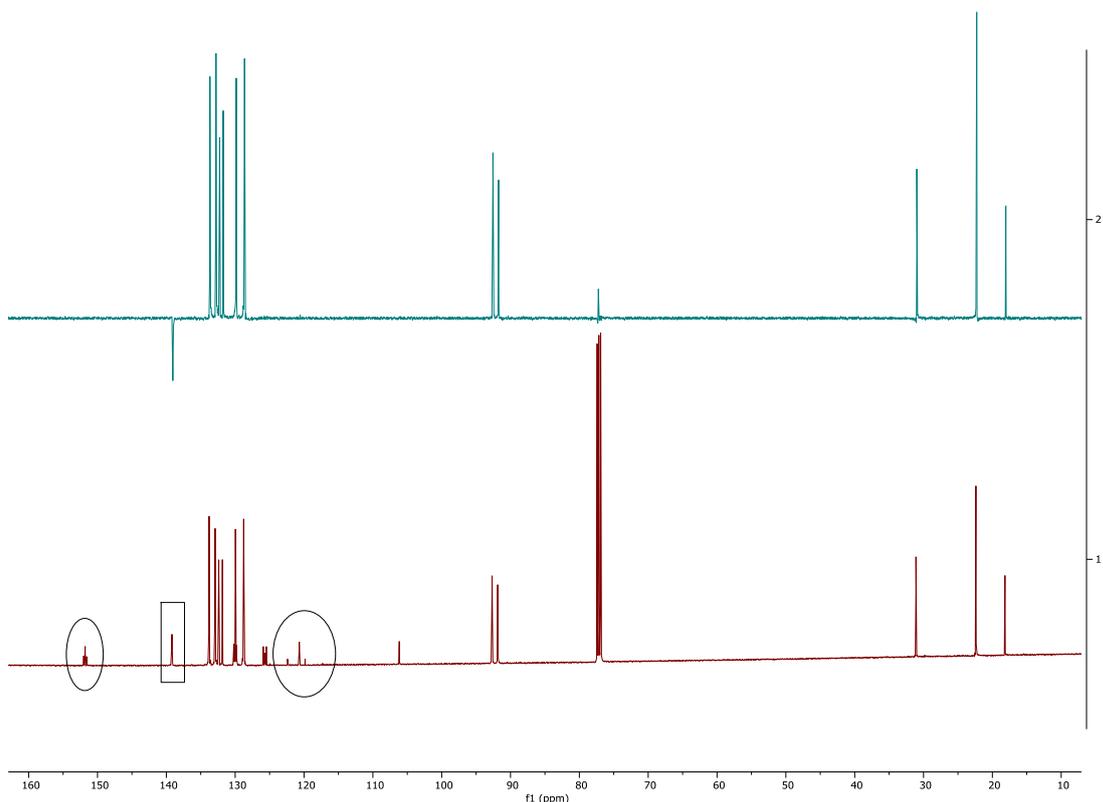


Figura 34: Espectro de RMN de ^{13}C y DEPT del Ru-vdpp

En el espectro de **RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$** se puede observar una única señal a 22.56 ppm por lo que se deduce que los dos átomos de fósforo son equivalentes entre sí y también que la vdpp está actuando como ligando bidentado quelato. Esto se confirma gracias a que la señal aparece notablemente desplazada con respecto a su posición en el espectro de la fosfina libre, en el que aparece como un singlete a -2.9 ppm²⁸.

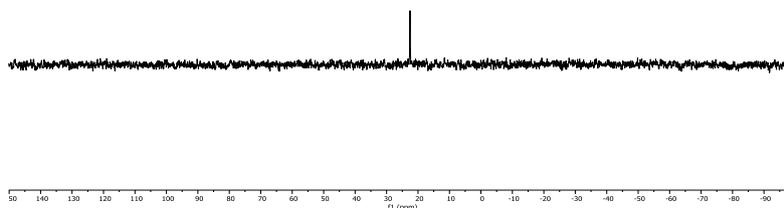


Figura 35: Espectro de RMN de ^{31}P del Ru-vdpp

²⁸ Garrou, P.E; *Chem. Rev.* **1981**, *18*, 229.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En cuanto al espectro de **masas**, se puede observar una señal bien definida que corresponde al ión molecular y se encuentra a una relación m/z de 667.12 una tras haber perdido el ión triflato. También podemos observar un pico a 270.98 que corresponde al fragmento $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}]^+$.

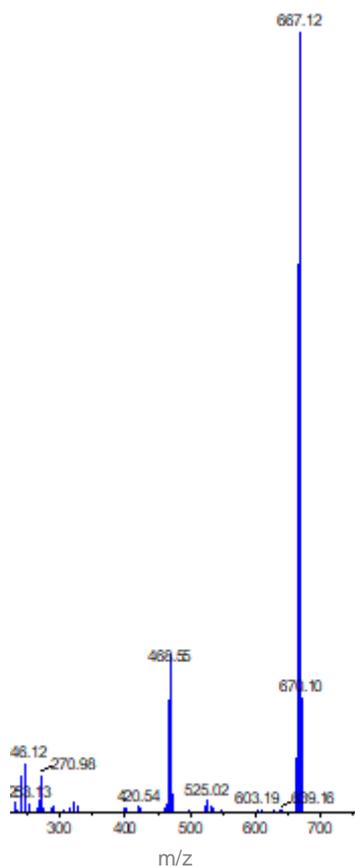


Figura 36: Espectro de masas del Ru-vdpp

Con la ayuda del espectro de **IR** se puede confirmar la presencia del triflato como contraión gracias a la aparición de las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del anión triflato: $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ 1261.41 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 1222.73 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1149.46 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ 1029.51 cm^{-1} .

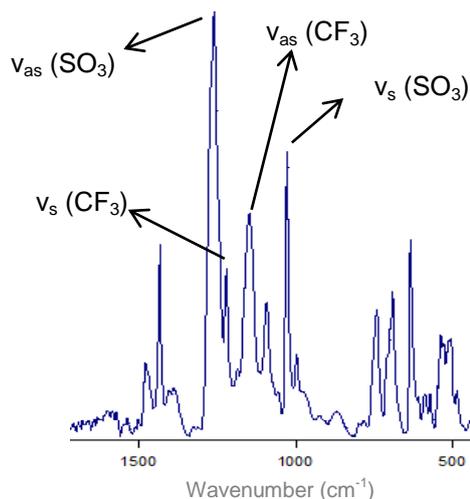


Figura 37: Espectro de IR-ATR del Ru-vdpp

4.2.2 Adición del imidazol

La adición tiene lugar al reaccionar el compuesto Ru-vdpp con el imidazol en una relación molar 1:2 con exceso del Nuc^- dando lugar al siguiente compuesto:

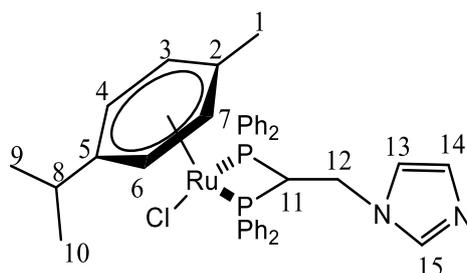


Figura 38: Producto de adición del imidazol

En el espectro de **RMN de ^1H** , las señales correspondientes a los protones de los fenilos de las fosfinas se encuentran en la misma posición y no hay cambios con respecto al compuesto de partida Ru-vdpp.

En cuanto a las señales del p-cimeno, se encuentran en torno a 6 ppm dos dobletes que se corresponden con los hidrógenos H_3/H_7 y H_4/H_6 equivalentes dos a dos. El hidrógeno H_8 aparece como un multiplete a 2.66 ppm. En cuanto a las otras señales del p-cimeno, se encuentran a un campo más alto ya que aparecen a 1.87 y 1.03 ppm, la primera de ellas es un singlete que integra por los 3 hidrógenos del metilo H_1 y la segunda señal es un doblete que integra por los 6 hidrógenos de los metilos del isopropilo (H_9 y H_{10}). Se puede confirmar que estas señales son muy parecidas a las del espectro del compuesto de partida Ru-vdpp.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los cambios que se observan con respecto al espectro del compuesto de partida son la presencia de un multiplete a 5.10 ppm que corresponde con el hidrógeno H₁₁ que no aparecía en el espectro del precursor, y también el desplazamiento del multiplete que corresponde con los dos hidrógenos del H₁₂ que aparecía en torno a 6.33 ppm hasta 3.79 ppm debido al cambio de hibridación de este carbono, C₁₂, de sp² a sp³.

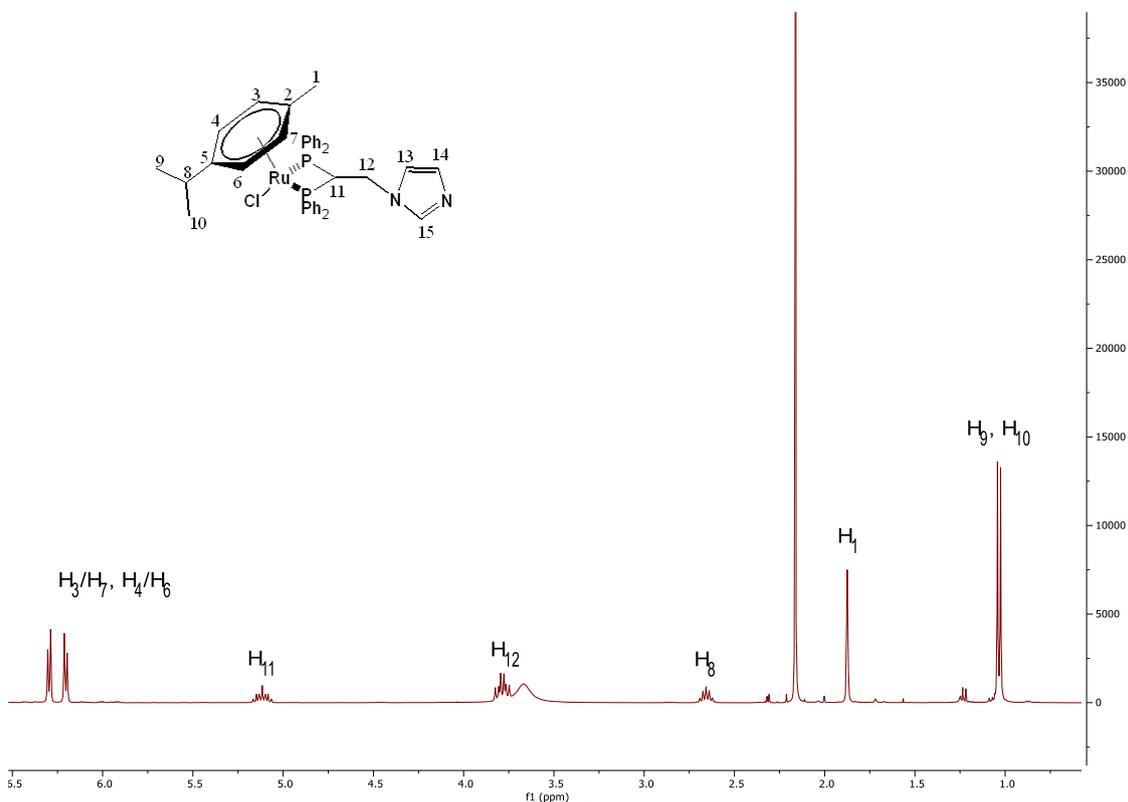


Figura 39: Espectro parcial de RMN de ¹H del producto de adición del imidazol

Por último, queda mencionar la aparición de otras tres señales nuevas que corresponden a los hidrógenos del imidazol adicionado. Una de ellas aparece como un singlete a 7.04 ppm y se corresponde con el hidrógeno H₁₅ y las otras dos señales salen como dos singletes a 6.64 y 6.58 ppm que equivalen a los dos hidrógenos H₁₃ y H₁₄.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

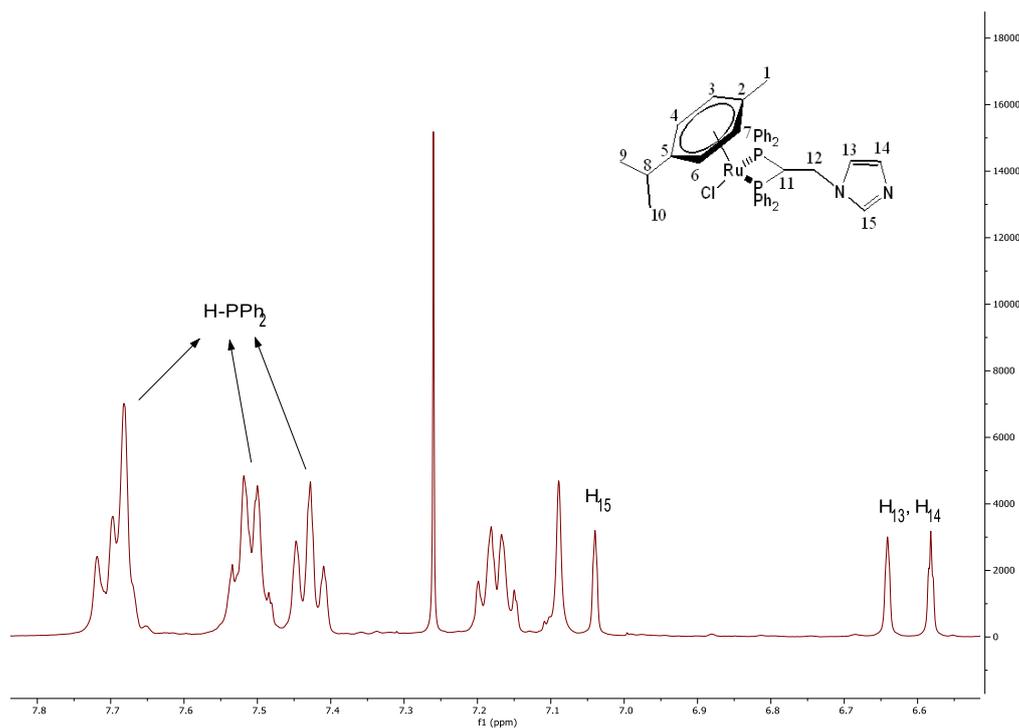


Figura 40: Espectro parcial de RMN de ^1H del producto de adición del imidazol

En el espectro de **RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$** las señales correspondientes a los anillos fenílicos de la fosfina se encuentran en la misma zona que en el compuesto de partida. Estas señales aparecen como tripletes y singletes. Los carbonos orto, meta e ipso como tripletes a 134.9 y 132.1 ppm ($^2J(\text{PC}_{\text{orto}})= 5.1, 4.8$ Hz), 130.0 y 128.6 ppm ($^3J(\text{PC}_{\text{meta}})= 5.2, 5.7$ Hz) y 127.6 y 125.1 ppm ($^1J(\text{PC}_{\text{ipso}})= 20.8$ Hz) respectivamente. Los carbonos para aparecen como singletes a 133.4 y 131.5 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

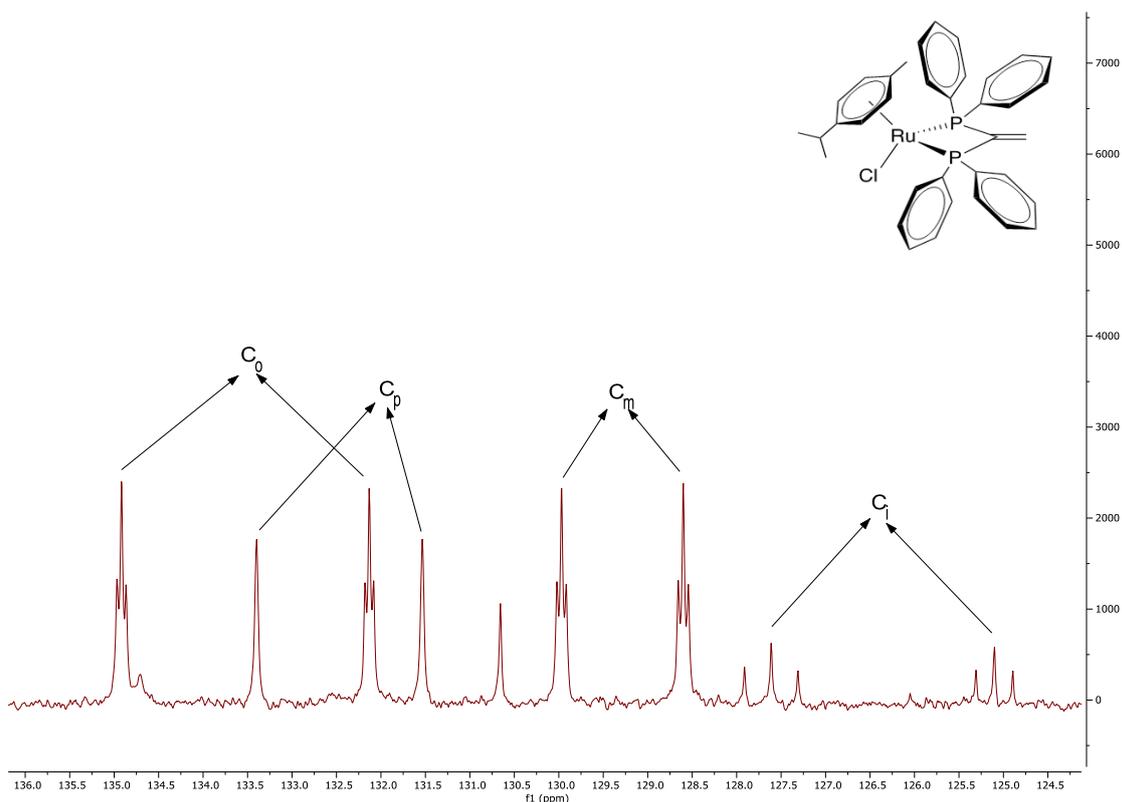


Figura 41: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del producto de adición del imidazol

También las señales del p-cimeno aparecen en la misma zona que en el compuesto de partida. Se encuentran entre 90 y 120 ppm como cuatro singletes, dos de ellos correspondientes a los carbonos cuaternarios C_2 y C_5 a 117.3 y 109.0 ppm que desaparecen en el DEPT, y otras dos señales que se corresponden a los cuatro carbonos equivalentes dos a dos C_3/C_7 y C_4/C_6 que aparecen a 95.1 y 89.9 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

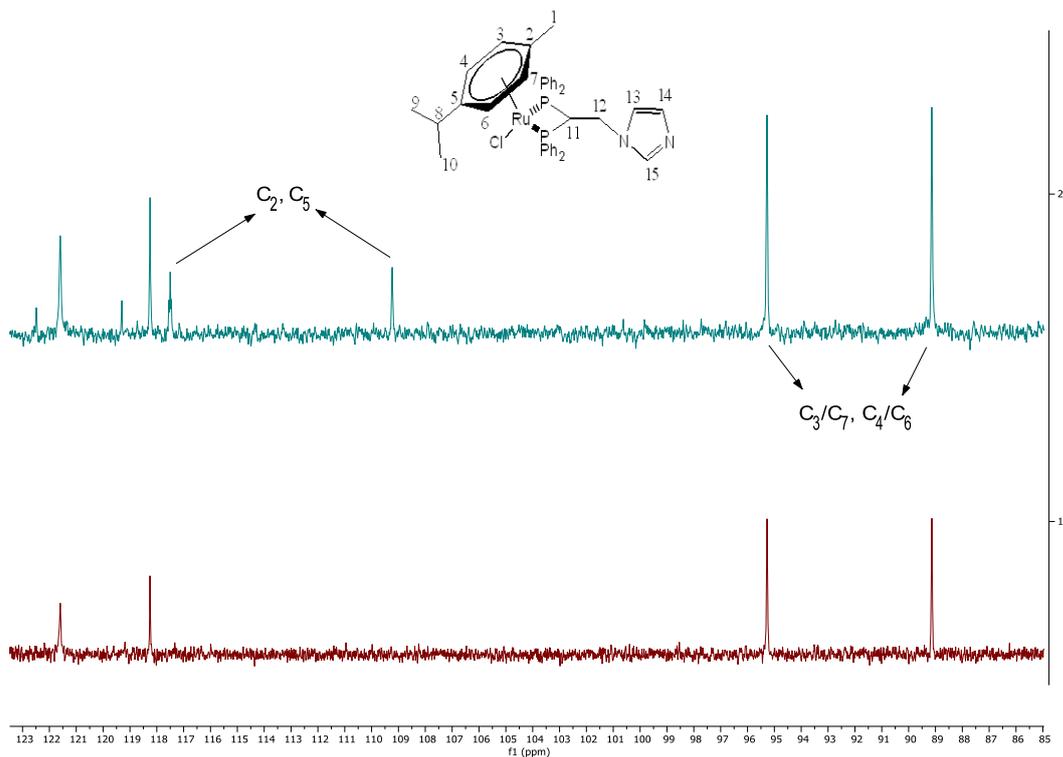


Figura 42: Espectro parcial de RMN de ¹³C y DEPT del producto de adición del imidazol

El C₈ aparece como un singlete a 31.8 ppm y los metilos del isopropilo a 22.4 ppm como un singlete (C₉ y C₁₀). El C₁ aparece como un singlete a 18.6 ppm.

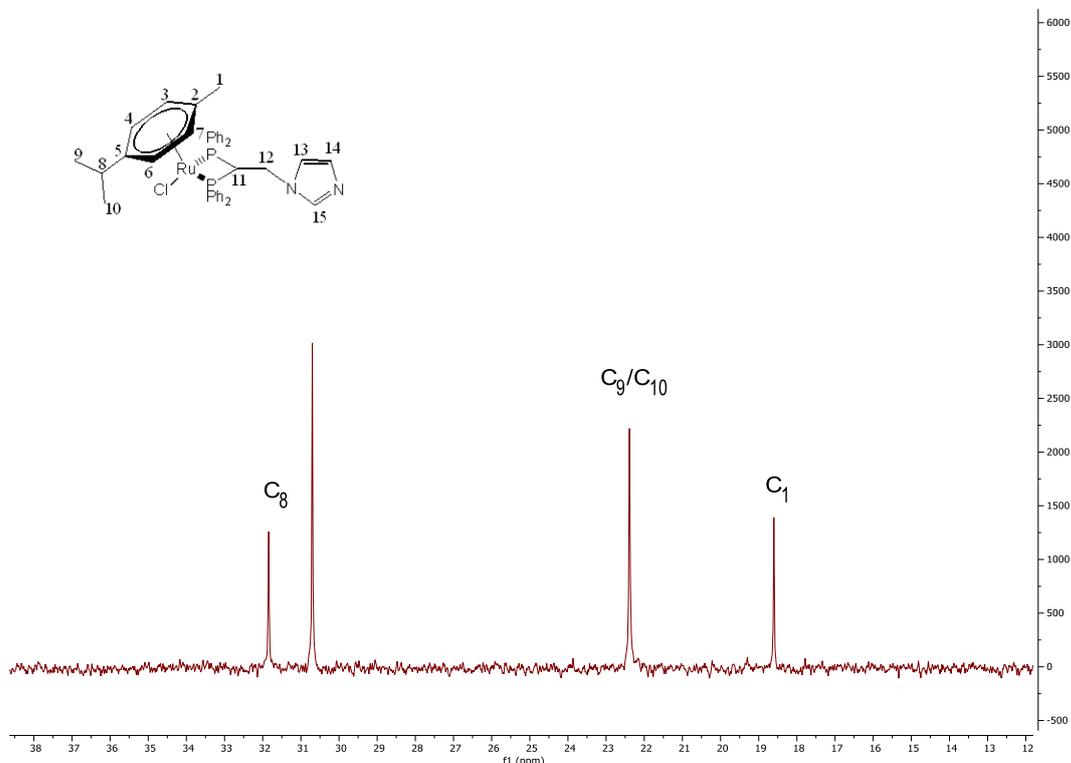


Figura 43: Espectro parcial de RMN de ¹³C del producto de adición del imidazol

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las señales correspondientes al C_{11} y C_{12} se encuentran desplazadas notablemente con respecto al precursor. Éstas aparecen como tripletes a 56.0 y 45.1 ppm respectivamente. Esta asignación se confirma en el DEPT, donde la señal del C_{12} aparece invertida ya que es un carbono secundario.

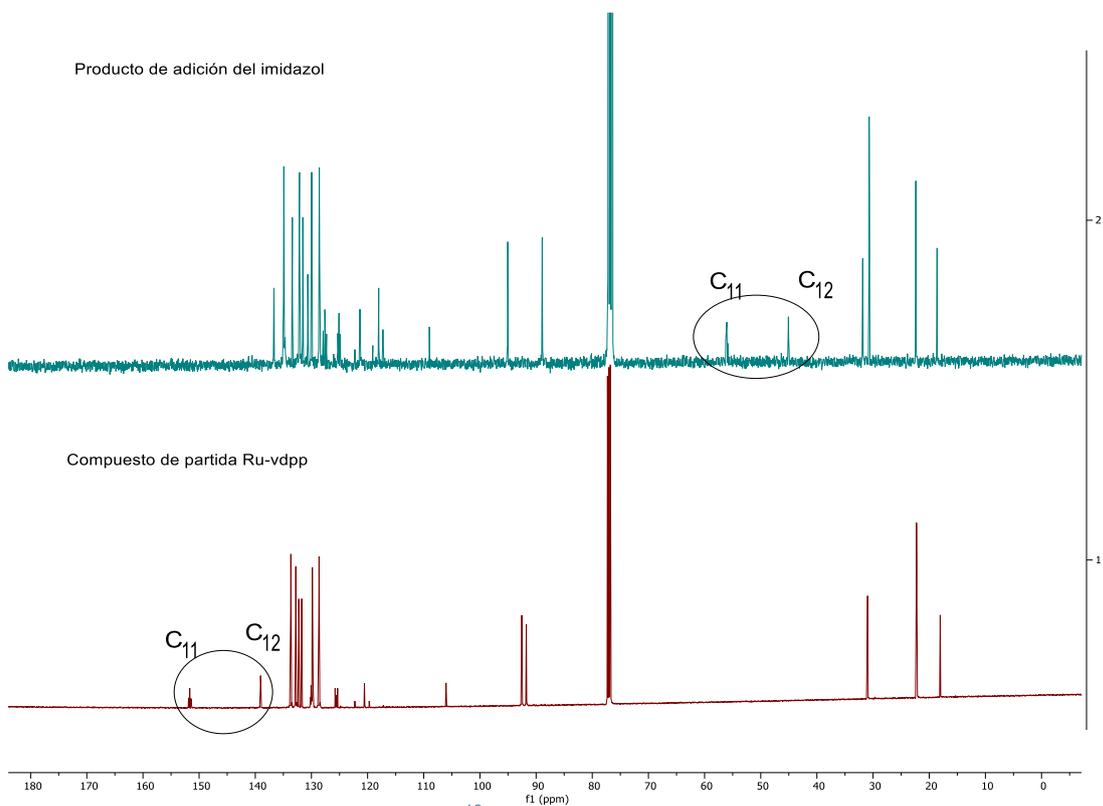


Figura 44: Espectros de RMN de ^{13}C del producto de adición del imidazol y del precursor

Por último hay que mencionar las señales correspondientes a los carbonos del imidazol. La señal C_{15} aparece como un singlete a 136.7 ppm y las señales C_{13} y C_{14} aparecen también como singletes a 121.4 y 118.0 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

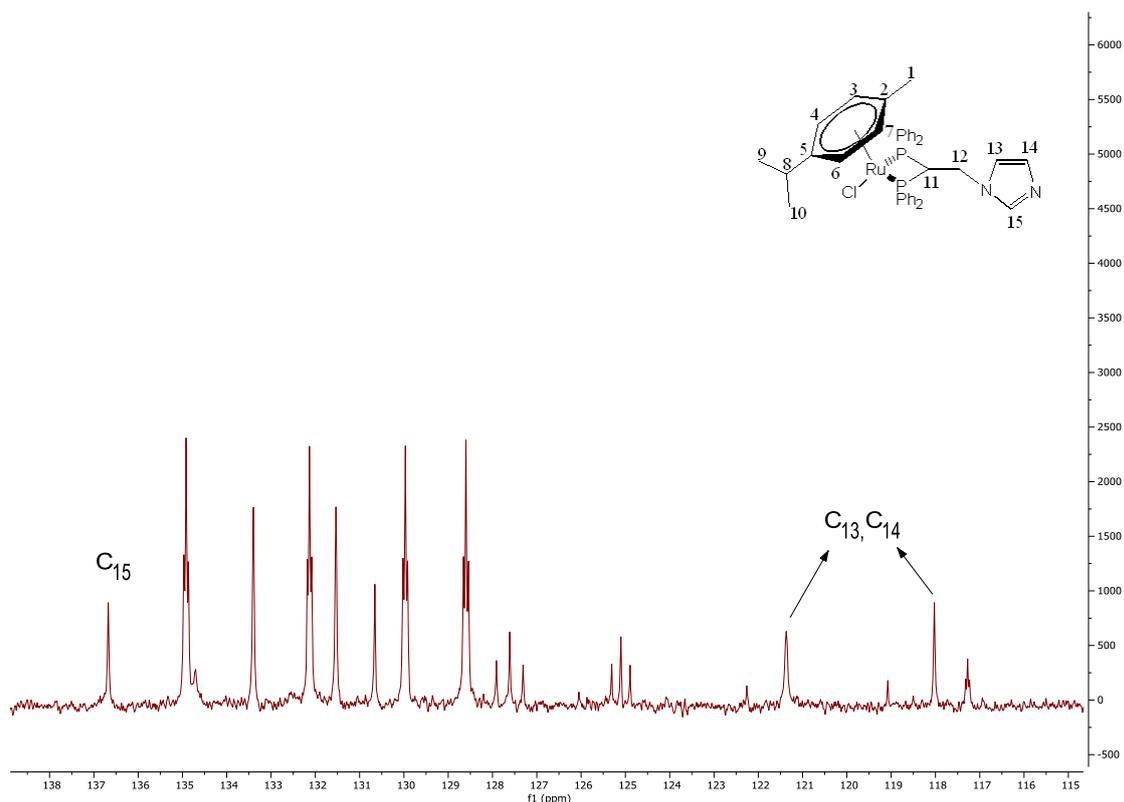


Figura 45: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del producto de adición del imidazol

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ solo se observa una señal singlete a 21.13 ppm lo que demuestra la coordinación de los dos átomos de fósforo con el rutenio.

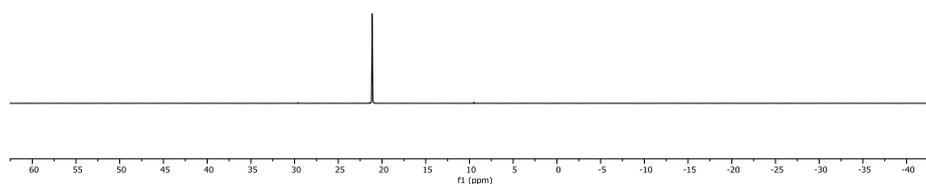


Figura 46: Espectro de RMN de ^{31}P del producto de adición del imidazol

En el espectro de IR aparecen las mismas bandas correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del triflato que en el espectro del compuesto de partida. En

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

concreto, en este caso las señales salen a $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ 1260.21 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 1224.30 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1159.57 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ 1028.72 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de este anión como contraión.

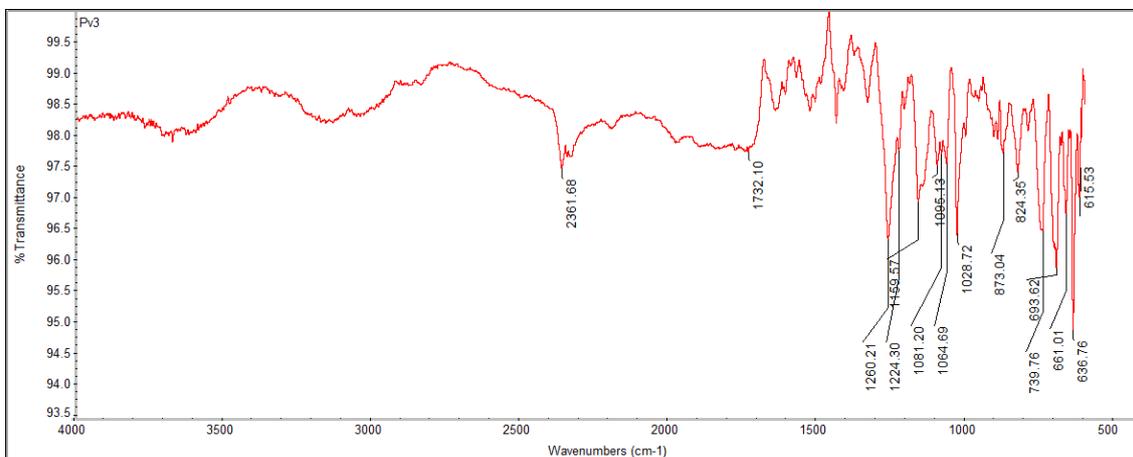


Figura 47: Espectro de IR-ATR del producto de adición del imidazol

En el espectro de **masas** podemos observar la señal del ión molecular $[\text{M}^+]$ a una relación m/z de 735.1394 una tras la pérdida del contraión triflato.

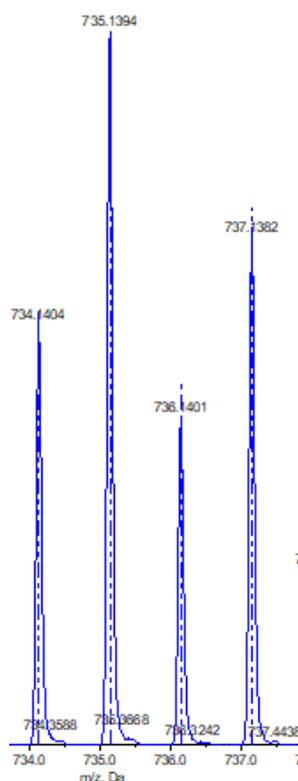


Figura 48: Espectro de masas del producto de adición del imidazol

4.2.3 Adición del 3,5-dimetilpirazol

La adición tiene lugar al reaccionar el compuesto Ru-vdpp con el 3,5-dimetilpirazol en una relación molar 1:2 con exceso del Nuc⁻ dando lugar al siguiente compuesto:

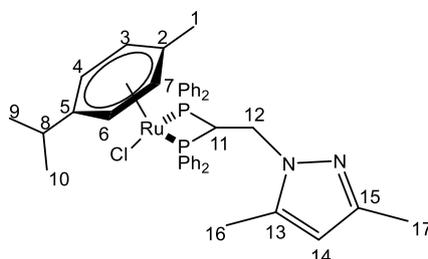


Figura 49: Producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

En el espectro de **RMN de ¹H**, al igual que en el del compuesto de la adición anterior, las señales que corresponden a los protones de los fenilos de las fosfinas y las señales del p-cimeno se encuentran en la misma posición y no hay cambios importantes respecto a las del compuesto de partida Ru-vdpp.

Comparado con el espectro del compuesto de partida Ru-vdpp, aparecen también las dos señales características que confirman que la adición ha sido realizada. Estas dos señales son H₁₁ y H₁₂. La primera de ellas integra por un hidrógeno y se encuentra a 5.97 ppm y la segunda integra por dos hidrógenos y está a 3.52 ppm.

En cuanto a las señales correspondientes al nucleófilo adicionado, se encuentran tanto a campo alto como a campo bajo. A campo más alto aparecen en torno a 2 ppm dos señales que corresponden a los 6H de los metilos H₁₆ y H₁₇. La señal que se encuentra a un campo más bajo es la del hidrógeno H₁₄ a un desplazamiento de 5.62 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

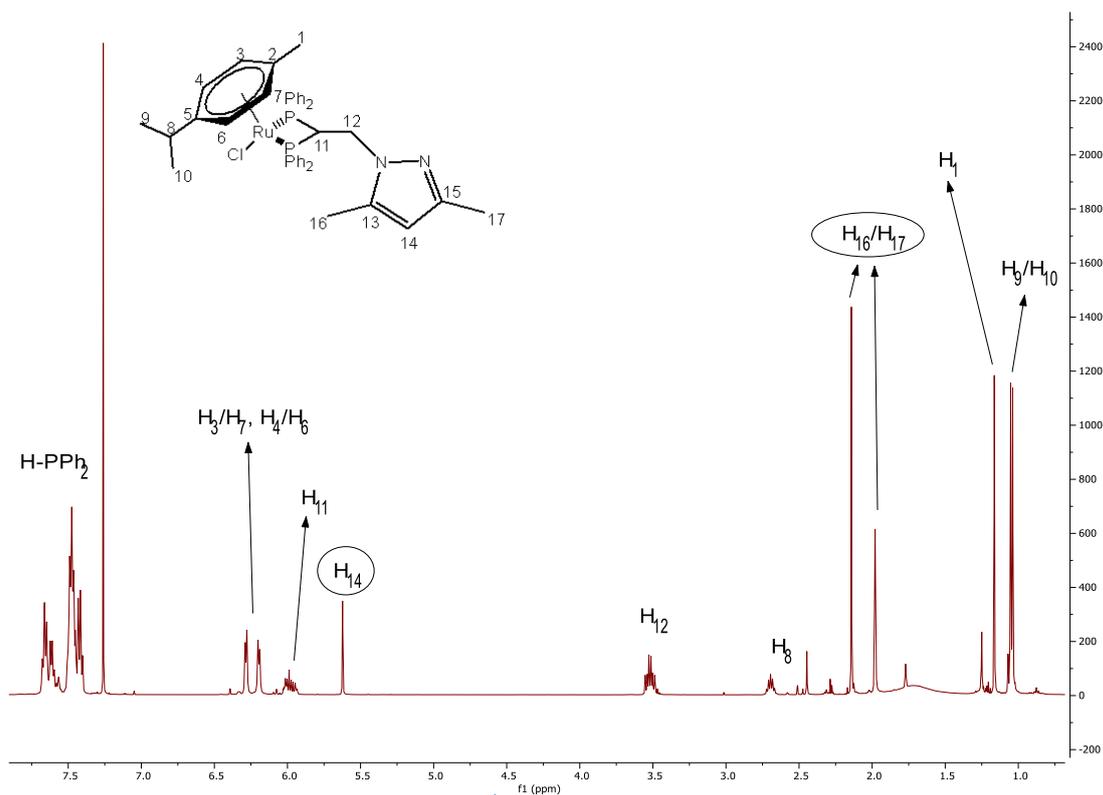


Figura 50: Espectro de RMN de ^1H del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

En el espectro de **RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$** , las señales correspondientes a los carbonos de los fenilos de la fosfina se encuentran en una zona muy parecida a la del espectro de la adición anterior y también a la del compuesto de partida.

Con respecto a las señales del p-cimeno, se encuentran a un desplazamiento igual que en el espectro del producto de la primera adición, en torno a 90-120 ppm. Todas las señales aparecen como singletes, dos de ellos son los carbonos cuaternarios C_2 y C_5 que se encuentran a 115.8 y 110.9 ppm y los otros dos se corresponden a los cuatro carbonos equivalentes dos a dos C_3/C_7 y C_4/C_6 que aparecen a 95.7 y 88.2 ppm. Los carbonos C_2 y C_5 al ser cuaternarios desaparecen en el DEPT como se observa en el espectro siguiente. También se puede observar en esta zona del espectro una señal a 105.7 ppm que se corresponde con el C_{14} , siendo este un singlete y que pertenece a uno de los carbonos del 3,5-dimetilpirazol adicionado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

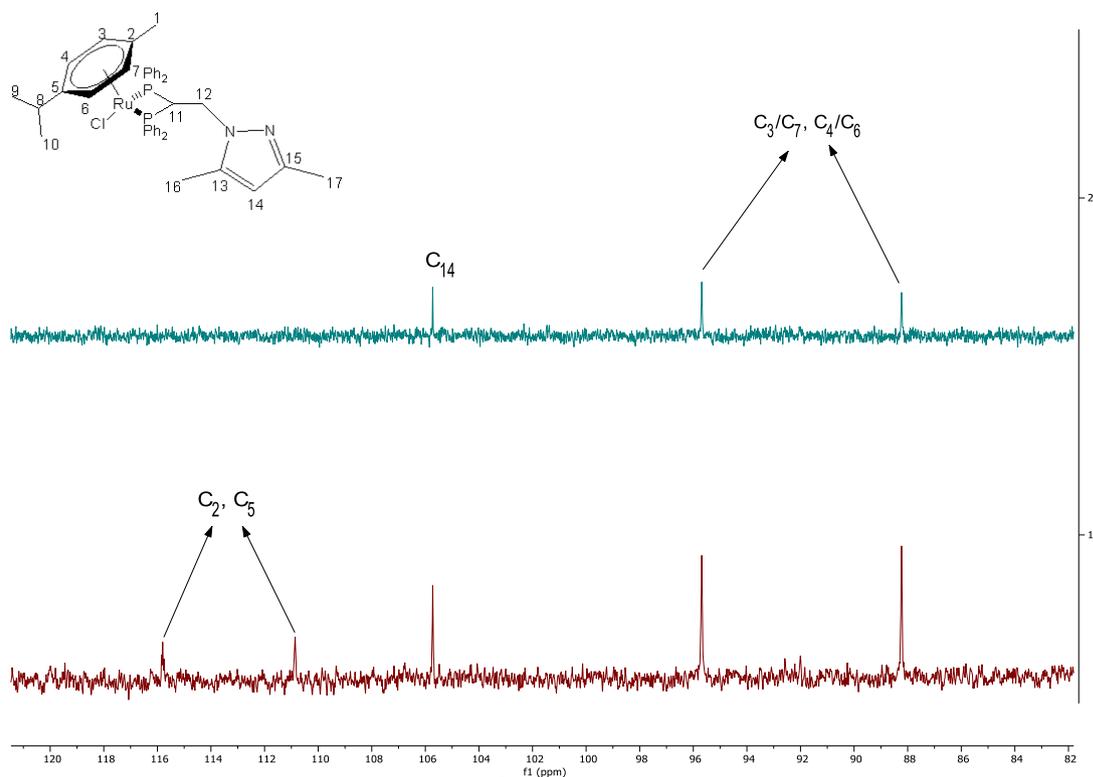


Figura 51: Espectro parcial de RMN de ^{13}C y DEPT del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

A campo alto, en este caso, además de las señales de los metilos correspondientes al C₁, C₈, C₉/C₁₀ que aparecen como singletes a 19.3 ppm, 32.2 ppm y 22.9 ppm respectivamente, se observan también dos señales de la adición del 3,5-dimetilpirazol (C₁₆, C₁₇), en concreto dos singletes a 13.5 y 9.7 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

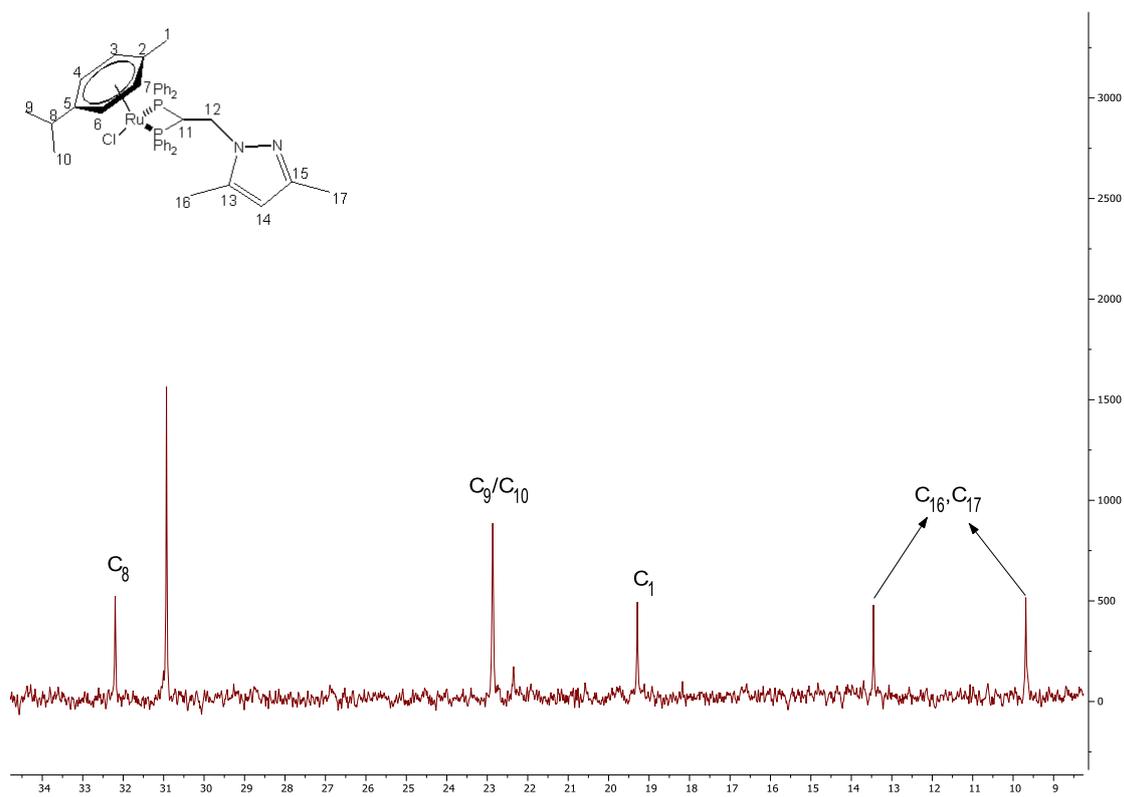


Figura 52: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

Por último, resaltar que a campo muy bajo aparecen dos señales singlete correspondientes a los carbonos cuaternarios C_{13} y C_{15} del 3,5-dimetilpirazol. Al ser dos carbonos cuaternarios, pasa igual que con los del p-cimeno, que desaparecen sus señales en el DEPT, tal y como aparece en la figura 53.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

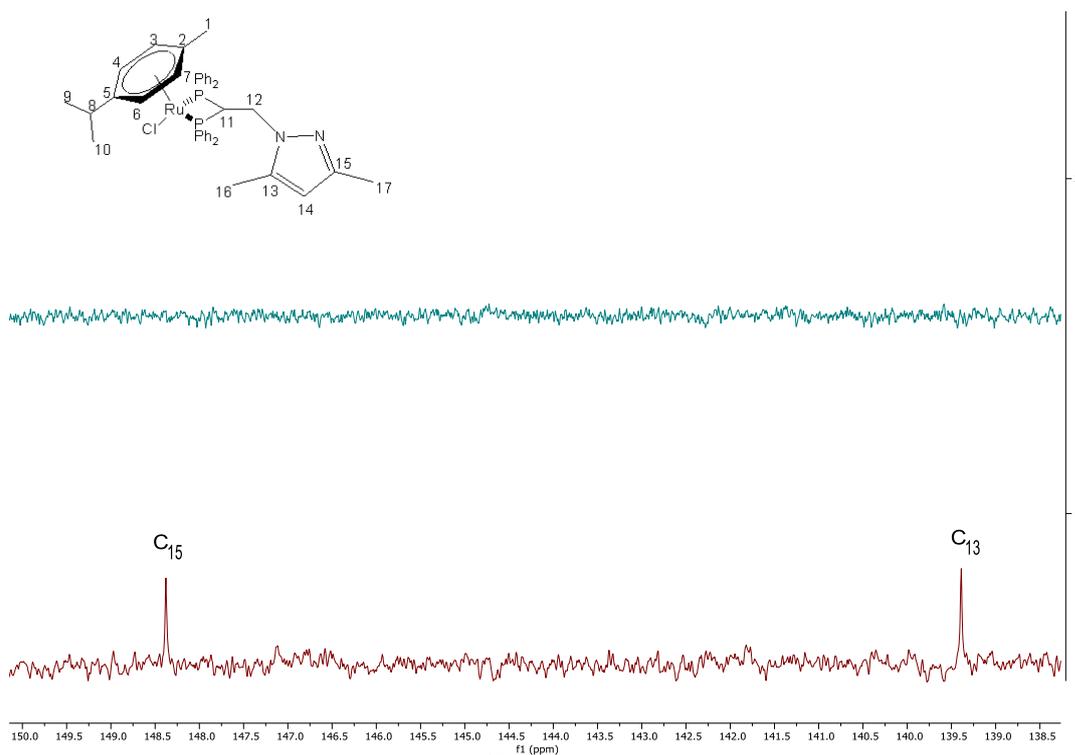


Figura 53: Espectro parcial de RMN de ^{13}C y DEPT del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

Por último las señales pertenecientes al C_{11} y C_{12} aparecen como tripletes, como consecuencia de su acoplamiento con los dos átomos de fósforos, a 53.3 y 46.3 ppm respectivamente, por lo que también hay un desplazamiento muy claro con respecto a su posición en el espectro del compuesto de partida, en el que aparecían a 151.8 y 139.2 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

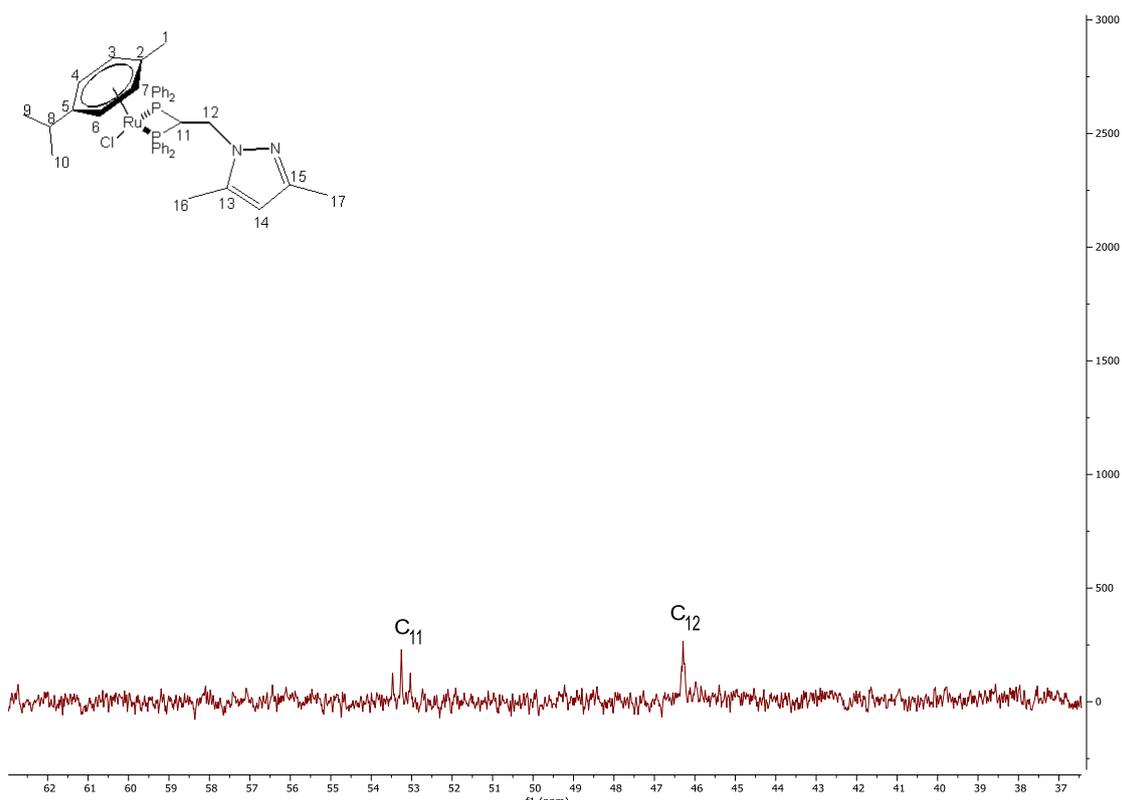


Figura 54: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

En el espectro de **RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$** aparecen dos señales, una a 20.09 ppm en forma de singlete lo que demuestra la coordinación de los dos átomos de fósforo con el rutenio, y la otra a 21.84 ppm lo que parece indicar que aún existe compuesto de partida Ru-vdpp.

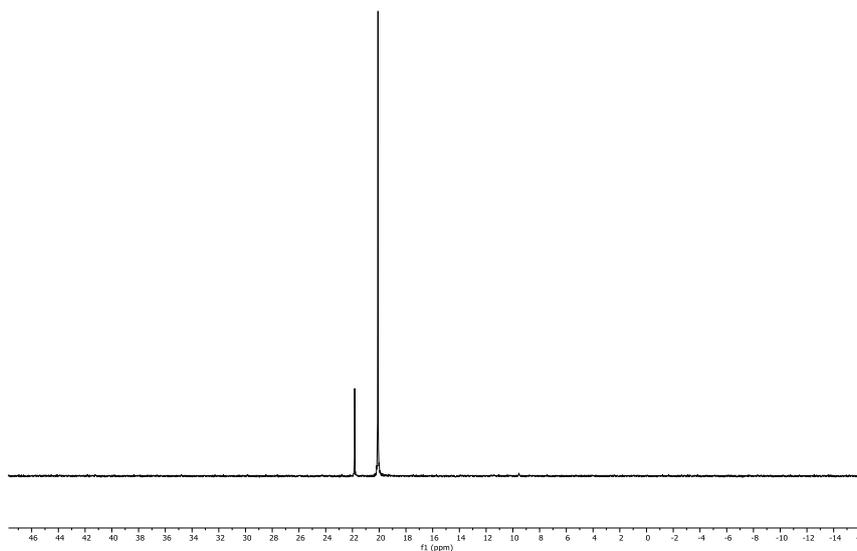


Figura 55: Espectro de RMN de ^{31}P del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de **IR** aparecen las mismas bandas que en los espectros del compuesto de partida y del producto de adición del imidazol. Estas aparecen a $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ 1257.03 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 1222.25 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1142.16 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ 1028.55 cm^{-1} .

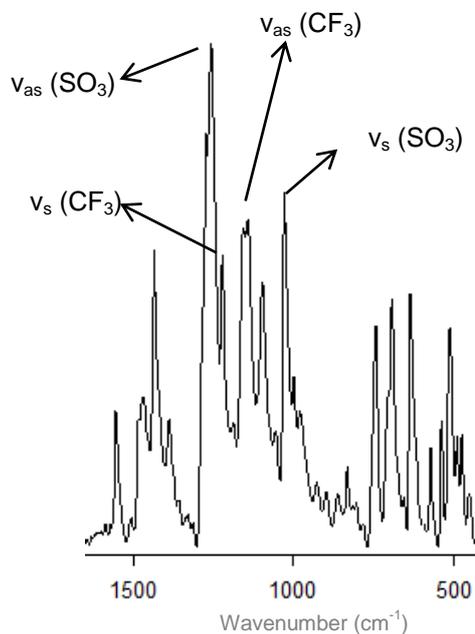


Figura 56: Espectro de IR-ATR del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

En el espectro de **masas** se puede observar una señal bien definida que corresponde al ión molecular y se encuentra a una relación m/z de 763.1695 una tras haber perdido el ión triflato.

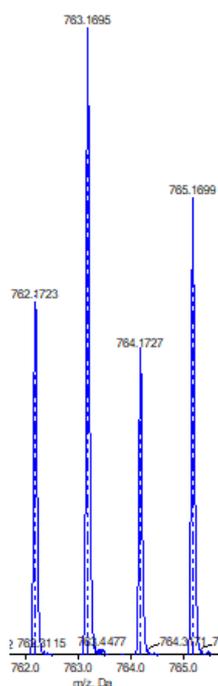


Figura 57: Espectro de masas del producto de adición del 3,5-dimetilpirazol

4.2.4 Adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

La adición tiene lugar al reaccionar el compuesto Ru-vdpp con el 4-metil-3-tiosemicarbazida en una relación molar 1:2 con exceso del Nuc⁻ dando lugar al siguiente compuesto:

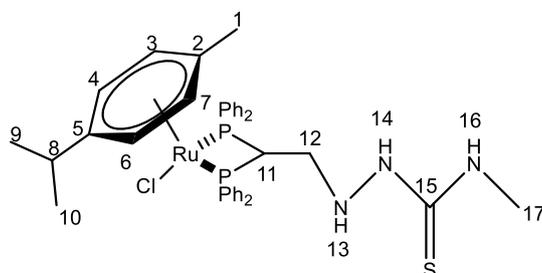


Figura 58: Producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

En el espectro de **RMN de ¹H**, a campo alto, aparecen las señales correspondientes a los metilos del p-cimeno a 1.65 ppm (H₁) como un singlete, a 0.96 ppm (H₉/H₁₀) como un doblete y a 2.63 ppm (H₈) como un multiplete. Los hidrógenos H₁₁ y H₁₂ que confirman que se ha producido la adición, aparecen a 5.12 ppm y a 2.57 ppm. El metilo de la tiosemicarbazida aparece como un doblete que integra por 3 hidrógenos a 2.72 ppm (H₁₇).

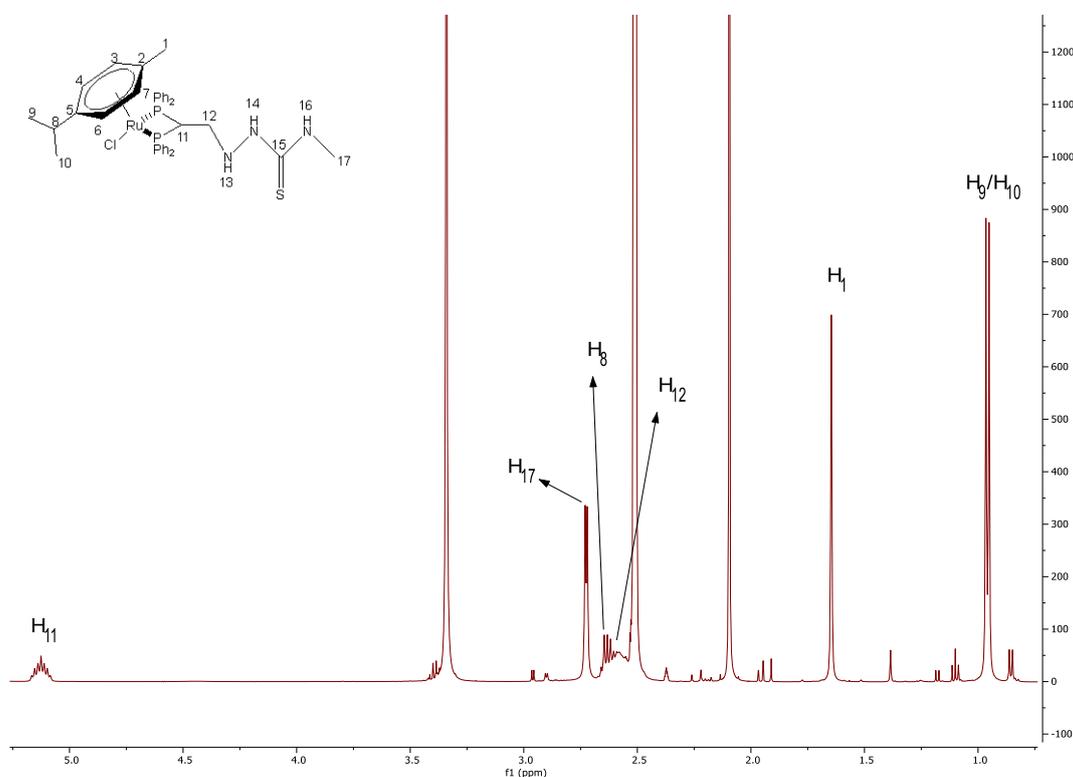


Figura 59: Espectro parcial de RMN de ¹H del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A campo bajo, las señales correspondientes a los fenilos de las fosfinas y al ligando p-cimeno no muestran diferencias significativas con las señales presentes en los espectros del precursor y de los dos productos de las adiciones anteriores, sin embargo, aparecen nuevas señales correspondientes al ligando tiosemicarbazida adicionado, las señales correspondientes a los hidrógenos H₁₄, H₁₆ y H₁₃. Estos se encuentran a 8.80 ppm, 6.90 ppm y 5.38 ppm respectivamente. Todos ellos integran por 1 hidrógeno cada uno y aparecen como singlete, señal ancha y multiplete respectivamente.

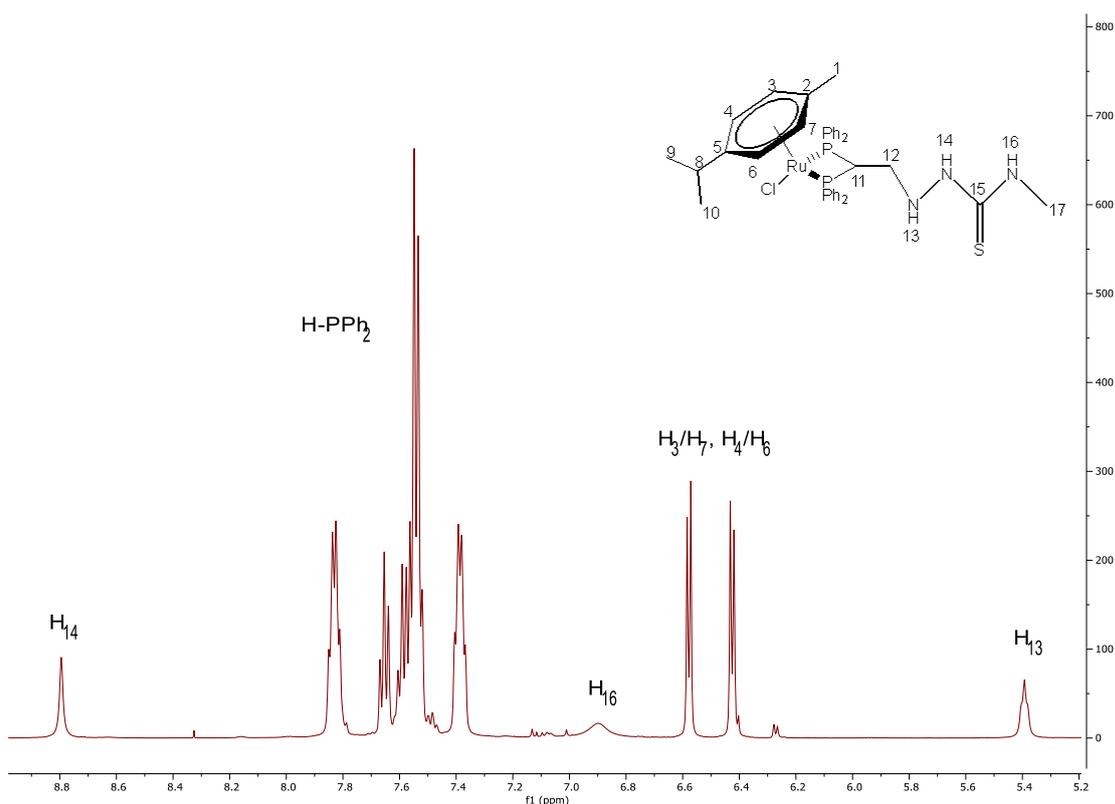


Figura 60: Espectro parcial de RMN de ¹H del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

Para identificar los protones de la tiosemicarbazida, se realizó un COSY que es una técnica homonuclear (¹H, ¹H) que nos indica la correlación entre dos protones que se encuentran acoplados escalarmenete a dos o tres enlaces de distancia. Aparecerá una diagonal en el espectro y fuera de ésta se encontrarán las señales más importantes.

El COSY se utiliza para determinar los hidrógenos que no tenemos identificados, H₁₃, H₁₄ y H₁₇ y confirmar así por donde se ha adicionado el nucleófilo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

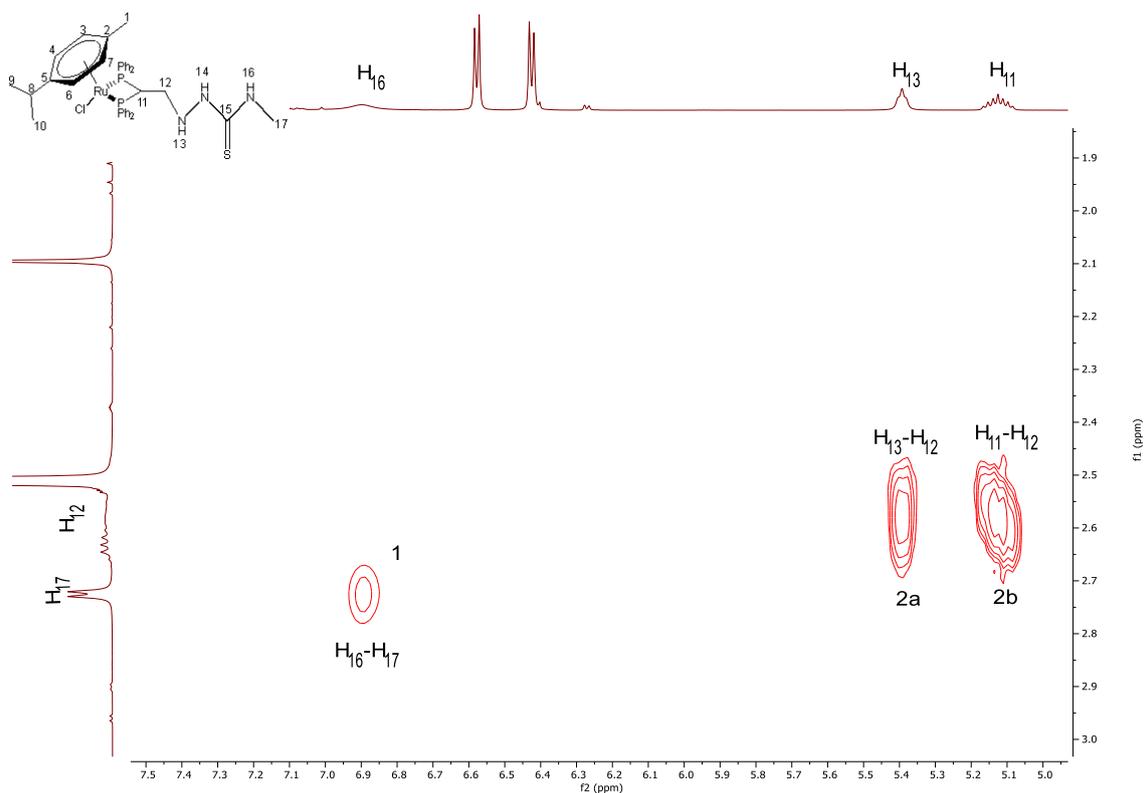


Figura 61: Espectro parcial COSY del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

En la figura 34, se observa un punto de cruce (cruce **1**) que implica la correlación del metilo de la tiosemicarbazida H_{17} (2.72 ppm) con la señal ancha a 6.90 ppm, lo que nos permite asignar dicha señal al hidrógeno del nitrógeno terminal, H_{16} .

Dicho COSY muestra también la esperada correlación del H_{12} (2.57 ppm) con el H_{11} (5.12 ppm) (cruce **2b**) y con la señal a 5.38 ppm (cruce **2a**), que podemos entonces asignar al H_{13} vecino.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

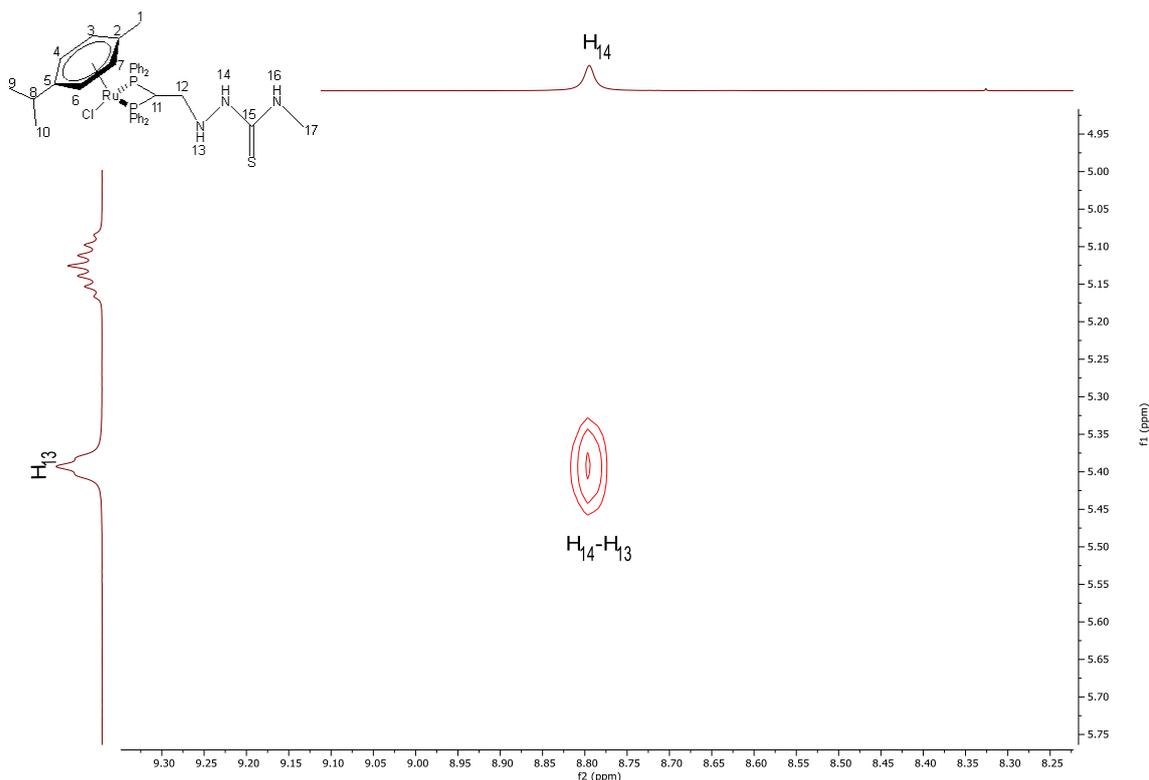


Figura 62: Espectro parcial COSY del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

Por último, el punto de cruce que se observa en la figura 62 correlaciona al H₁₃ recién asignado con una señal a 8.80 ppm que corresponderá entonces al H₁₄. De esta manera quedan asignadas todas las señales del RMN de ¹H.

En el espectro de **RMN de ¹³C-{¹H}**, las señales correspondientes a los carbonos de las fosfinas se encuentran en una zona muy parecida a la de las adiciones anteriores.

A continuación, se observan en el espectro de ¹³C-{¹H} las señales correspondientes al p-cimeno. Estas señales aparecen como singletes a 118.1 y 105.3 ppm las que se corresponden con los carbonos C₂ y C₅, los cuales desaparecen en el DEPT al ser carbonos cuaternarios, y también como singletes a 94.5 y 89.6 ppm los cuatro carbonos C₃/C₇ y C₄/C₆ equivalentes dos a dos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

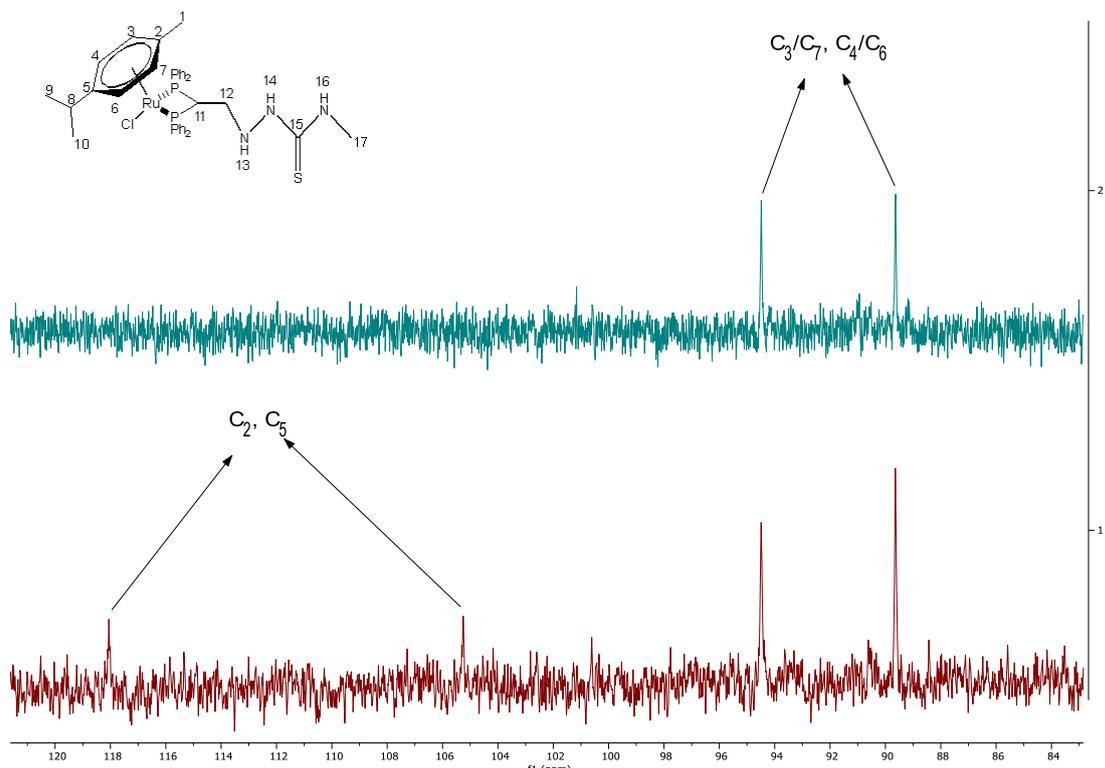


Figura 63: Espectro parcial de RMN de ¹³C y DEPT del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

En la zona de campo más alto salen las señales que corresponden con los carbonos C₁, C₈, C₉/C₁₀ y C₁₇. Las tres primeras señales son los carbonos de los metilos del p-cimeno y el C₁₇ es el metilo de la tiosemicarbazida adicionada. Estos carbonos salen como singletes a 17.9 ppm, 31.4 ppm, 22.5 ppm y 31.2 ppm respectivamente.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

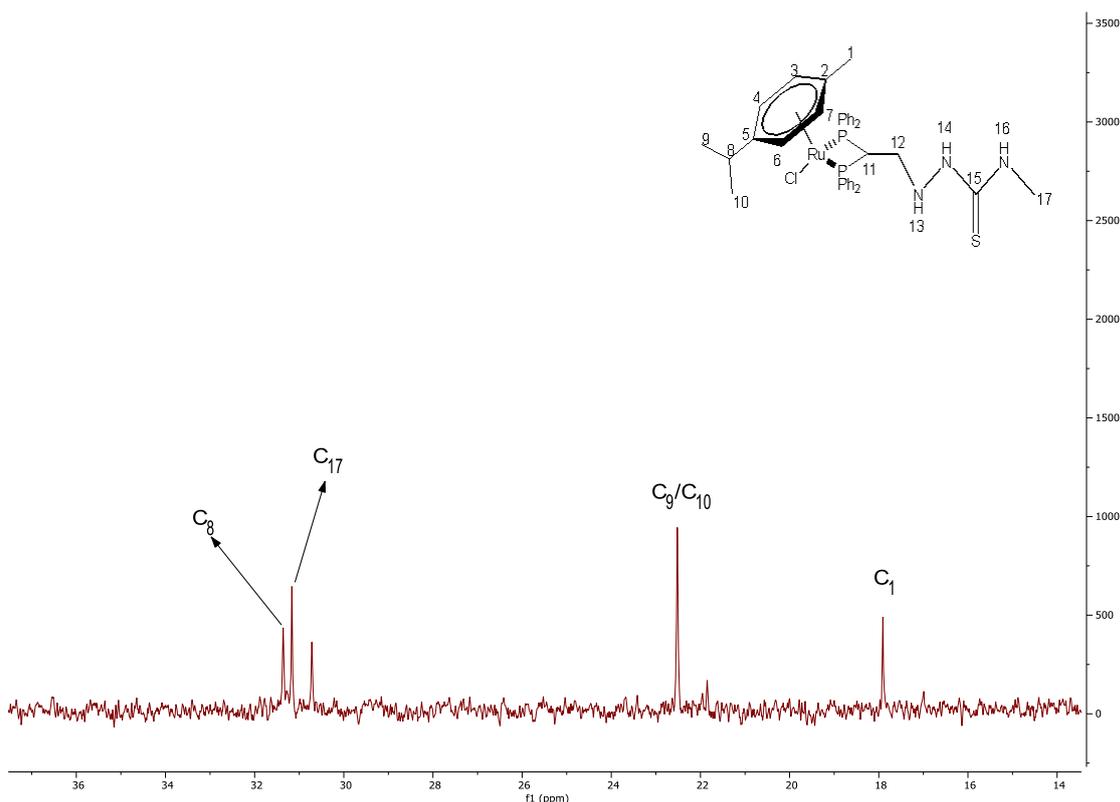


Figura 64: Espectro parcial de RMN de ^{13}C del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

Con el espectro de **RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** , no se pueden identificar las señales que se corresponden con los carbonos C_{11} y C_{12} ni la señal del carbono C_{15} que está enlazado al azufre.

Para ello se utilizan dos técnicas diferentes: **HSQC** y **HMBC**. La primera de ellas muestra el acoplamiento del protón con su mismo carbono y la segunda correlaciona carbonos y protones que se encuentran separados por dos o tres enlaces de distancia.

En el espectro de **HSQC**, en el punto de cruce **1** se observa la correlación del protón H_{11} a 5.12 ppm y su carbono correspondiente, C_{11} , a 52.0 ppm. Por otro lado, en el punto de cruce **2**, se puede ver que a la señal del protón a 2.57 ppm, H_{12} , le corresponde un carbono a 50.6 ppm, C_{12} .

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

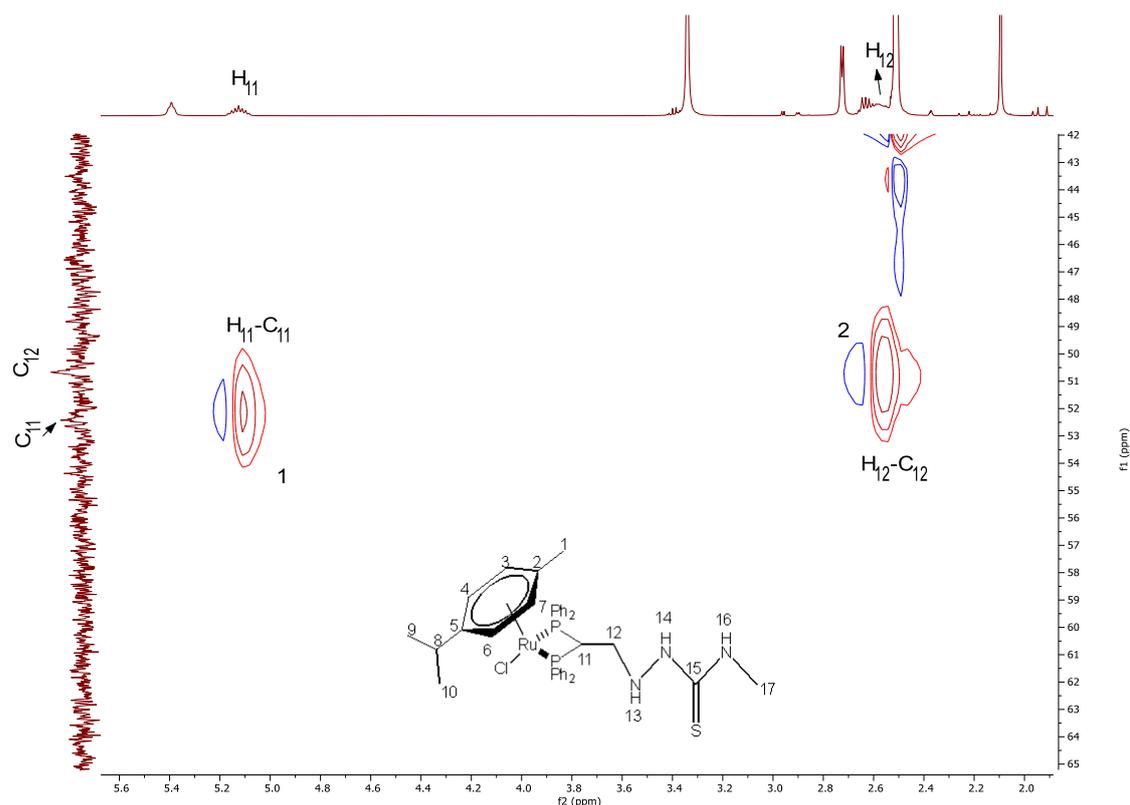


Figura 65: Espectro parcial HSQC del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

Con la ayuda de esta técnica también podemos confirmar la asignación de los protones H_8 y H_{12} que aparecen superpuestos en el espectro de protón y aquí se separan al correlacionarse cada uno con su respectivo carbono.

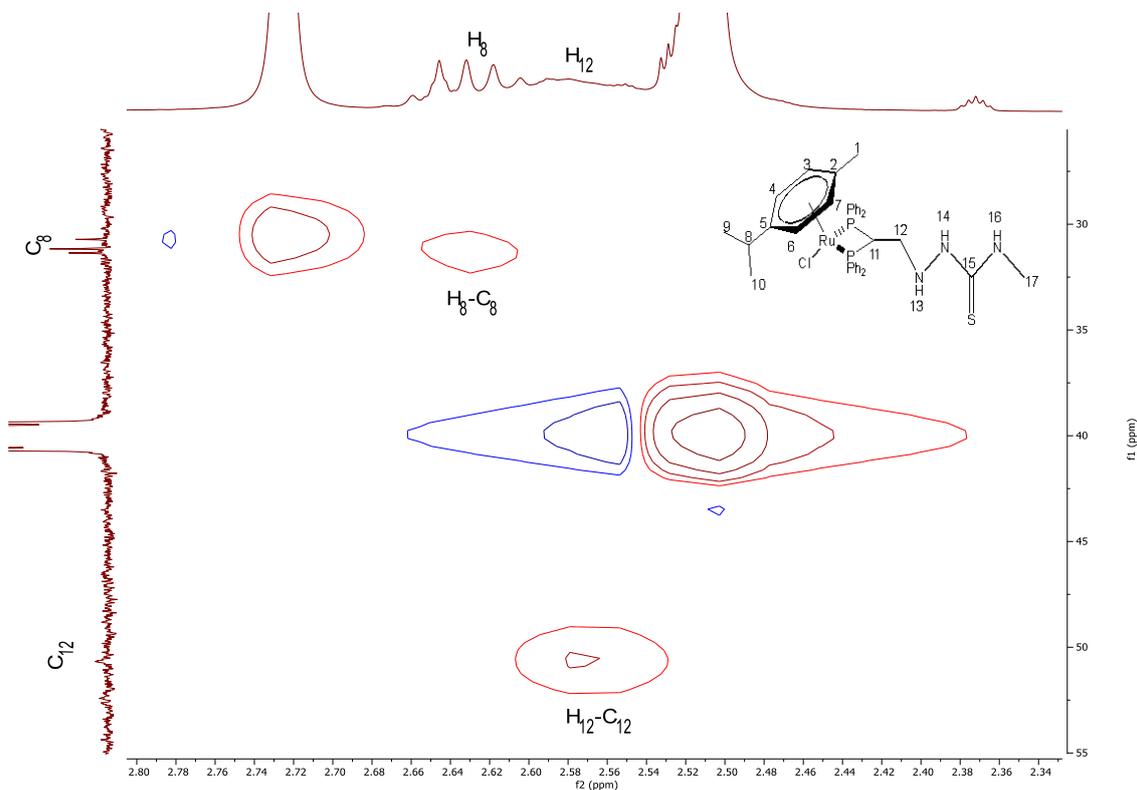


Figura 66: Espectro parcial HSQC del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como el C₁₅ es un carbono cuaternario, este espectro no nos ayuda a identificar su señal, pero en el **HMBC**, que tal y como ya hemos dicho permite correlacionar carbonos y protones que se encuentran separados por dos o tres enlaces de distancia, podemos relacionar los protones H₁₄, a 8.80 ppm y H₁₇, a 2.72 ppm con una señal a 181.4 ppm que corresponde al carbono cuaternario C₁₅ que nos faltaba por asignar.

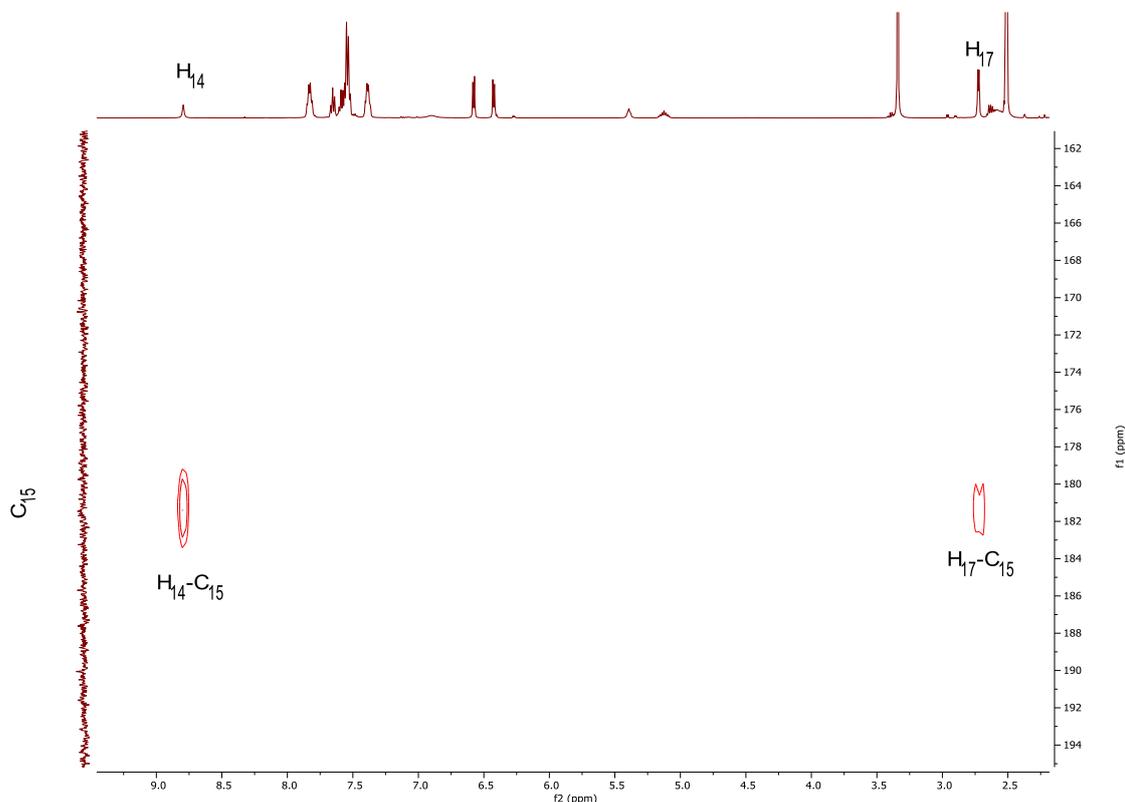


Figura 67: Espectro parcial HMBC del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

En el espectro de **RMN de ³¹P-{¹H}** aparecen dos señales, una a 17.91 ppm en forma de singlete lo que demuestra la coordinación de los dos átomos de fósforo con el rutenio, y la otra a 22.79 ppm lo que parece indicar que en el compuesto de adición aún existe parte del compuesto de partida Ru-vddp.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

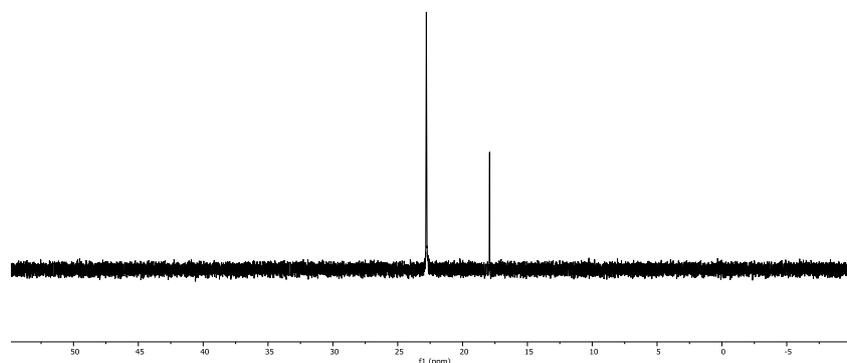


Figura 68: Espectro de RMN de ^{31}P del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

En el espectro de IR no encontramos diferencias significativas con los anteriores.

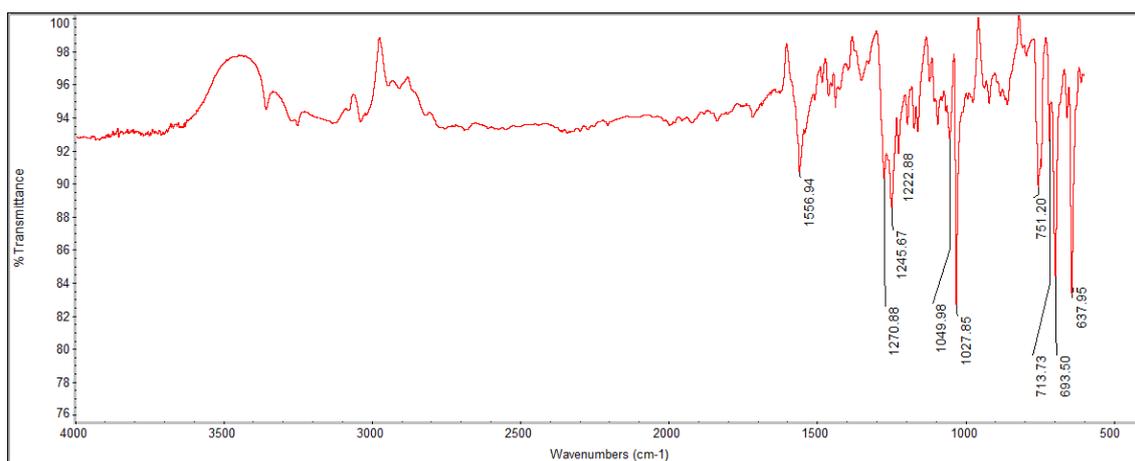


Figura 69: Espectro de IR-ATR del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

En el espectro de **masas** se puede observar una señal bien definida que corresponde al ión molecular y se encuentra a una relación m/z de 772.1369 una tras haber perdido el ión triflato.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

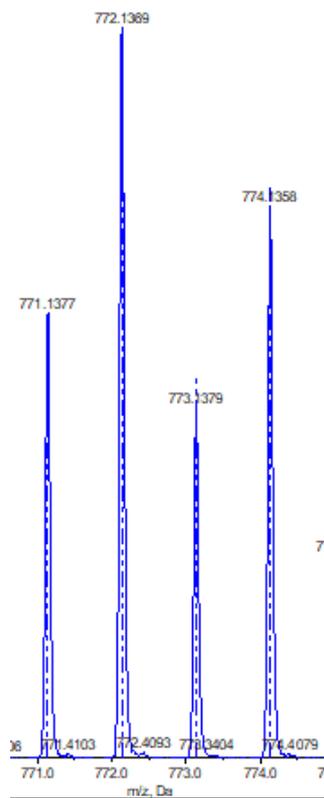
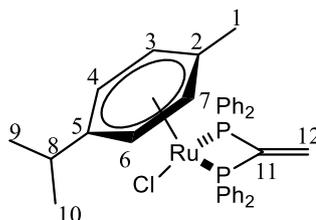


Figura 70: Espectro de masas del producto de adición del 4-metil-3-tiosemicarbazida

5. CONCLUSIONES

Conclusiones

1. Al reaccionar el precursor tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio (II) con la difosfina terciaria 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) se obtiene el compuesto de partida Ru-vdpp. Este compuesto presenta una estructura de “banqueta de piano” (complejo semi-sándwich) en la que el rutenio está enlazado al ligando p-cimeno, a la fosfina vdpp y al ligando cloro.



2. El doble enlace de la fosfina vdpp libre es poco susceptible a sufrir ataques nucleófilos pero cuando está coordinada a un centro metálico se polariza y se activa por lo que permite así llevar a cabo diversas reacciones de adición nucleófila que conducen a la obtención de nuevas especies organometálicas con fosfinas funcionalizadas.
3. Se han realizado diferentes adiciones nucleófilas al doble enlace C=C de la vdpp coordinada de imizadol, 3,5-dimetilpirazol y 4-metil-3-tiosemicarbazida, formándose así un nuevo enlace C-N.

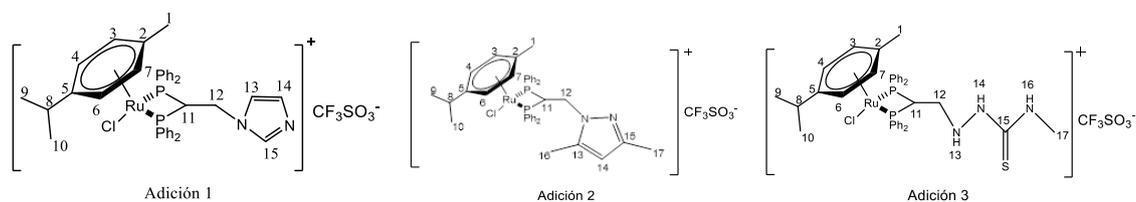


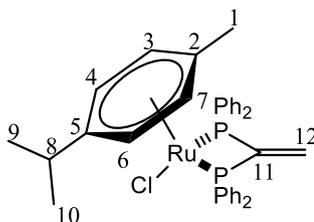
Figura 71: Productos de adición

4. Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para demostrar la formación de los diferentes productos de adición:
 - El RMN de ^1H se ha utilizado para confirmar que la adición ha tenido lugar. Esto se observa en las señales de los hidrógenos del doble enlace ya que el H_{11} antes no aparecía y con las adiciones se observa una señal multiplete en torno a 5 ppm, y en el caso del H_{12} se produce un desplazamiento de la señal multiplete desde unos 6 ppm hasta unos 3 ppm.

- El RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestra una señal singlete, lo que indica que los átomos de fósforo tienen el mismo entorno, por lo que explica que la fosfina es un ligando bidentado quelato.
- El RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ muestra las señales correspondientes a los carbonos del producto de adición. Las señales correspondientes al C_{11} y C_{12} se encuentran desplazadas notablemente con respecto a las señales del espectro del precursor al cambiar su hibridación de sp^2 a sp^3 .
- En el caso del espectro de IR se confirma la presencia del triflato como contraion.
- Por último, el espectro de masas confirma la presencia de los diferentes productos gracias a la señal del ion molecular tras la pérdida del contraion.

Conclusións

1. Ao reaccionar o precursor tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II) coa difosfina terciaria 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) obtense o composto de partida Ru-vdpp. Este composto presenta unha estrutura de “banqueta de piano” (complexo semi-sandwich) na que o rutenio atópase enlazado ó ligando p-cimeno, á fosfina vdpp e ó ligando cloro.



2. O dobre enlace da fosfina vdpp libre é pouco susceptible a sufrir ataques nucleófilos pero cando atópase coordinada a un centro metálico polarízase e actívase polo que permite así levar a cabo diversas reaccións de adición nucleófila que conducen á obtención de novas especies organometálicas con fosfinas funcionalizadas.
3. Realizáronse diferentes adicións nucleófilas ao dobre enlace C=C da vdpp coordinada de imidazol, 3,5-dimetilpirazol e 4-metil-3-tiosemicarbazida, formándose así un novo enlace C-N.

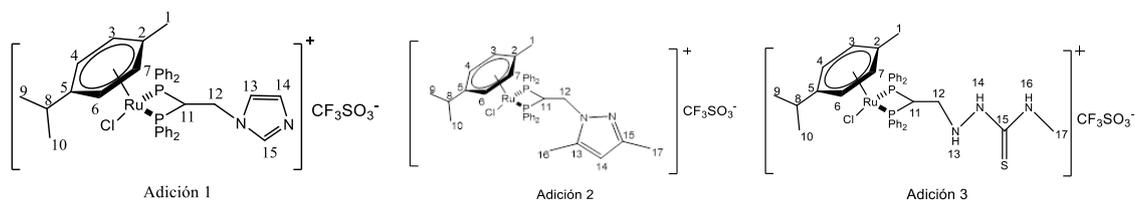


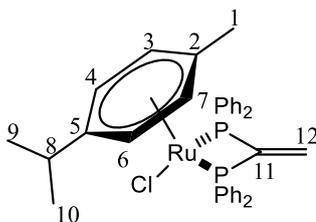
Figura 72: Produtos de adición

4. Utilizáronse diferentes técnicas de caracterización para demostrar a formación dos diferentes produtos de adición:
 - O RMN de ^1H utilízase para confirmar que a adición ha ter lugar. Isto obsérvase nos sinais dos hidróxenos do dobre enlace xa que o H_{11} antes non aparecía e con las adicións obsérvase unha sinal multiplete en torno a 5 ppm, e no caso do H_{12} prodúcese un desprazamento do sinal multiplete desde uns 6 ppm ata uns 3 ppm.
 - O RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ mostra unha sinal singlete, o que indica que os átomos de fósforo teñen o mesmo entorno, polo que explica que a fosfina é un ligando bidentado quelato.

- O RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ mostra os sinais correspondentes aos carbonos do produto de adición. As sinais correspondentes o C_{11} e C_{12} encóntrase desprazadas notablemente co respecto as do espectro do precursor ó cambiar a hibridación de sp^2 a sp^3 .
- No caso do espectro de IR confírmase a presenza do triflato como contraion.
- Para rematar, o espectro de masas confirma a presenza dos diferentes produtos grazas a sinal do ion molecular tras a perda do contraion.

Conclusions

1. When the precursor tetrachlorobis(p-cymene)diruthenium(II) is reacted with the tertiary diphosphine 1,1-bis(diphenylphosphine)ethene (vdpp), the starting compound Ru-vdpp is obtained. This compound has a “piano stool” structure (semi-sandwich complex) in which ruthenium is linked to the p-cymene, the vdpp phosphine and the chloride ligands.



2. The double bond of the free vdpp phosphine is not very susceptible to nucleophilic attacks but when it is coordinated to a metal center it is polarized and activated, thus allowing to carry out diverse reactions of nucleophilic addition that lead to the obtaining of new organometallic species with functionalized phosphines.
3. Different nucleophilic additions have been made to the C=C double bond of the coordinated vdpp of imidazol, 3,5-dimethylpyrazole and 4-methyl-3-thiosemicarbazide.

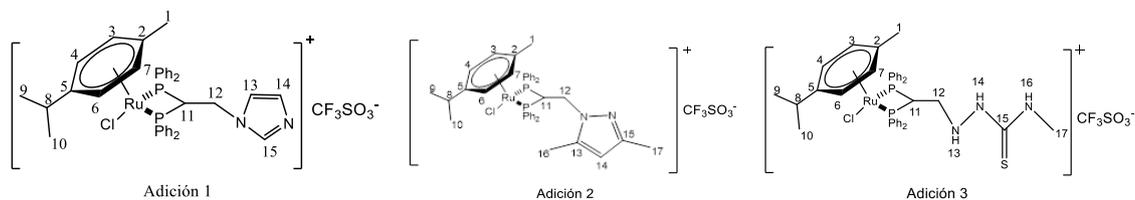


Figura 73: Addition products

4. Different characterization techniques were used to demonstrate the formation of the different addition products:
 - The $^1\text{H-NMR}$ has been used to confirm that the addition has taken place. This is observed in the signals of the double bond hydrogens since the H_{11} before did not appear and with the additions a multiplet signal is observed around 5 ppm, and in the case of H_{12} a displacement of the multiplet signal occurs from about 6 ppm up to about 3 ppm.
 - The $^{31}\text{P-NMR}$ shows a singlet signal, which indicates that the phosphorous atoms have the same environment, which explains why phosphine is a bidentate chelate ligand.

- The ^{13}C -NMR shows the signals corresponding to the carbons of the addition product. The signals corresponding to C_{11} and C_{12} are shifted with respect to the ones of the precursor because of the hybridization change from sp^2 to sp^3 .
- In the case of the IR spectrum, the presence of triflate as a contraion is confirmed.
- Finally, the mass spectrum confirms the presence of the different products thanks to the molecular ion signal after the loss of the contraion.