



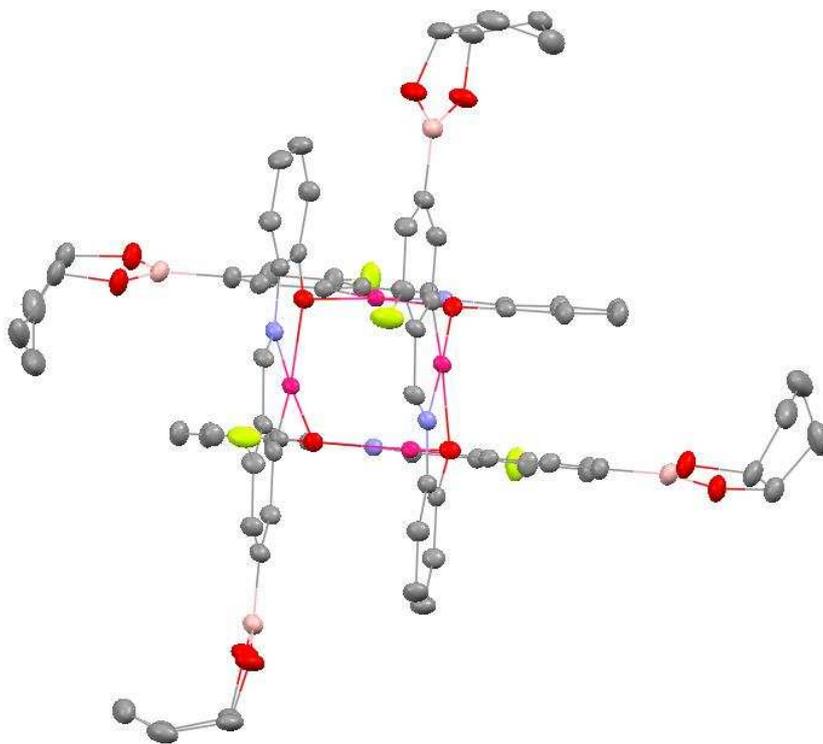
UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

# Complejos Ciclometalados de Pd(II): Funcionalización y Comportamiento como Metaloligandos



Nina Gómez Blanco

A Coruña, enero 2010

Memoria presentada en la Facultad de  
Ciencias de la Universidade da Coruña  
por Dña. **Nina Gómez Blanco** para  
optar al *Grado de Doctora* en Química.

A Coruña, 2010



D. **CARLOS JIMÉNEZ GONZÁLEZ**, Profesor Titular de Universidad y Director del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

**INFORMA:**

Que la presente memoria titulada *“Complejos Ciclometalados de Pd(II): Funcionalización y Comportamiento como Metaloligandos”*, ha sido realizada por la Graduada en Química Dña. **NINA GÓMEZ BLANCO** bajo la dirección de los profesores Dres. D. **ALBERTO FERNÁNDEZ LÓPEZ** y D. **JESÚS JOSÉ FERNÁNDEZ SÁNCHEZ** en el Área de Química Inorgánica del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña y constituye su Tesis Doctoral.

Para que así conste, expido y firmo la presente en A Coruña, a 18 de enero de 2010

Fdo: CARLOS JIMÉNEZ GONZÁLEZ





D. ALBERTO FERNÁNDEZ LÓPEZ y D. JESÚS JOSÉ FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, Profesores Titulares de Universidad del Área de Química Inorgánica de la Universidade da Coruña,

**HACEN CONSTAR:**

Que la presente memoria titulada *“Complejos Ciclometalados de Pd(II): Funcionalización y Comportamiento como Metaloligandos”*, ha sido realizada bajo su dirección por la Graduada en Química Dña. **NINA GÓMEZ BLANCO** en el Área de Química Inorgánica del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctora en Química.

Para que así conste, expiden y firman la presente en A Coruña, a 18 de enero de 2010

Fdo: ALBERTO FERNÁNDEZ LÓPEZ

Fdo: JESÚS J. FERNÁNDEZ SÁNCHEZ



A mis padres y a mi hermano  
por ser las personas que más quiero!

La química me enseñó a ser ignorante,  
sólo sé amarla, reírme de mi ignorancia  
y soñar en aprender cada día un poquito más.

(A Coruña, 09 Octubre 2009)

## GRACIÑAS

---

A mis directores de tesis: los profesores Dres. Alberto Fernández López y Jesús José Fernández Sánchez por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. También estoy muy agradecida a la Xunta de Galicia por haberme financiado tanto la tesis a través del programa María Barbeito como mi estancia predoctoral.

Muchas personas han aportado en este trabajo y cada una me ha enseñado:

Alberto me enseñó la química de los no metales en primero de carrera, soporto mis torturas de preguntas en tutorías y consiguió que al final me pasara al "bando de los inorgánicos". Luego, una vez en el grupo, siguió resolviendo mis dudas, me ayudó con los espectros de RMN, me enseñó a resolver y refinar estructuras cristalinas, me dio consejos...y durante mi estancia predoc, no dudó en escribirme e-mails, dirigió y corrigió esta tesis.

Jotas invirtió tiempo corrigiendo esta memoria y con todos los trámites de la misma; y Marga me echo un cable con los espectros de RMN de carbono trece.

Muchos profes y compis de la carrera consiguieron que me ilusionase con la química. Sin duda, esto fue una ayuda importante para conseguir la beca predoctoral, así que gracias.

El personal de apoyo a la investigación de la UDC me resolvió dudas durante la tesis y Ana Isabel Balana me enseñó a medir monocristales en unos calurosos días de agosto.

Una gran parte de todo lo que sé de "ciclometalación" se lo debo a Dini; ella me dirigió la tesina, me enseñó a dar esos primeros pasitos, se sentaba a mi lado para echarme una mano en cuanto lo necesitaba, empezó siendo jefa y compañera de laboratorio hasta que luego entre congresos, campings y chocolates nos fuimos haciendo amigas.

Con Leti hice la tesina, compartimos clases, prácticas, congresos, la misma mesa de laboratorio y hasta nos peleamos por tubos de RMN! Una buena compañera y aún mejor amiga.

Marta era la que me enseñaba algún truquillo en el laboratorio, compartimos risas y cotilleos entre cafés y donetes, sus consejos siempre eran sabios (aún conservo aquella carta que leí en el B&B!)...y cuando de estancia estaba triste y me conectaba al Messenger, allí veía a la Matroski con la webcam.

David era el encargado de gastarme bromas y hacerme reír. Ponía a prueba mis cristales al microscopio y siempre tenía tiempo para resolver mis dudas, escuchar mis penas y ponerme una mega lista de apodos.

## GRACIÑAS

---

Antonio, otro "ciclometalado" como yo, con él compartí laboratorio, recetas, RMNs y conversaciones entre reacciones. Cuando estaba de bajón, ahí estaba él para tomar algún café o encendiendo la radio en busca de la "Turner", y me ayudó en aquel septiembre compostelano que tanto lo necesitaba.

Con el resto de compañeros de bata blanca compartí rotas, balanzas, me prestaron matraces y columnas. Susana me enseñó a hacer pastillas de IR, me apago reflujos, y para cualquier cosilla que necesitaba, allí estaba; Manolo siempre estaba dispuesto a ayudar; a Martín le debo sus visitas al laboratorio, con él compartí entre risas clases de doctorado, másters, "borónicos", penurias de becarios y a nuestro "Pereza". Y para cualquier duda de química orgánica, siempre podía contar con Marcos.

También de Raquel, Adrián, Breo y Sara; de los inorgánicos que ya se fueron (Lea, Begoña, César, Alexis y Bea) y hasta los últimos en incorporarse (Israel y Aurora), he aprendido.

Otros tantos colegas que fui haciendo en los congresos y cursos en Jaca, me nutrieron de consejos, de ideas entre cervezas y pósters y, luego entre karaokes, fuctbolines y risas.

Mis seis meses en Edimburgo me hicieron crecer, valorar y amar aún más la química...por ello, le estoy muy agradecida al Dr. Juan C. Mareque Rivas por haberme acogido en su grupo de investigación, dirigirme con entusiasmo y dedicación mi trabajo durante esos meses, y por todos sus buenos consejos y conversaciones. El resto de los miembros del grupo: Mannish, Ganesh, Pilar, Frances y Martin, me ayudaron a integrarme, soportaron con paciencia mi inglés y Mannish me contaba sus aventuras con los QDots y TOPO...

Con Gaétan, Steffi y Juanma compartí algo más que una casa: me cuidaron, fueron mis profes de inglés, me llevaron a fiestas y conciertos, con ellos hice nuevos amigos y con ellos la convivencia se convirtió en amistad.

Mis coleguis de siempre: Tani, Nati y Paula soportaron con paciencia mis historias de tesis, mis agobios y mis últimos "miedos"...venga, un fuerte abrazo!

Mis padres me han enseñado sin saber nada de química lo esencial para hacer la tesis: ilusión, mucha paciencia, esfuerzo y ganas locas de aprender. Ellos y mi familia me han regalado cariño que sumado a su incondicional apoyo, las "peleas" con mi hermano y los juegos con Pinkolas han hecho posible que llegase hasta aquí. Graciñas 😊

Besotes xx



## ÍNDICE

---

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CONCEPTO DE COMPUESTO CICLOMETALADO	3
1.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS	4
1.2.1. Reacción de ciclometalación	4
1.2.2. Otras vías de síntesis	8
1.3. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS	10
1.3.1. Naturaleza del metal	10
1.3.2. Naturaleza del átomo dador	12
1.3.3. Naturaleza del carbono metalado	15
1.3.4. Tamaño del anillo ciclometalado	16
1.4. LOS LIGANDOS EN LA CICLOMETALACIÓN	17
1.5. COMPLEJOS TETRANUCLEARES DERIVADOS DE LIGANDOS TRIDENTADOS [C,N,X]	21
1.6. COMPORTAMIENTO DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE Pd(II) COMO METALOLIGANDOS	25
1.7. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS	29
1.7.1. Reactividad del enlace $\sigma$ metal-carbono	29
1.7.2. Reactividad del enlace metal-átomo dador implicado en el anillo ciclometalado	32
1.7.3. Reactividad de los enlaces metal-coligandos	32
1.7.4. Reactividad de ligandos ciclometalados funcionalizados con grupos ácido/éster borónicos	38
1.8. APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS	45

## ÍNDICE

---

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	51
2.1. ANTECEDENTES	53
2.2. OBJETIVOS	55
3. ESQUEMAS DE REACCIÓN	59
4. EXPERIMENTAL	71
4.1. DISOLVENTES, REACTIVOS, MONTAJES Y EQUIPOS	73
4.1.1. Disolventes	73
4.1.2. Reactivos orgánicos	74
4.1.3. Reactivos inorgánicos	75
4.1.4. Gases comprimidos	76
4.1.5. Montajes	76
4.1.6. Equipos	76
4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	77
4.2.1. Análisis elemental	77
4.2.2. Espectroscopia de RMN	77
4.2.3. Espectroscopia de IR	77
4.2.4. Espectrometría de masas	77
4.2.5. Medidas de conductividad	78
4.2.6. Difracción de RX	78
4.3. PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS	79
4.3.1. Síntesis de los ligandos a, b y de sus complejos derivados	79
4.3.2. Síntesis de los ligandos c, d y de sus complejos derivados	90
4.3.3. Síntesis de los ligandos e, f, g y de sus complejos derivados	101
4.3.4. Síntesis de los ligandos h, i y de sus complejos derivados	112

## ÍNDICE

---

4.3.5. Síntesis de los ligandos j, k y l y de sus complejos derivados	121
4.3.6. Síntesis de los compuestos 7a-12a, 5e-10e	136
4.3.7. Síntesis del complejo 11e	147
4.3.8. Síntesis de los ligandos m-p	150
4.3.9. Síntesis de los ligandos tridentados [C,N,O] 1m-1p y de sus complejos derivados	152
4.3.10. Síntesis del ligando bidentado [C,N] r y de sus complejos derivados	171
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	179
5.1. CONSIDERACIONES GENERALES	181
5.1.1. Estudio de RMN de $^1\text{H}$	181
5.1.2. Estudio de RMN de $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$	188
5.1.3. Estudio de RMN de $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$	189
5.1.4. Estudio de IR	191
5.1.5. Estudio de espectrometría de masas (FAB/ESI)	195
5.1.6. Estudio de conductividad	196
5.1.7. Estudio de difracción de RX	197
5.2. ESTUDIO DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS	
DERIVADOS DE LIGANDOS TRIDENTADOS [C,N,O]	199
5.2.1. Ligandos a-g	199
5.2.2. Complejos tetranucleares	202
5.2.3. Complejos mononucleares con trifenilfosfina	206
5.2.4. Complejos dinucleares con difosfinas	211

## ÍNDICE

---

5.3. ESTUDIO DE COMPUESTOS DERIVADOS	
DE LIGANDOS TRIDENTADOS [N,N,O]	216
5.3.1. Ligandos h, i	216
5.3.2. Complejos mononucleares con ligandos acetato y cloro terminales	218
5.3.3. Complejos mononucleares con trifenilfosfina	222
5.4. ESTUDIO DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS	
DERIVADOS DE LIGANDOS BIDENTADOS [C,N]	225
5.4.1. Ligandos j, k, l	225
5.4.2. Complejo dímero con ligandos acetato puente (y compuesto de coordinación)	227
5.4.3. Complejos dímeros con ligandos halogeno puente	233
5.4.4. Complejos mononucleares con trifenilfosfina	234
5.4.5. Complejos mononucleares con dppe quelato	238
5.5. COMPLEJOS CICLOMETALADOS [C,N,O]	
COMO METALOLIGANDOS <i>vs</i> $M(\text{CO})_6$ (M = Cr, Mo, W)	242
5.6. COMPLEJO CICLOMETALADO [C,N,O]	
COMO METALOLIGANDO <i>vs</i> $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$	252
5.7. COMPUESTOS CICLOMETALADOS FUNCIONALIZADOS	
CON ESTERES BORÓNICOS	255
5.7.1. Protección del grupo $-\text{B}(\text{OH})_2$	255
5.7.2. Ligandos [C,N,O] funcionalizados con esteres borónicos	256
5.7.3. Complejos tetranucleares [C,N,O] funcionalizados con esteres borónicos	258
5.7.4. Complejos mononucleares [C,N,O] funcionalizados con esteres borónicos	263
5.7.5. Complejo mononuclear [C,N,O] funcionalizado con un grupo $-\text{B}(\text{OH})_2$	269

## ÍNDICE

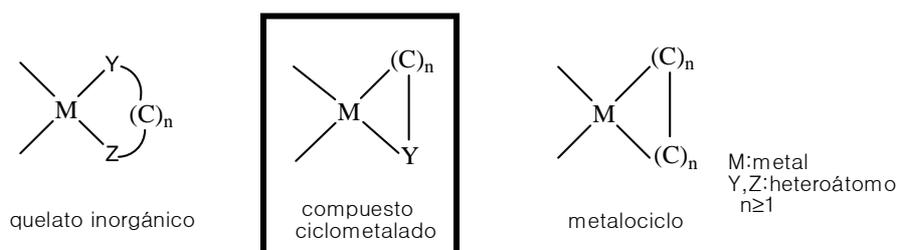
---

5.7.6. Complejos mononucleares [C,N,O] funcionalizados por reacción de Petasis	270
5.7.7. Complejo trinuclear [C,N,O] funcionalizado con un ester borónico	274
5.7.8. Ligando [C,N] funcionalizado con ester borónico	277
5.7.9. Complejo dímero [C,N] con ligandos acetato puente funcionalizado con ester borónico	279
5.7.10. Complejo mononuclear [C,N] funcionalizado con un ester borónico	283
6. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	285
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	295
8. APORTACIONES CIENTÍFICAS	299
9. SUMMARY	305
9.1. INTRODUCTION	307
9.2. AIMS	308
9.3. RESULTS AND DISCUSSION	309
9.3.1. First part: Behavior of cyclometallated complexes as metalloligands	309
9.3.2. Second part: Reactivity of functionalized cyclometallated complexes	319
9.4. CONCLUSIONS	324
10. TABLAS RX	325
11. ABREVIATURAS	

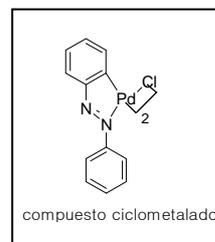
## 1.1. CONCEPTO DE COMPUESTO CICLOMETALADO

Un compuesto ciclometalado es un complejo organometálico, de acuerdo con la definición de Trofimenko<sup>1</sup> se caracteriza por presentar un anillo quelato que contiene dos enlaces contiguos: un enlace covalente coordinado entre el ión central (generalmente un átomo de un metal) y un átomo dador, y un enlace entre el átomo central y un átomo de carbono.

La presencia en estos compuestos de un único enlace  $\sigma$  metal-carbono permite diferenciarlos de los quelatos típicamente inorgánicos, en los que el ligando se une al metal mediante dos o más enlaces coordinados y de los compuestos metalocíclicos, en los que el metal y el ligando se unen a través de dos o más enlaces  $\sigma$  metal-carbono.



A partir de la síntesis de los primeros compuestos ciclometalados<sup>2</sup>, numerosos estudios se han dedicado al estudio de su síntesis y reactividad, así como al de sus principales aplicaciones, tales como la síntesis orgánica, la catálisis homogénea o la preparación de nuevos materiales.

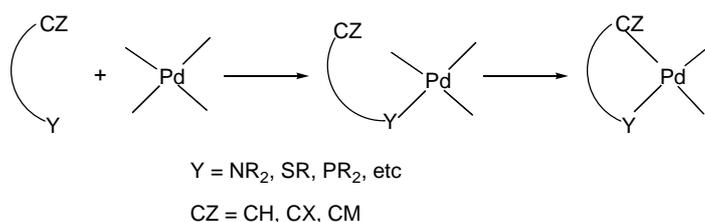


<sup>1</sup> S.Trofimenko, *Inorg.Chem.*, **1973**, 12,1215.

<sup>2</sup> (a) A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272. (b) A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.

## 1.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

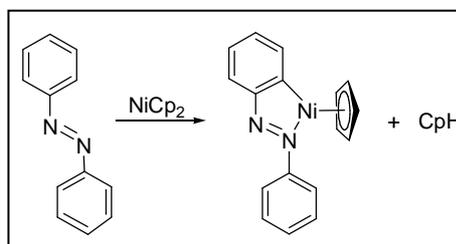
Se conocen diferentes métodos para la preparación de compuestos ciclometalados: reacción de ciclometalación (o activación directa del enlace C-H), adición oxidante, transmetalación y adición nucleófila a enlaces insaturados, entre otros. En muchas ocasiones, y con anterioridad a la formación del enlace Pd-C, el ligando se coordina al átomo del metal a través de un grupo dador, tal y como se muestra en el esquema.



### 1.2.1. Reacción de ciclometalación

La reacción de ciclometalación o activación directa del enlace C-H constituye el método de síntesis de compuestos ciclometalados más simple y directo.

La primera reacción de ciclometalación fue publicada por Kleiman y Dubeck<sup>3</sup> en 1963. Ésta constituye un ejemplo de reacción de *orto*-metalación dado que la activación del enlace C-H tiene lugar en posición *-orto*

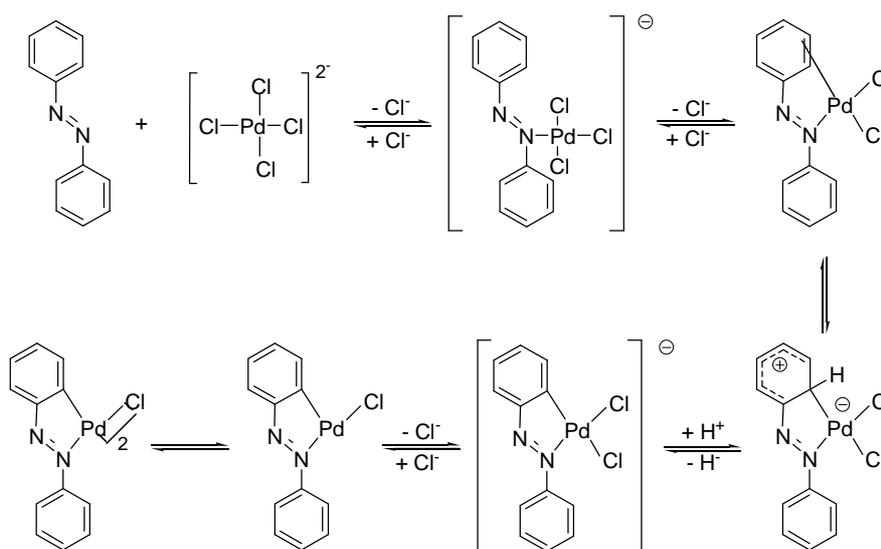


del anillo aromático con respecto al sustituyente que contiene el átomo dador. Por ello, la reacción de ciclometalación tiene un especial atractivo en síntesis puesto que permite una activación selectiva del enlace C-H en una posición específica del ligando.

<sup>3</sup> J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

## INTRODUCCIÓN

Aunque se han propuesto varios mecanismos<sup>4</sup> para estas reacciones, el estudiado con mayor profundidad ha sido el correspondiente a la ciclometalación de ligandos que contienen anillos aromáticos, que transcurre con la formación de un compuesto de coordinación, aislable o no, por interacción previa del átomo dador con el metal. Con posterioridad se produce la eliminación de un átomo de hidrógeno, generalmente por combinación con un grupo saliente adecuado, tal y como muestra el esquema siguiente<sup>5</sup>.



Dado que uno de los centros metálicos que experimenta reacciones de ciclometalación con mayor facilidad, en especial con bases de Schiff, es el Pd(II), gran parte de los compuestos ciclometalados son los denominados **ciclopaladados**, por lo que la presente memoria se centrará mayoritariamente en éstos últimos y en sus reacciones de síntesis conocidas con el nombre de **reacciones de ciclopaladación**.

<sup>4</sup> A. D. Ryabov. *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 403.

<sup>5</sup> G. W. Parshall. *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 139.

### 1.2.1.1. Factores que influyen en la reacción de ciclopaladación

Las condiciones de reacción, tales como la naturaleza del agente metalante, la presencia de una base en el seno de la disolución, la naturaleza del disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción, son factores clave que determinan el resultado de la reacción de ciclometalación. A continuación se comentan brevemente cada uno de los factores mencionados;

#### • Agente paladante

Elegir adecuadamente el tipo de agente paladante puede llegar a ser crucial dado que éste puede llegar a determinar la naturaleza del producto final<sup>6</sup>, así como el grado de metalación del ligando<sup>7</sup>.

Los agentes paladantes más habitualmente empleados son: PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (M = Li, Na, K), [PdCl<sub>2</sub>(NCR)<sub>2</sub>] (R = Ph, Me), [Pd(acac)<sub>2</sub>] (acac = acetilacetato) y [Pd(hfac)<sub>2</sub>] (hfac = hexafluoroacetilacetato). Se ha propuesto que el orden en el que aumenta la electrofilia del átomo de Pd(II) en estos reactivos, Pd(OAc)<sub>2</sub> > Li<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] > PdCl<sub>2</sub>, justifica su mayor eficacia como agentes metalantes<sup>8</sup>, si bien existen excepciones.

#### • Presencia de una base

La ciclopaladación implica la pérdida de un protón por lo que, si tras la pérdida, éste se encuentra combinado en forma de un ácido fuerte, por ejemplo HCl, puede producirse la hidrólisis del complejo ciclometalado. Este proceso se impide mediante la introducción de una base o usando un agente paladante que contenga una especie con una alta capacidad aceptora de protones como Pd(OAc)<sub>2</sub>, [Pd(acac)<sub>2</sub>] o [Pd(hfac)<sub>2</sub>]. Las bases más usadas son NaOAc<sup>9</sup> y aminas terciarias alifáticas (Et<sub>3</sub>N, Bu<sub>3</sub>N)<sup>10</sup>.

---

<sup>6</sup> A. G. L. Ligtenbarg, E. K. van den Beuken, A. Meetsma, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 263.

<sup>7</sup> R. M. Ceder, J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276, C31.

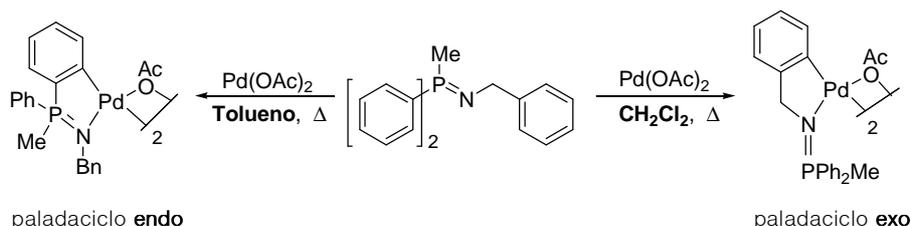
<sup>8</sup> V. Fuchita, H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2079.

<sup>9</sup> (a) B. L. Shaw, M. M. Truelock, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 102, 517. (b) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 537.

<sup>10</sup> A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2629.

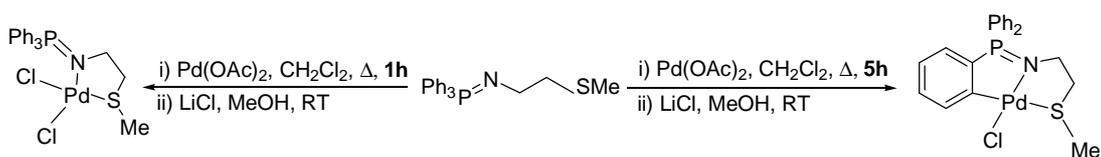
### • Naturaleza del disolvente

El disolvente juega un papel importante en el proceso de ciclometalación ya que puede promover la generación de vacantes en la esfera de coordinación del metal, aumentando su electrofilia y por ende, favoreciéndose la metalación. También se ha observado que la regioselectividad de la paladación puede estar determinada por la naturaleza del disolvente, tal y como se manifiesta en el siguiente ejemplo<sup>11</sup>,



### • Temperatura y tiempo de reacción

El aumento del tiempo y de la temperatura de reacción no implica directamente un incremento en la eficacia de la ciclopaladación, sino que puede dar lugar a procesos secundarios no deseados como la reducción del Pd(II) a paladio metálico o la descomposición del producto de reacción. No obstante, en ocasiones un tiempo de reacción bajo provoca que la reacción se detenga en la formación de un compuesto de coordinación y se haga necesario aumentar el tiempo para favorecer la formación del anillo ciclometalado. Un ejemplo lo constituye el siguiente esquema<sup>12</sup>,



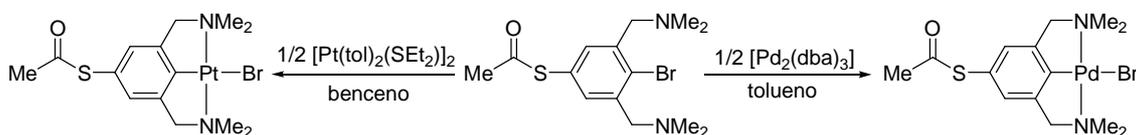
<sup>11</sup> R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

<sup>12</sup> R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.

### 1.2.2. Otras vías de síntesis

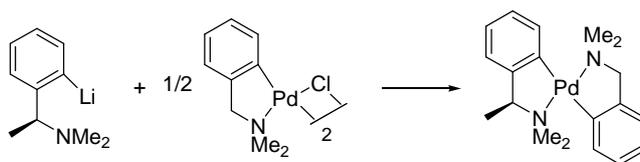
#### • Reacciones de adición oxidante

Este método se emplea con frecuencia para la preparación de paladaciclos que no se pueden obtener mediante la reacción de ciclometalación. Implica la formación de enlaces M-arilo y M-acilo por reacción de derivados halogenados mediante la activación selectiva del enlace carbono-halógeno. Los agentes metalantes usualmente empleados para la síntesis de paladaciclos son:  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (dba = dibencilidenacetona) y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , mientras que para la obtención de platinociclos se emplean  $[\text{PtMe}_2(\text{SMe})_2]_2$  o  $[\text{Pt}(\text{tol})_2(\text{SEt}_2)]_2$ .<sup>13</sup>



#### • Reacciones de transmetalación

La reacción se lleva a cabo mediante un intercambio de metales entre un compuesto organometálico, generalmente organolítico u organomercurio, y un complejo que contiene el metal cuyo compuesto ciclometalado se pretende obtener.<sup>14</sup>

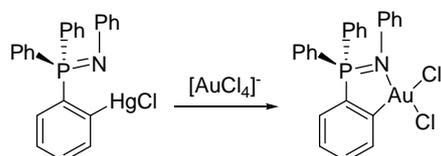


<sup>13</sup> K. Doring, D. Taher, B. Walfort, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2731.

<sup>14</sup> J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2527.

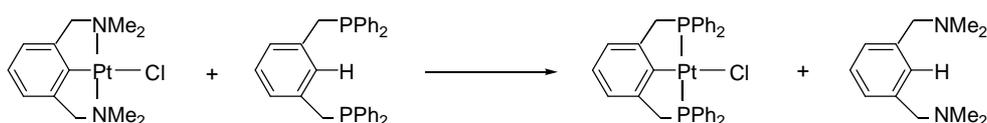
## INTRODUCCIÓN

Esta vía se suele emplear cuando la síntesis directa del complejo ciclometalado no es posible. Un ejemplo lo constituye el ligando  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$ , el cual requiere ser activado en *-orto*, a través del derivado de mercurio para que se forme el compuesto deseado<sup>15</sup>.



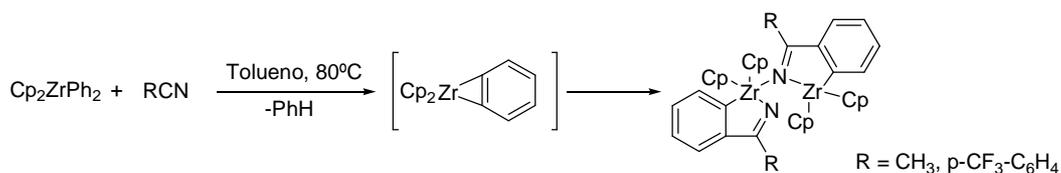
### • Reacciones de transciclometalación

Son reacciones de intercambio de ligandos entre un compuesto ciclometalado y un ligando libre, el cual se pretende ciclometalar; y son especialmente usadas para la obtención de complejos ciclometalados “pincer”<sup>16</sup>.



### • Reacciones de inserción de isocianuro, RCN

La reactividad que muestran los grupos nitrilo con complejos de centros metálicos pertenecientes al grupo IV permite sintetizar complejos ciclometalados derivados de tales metales<sup>17</sup>.



<sup>15</sup> S. D. J. Brown, W. Henderson, K. J. Kilpin, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1310.

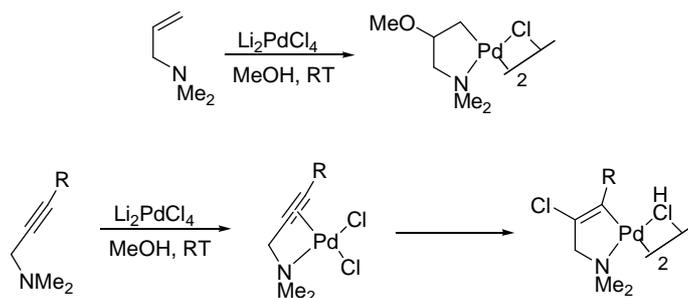
<sup>16</sup> M. Albrecht, S. L. James, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 709.

<sup>17</sup> R. Choukroun, C. Lorber, L. Vendier, *Organometallics*, **2007**, 26, 3784.

## INTRODUCCIÓN

- Reacciones de alcoxi- / carbopaladación de alquenos y halopaladación de alquinos<sup>14</sup>

Se ha observado que tanto la adición de alcóxidos o carboaniones estabilizados sobre alquenos terminales funcionalizados (alil o homo-alil aminas y tioéteres) así como la halopaladación de alquinos conduce a paladacilos estables de cinco o seis miembros.



### 1.3. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

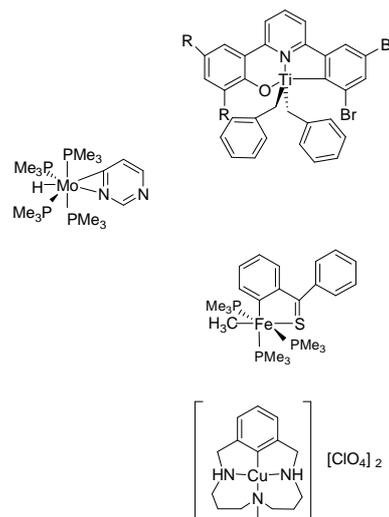
A continuación se comentan brevemente algunos de los factores estructurales y electrónicos de los compuestos ciclometalados tales como: la naturaleza del carbono metalado, la naturaleza del metal y grupo dador, así como el tamaño del anillo ciclometalado.

#### 1.3.1. Naturaleza del metal

Gran parte de los compuestos ciclometalados descritos en la bibliografía presentan un centro metálico procedente del grupo 10. De éstos, el metal del que se conoce un mayor número de compuestos ciclometalados es, sin duda, el Pd(II). No obstante, aunque son menos abundantes, también se conocen compuestos ciclometalados con otros centros metálicos e incluso semimetales.

• Metales de otros grupos de transición:

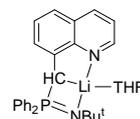
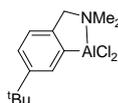
- Grupo 3: Sc<sup>18</sup>.
- Grupo 4: Ti<sup>19</sup>, Zr<sup>19b</sup>.
- Grupo 5: V<sup>20</sup>, Nb<sup>21</sup>, Ta<sup>22</sup>.
- Grupo 6: Cr<sup>23</sup>, Mo<sup>24</sup>, W<sup>25</sup>.
- Grupo 7: Mn<sup>26, 27</sup>, Re<sup>27</sup>.
- Grupo 8: Fe<sup>28</sup>, Ru<sup>29</sup>, Os<sup>29d, 29e</sup>.
- Grupo 9: Co<sup>28, 30</sup>, Rh<sup>31</sup>, Ir<sup>32</sup>.
- Grupo 11: Cu<sup>33</sup>, Ag<sup>34</sup>, Au<sup>35</sup>.



- <sup>18</sup> L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 8068
- <sup>19</sup> (a) K. Tam, J. C. Y. Lo, Z. Guo, M. C.W. Chan, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4750. (b) T. I. Baiz, J. A. R. Schmidt, *Organometallics*, **2007**, 26, 4094.
- <sup>20</sup> W. A. Hermann, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 362, 321.
- <sup>21</sup> M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics*, **1998**, 17, 3639.
- <sup>22</sup> T. Agapie, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2007**, 26, 2957.
- <sup>23</sup> P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2002**, 21, 1308.
- <sup>24</sup> (a) G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3221. (b) S. Sarkar, A. R. Carlson, M. K. Veige, J. M. Falkowski, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1116.
- <sup>25</sup> M. R. Lentz, P. E. Franwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **2003**, 22, 2259.
- <sup>26</sup> G. J. Depree, L. Main, B. K. Nicholson, N. P. Robinson, G. B. Jameson, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 667.
- <sup>27</sup> M. A. Leeson, B. K. Nicholson, M. R. Olsen, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579, 243.
- <sup>28</sup> R. Beck, H. Sun, X. Li, S. Camadanli, H-F. Klein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3253.
- <sup>29</sup> (a) R. Raveendran, S. Pal, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 824. (b) M. Gagliardo, F. Rizzo, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, A. E. Merbach, L. D. Cola, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2853. (c) N. Chitrapriya, V. Mahalingam, M. Zeller, K. Natarajan, *Polyhedron*, **2008**, 27, 1573. (d) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, E. Oñate, *Organometallics*, **2007**, 26, 5239. (e) M. Gagliardo, D. J. M. Snelders, P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8558.
- <sup>30</sup> A. Kumar Singh, R. Mukherjee, *Dalton Trans.*, **2008**, 260.
- <sup>31</sup> (a) S. Basu, S. Dutta, M. G. B. Drew, S. Bhattacharya, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 3581. (b) G. Mansouri, A R. Rezvani, H. Hadadzadeh, H. R. Khavasi, H. Saravani, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3810. (c) J. Ito, H. Nishiyama, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1114. (d) M. Montag, L. Schwartzburd, R. Cohen, G. Leituss, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1901. (e) H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leituss, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics*, **2008**, 27, 2293.
- <sup>32</sup> (a) A. Traff, G. N. Nilsson, K. J. Szabó, L. Eriksson, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 5529. (b) M. Velusamy, K. R. J. Thomas, C-H. Chen, J. T. Lin, Y. S. Wen, W-T. Hsieh, C-H. Lai, P-T. Chou, *Dalton Trans.*, **2007**, 3025. (c) R. Ghosh, X. Zhang, P. Achord, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 853.
- <sup>33</sup> L. M. Huffman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9196.
- <sup>34</sup> S. Wang, J. P. Fackler, T. F. Carlson, *Organometallics*, **1990**, 9, 1973.

- *Elementos de los grupos principales:*

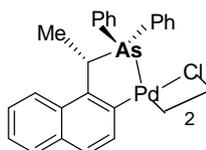
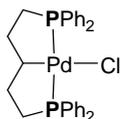
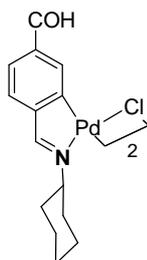
- Grupo 1:  $\text{Li}^{36}$ ,  $\text{K}^{37}$ .
- Grupo 2:  $\text{Mg}^{36}$ ,  $\text{Ca}^{38}$ .
- Grupo 12:  $\text{Hg}^{39}$ .
- Grupo 13:  $\text{Al}^{40}$ ,  $\text{Ga}^{40}$ ,  $\text{In}^{41}$ .



### 1.3.2. Naturaleza del átomo dador

El tipo de átomo dador presente en los ligandos orgánicos que conducen a la formación del compuesto ciclotmetalado es, por lo general, un elemento perteneciente a los grupos 15 o 16 de la tabla periódica.

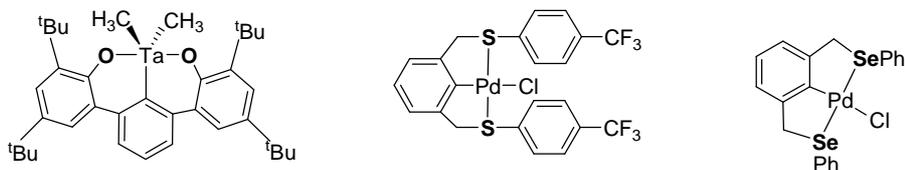
- Grupo 15:  $\text{N}^{42}$ ,  $\text{P}^{43}$ ,  $\text{As}^{44}$ ,  $\text{Sb}^{45}$ .



- 
- <sup>35</sup> (a) D. Aguilar, M. Contel, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2007**, 26, 4604. (b) K. M-C. Wong, L-L. Hung, W. H. Lam, N. Zhu, V. W-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4350.
- <sup>36</sup> Z-X. Wang, C-Y. Qi, *Organometallics*, **2007**, 26, 2243.
- <sup>37</sup> S. Wingerter, H. Gornitzka, R. Bertermann, S. K. Pandey, J. Rocha, D. Stalke, *Organometallics*, **2000**, 19, 3890.
- <sup>38</sup> F. Fiel, S. Harder, *Organometallics*, **2001**, 20, 4616.
- <sup>39</sup> S. D. Apte, S. S. Zade, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2003**, 22, 5473.
- <sup>40</sup> C. L. Lund, J. A. Schachner, I. J. Burgess, J. Wilson Quail, G. Schatte, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5992.
- <sup>41</sup> H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 1567.
- <sup>42</sup> R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, L. Naya, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4197.
- <sup>43</sup> K. E. Neo, H. V. Huynh, L. L. Koh, W. Henderson, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1628.
- <sup>44</sup> J. Kok-Peng Ng, G-K. Tan, J. Vittal, P-H. Leung, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7674.
- <sup>45</sup> M. A. Bennett, D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 6983.

## INTRODUCCIÓN

- Grupo 16: O<sup>22</sup>, S<sup>46</sup>, Se<sup>47</sup>.



Por otra parte, la facilidad con la que transcurre una reacción de ciclometalación, así como la estabilidad del compuesto ciclometalado resultante, va a estar muy determinada por el tipo de átomo dador, observándose incluso discrepancias para átomos dadores del mismo grupo. De esta forma, los ligandos con átomo dador de nitrógeno experimentan las reacciones de ciclometalación con mayor facilidad y mejor rendimiento (especialmente aminas terciarias, piridina, azobenceno e iminas; los ejemplos con aminas primarias<sup>48</sup> o secundarias<sup>49</sup> son escasos), seguidos por los ligandos con átomo dador de fósforo, siendo los compuestos ciclometalados con arsénico o antimonio como átomo dador más difíciles de obtener y menos estables que los análogos de los anteriores. Esta tendencia y en el mismo orden se observa para los átomos del grupo 16.

<sup>46</sup> R. Correa da Costa, M. Jurisch, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, 361, 3205.

<sup>47</sup> J. Spencer, D. P. Sarta, J. Dupont, A. L. Monteiro, V. I. Reis, M. P. Stracke, F. Rominger, I. M. McDonald, *Organometallics*, **2005**, 24, 5665.

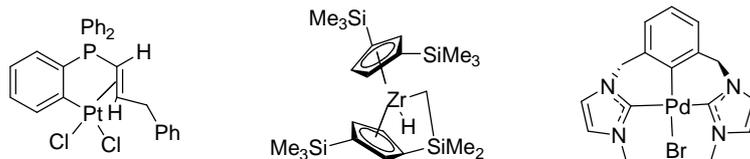
<sup>48</sup> (a) J. Vicente, I. Saura-Llamas, J-A. García-López, B. Calmuschi-Cula, *Organometallics*, **2007**, 26, 2768. (b) J-P. Sortais, N. Pannetier, A. Holuigue, L. Barloy, C. Sirlin, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, *Organometallics*, **2007**, 26, 1856. (c) B. Calmuschi-Cula, U. Englert, *Organometallics*, **2008**, 27, 3124.

<sup>49</sup> J-B. Sortais, N. Pannetier, N. Clément, L. Barloy, C. Sirlin, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, *Organometallics*, **2007**, 26, 1868.

## INTRODUCCIÓN

Este comportamiento se puede racionalizar si se atiende a la basicidad del átomo dador, de manera que se observa que, en general, el metal tiende a enlazarse a aquellos heteroátomos que se comportan como bases más fuertes, siguiendo el orden  $N > P > As$ <sup>2b,50</sup>. A su vez debe tenerse en cuenta que el grado de basicidad del átomo dador puede controlarse tanto a través de su hibridación como a través de la naturaleza de sus sustituyentes, de esta forma una hibridación  $sp^2$  y la presencia de sustituyentes que aumenten la densidad electrónica en el heteroátomo maximizan la basicidad.

- También es posible encontrar compuestos ciclometalados en los que la función dadora es ejercida por un sistema  $\pi$ , bien sea un grupo alilo<sup>51</sup>, un alqueno<sup>52</sup>, un alquino<sup>53</sup>, un ciclopentadienilo<sup>54</sup>, un anillo fenílico<sup>55</sup> o incluso carbenos N-heterocíclicos<sup>56</sup>.



<sup>50</sup> (a) B. N. Cockburn, D. V. Howe, T. Keating, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 404. (b) R. L. Bennett, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 38, 335.

<sup>51</sup> A. C. Albéniz, P. Espinet, Y. S. Lin, *Organometallics*, **1997**, 16, 4138.

<sup>52</sup> L. R. Falvello, S. Fernández, C. Larraz, R. Llusar, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2001**, 20, 1424.

<sup>53</sup> T. M. Huang, R. H. Hsu, C. S. Yang, J. T. Chen, G. H. Lee, Y. Wang, *Organometallics*, **1994**, 13, 3657.

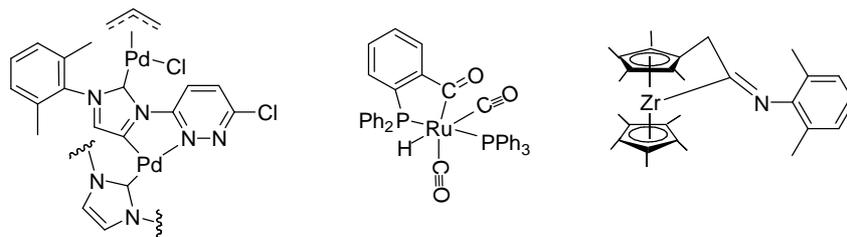
<sup>54</sup> W. H. Bernskoetter, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics*, **2006**, 25, 1092.

<sup>55</sup> T. J. Gelbach, P. S. Pregosin, A. Albinati, F. Rominger, *Organometallics*, **2001**, 20, 1932.

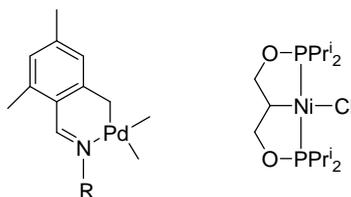
<sup>56</sup> L. Ma, P. M. Imbesi, J. B. Updegraff III, A. D. Hunter, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5220.

## 1.3.3. Naturaleza del carbono metalado

La mayor parte de los complejos ciclometalados se han obtenido por metalación de un átomo de carbono  $sp^2$  aromático. No obstante, se conocen numerosos casos de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  no aromáticos ciclometalados, como por ejemplo pertenecientes a grupos olefínicos<sup>57</sup>, carbonílicos<sup>58</sup> o imínicos<sup>59</sup>.



Aunque son escasos, también se conocen complejos ciclometalados en los que el átomo de carbono presenta una hibridación  $sp^3$  de origen bencílico<sup>60</sup> o alifático<sup>61</sup>.



Se observa que la facilidad con la que se metala un átomo de carbono varía en el sentido  $C_{\text{Saturado}} < C_{\text{Olefínico}} < C_{\text{Aromático}}$  pero dicha tendencia, de naturaleza electrónica, se puede modificar escogiendo unas condiciones óptimas de reacción. De esta forma, eligiendo un agente metalante adecuado, se puede metalar con preferencia un átomo de carbono con hibridación  $sp^3$ , tal y como se muestra en el ejemplo siguiente<sup>62</sup>,

<sup>57</sup> U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 5112.

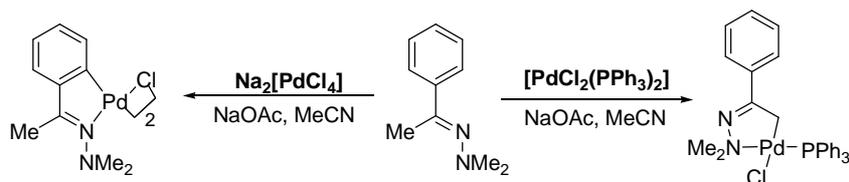
<sup>58</sup> L. Benhamou, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2007**, 26, 4673.

<sup>59</sup> R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, 10, 2665.

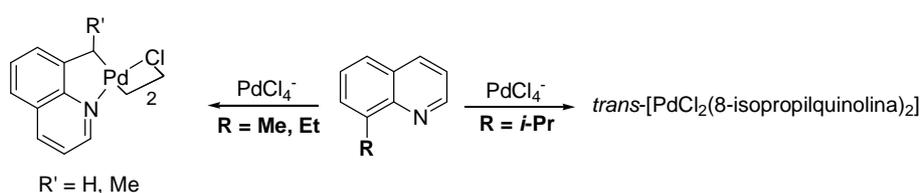
<sup>60</sup> R. Y. Mawo, D. M. Jonson, J. L. Wood, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 33.

<sup>61</sup> V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics*, **2007**, 26, 4321.

<sup>62</sup> D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882..

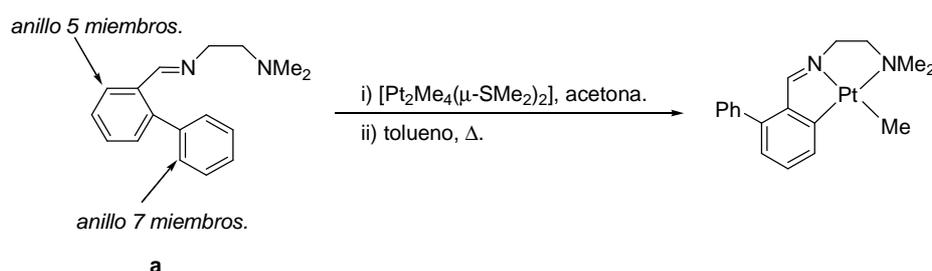


Si se atiende a los factores estéricos que afectan al átomo de carbono a metalar se observa que cuanto menor es el impedimento estérico sobre el carbono con hibridación  $sp^3$  más favorable es la metalación. Un ejemplo de este comportamiento lo constituye la ciclometalación de las 8–alquinolinas<sup>63</sup>.



### 1.3.4. Tamaño del anillo ciclometalado

La tendencia a formar anillos de cinco miembros en los complejos ciclometalados es manifiesta. Un ejemplo lo muestra el ligando **a** en el que existiendo la posibilidad teórica de formarse tanto un metalociclo de cinco miembros como de siete miembros, su reacción de cicloplatinación da lugar a un anillo de cinco miembros<sup>64</sup>;

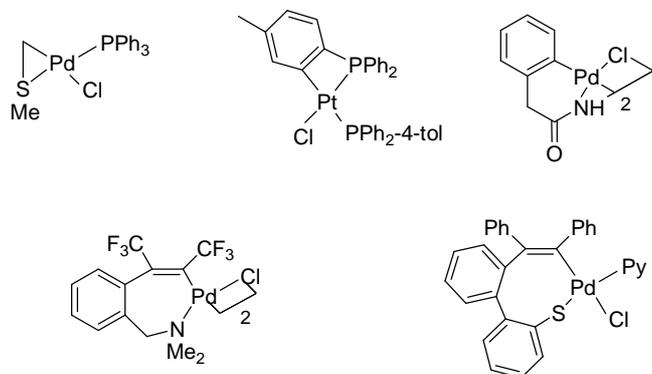


<sup>63</sup> (a) A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 117. (b) A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 52, 649.

<sup>64</sup> M. Crespo, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 444.

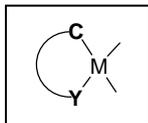
## INTRODUCCIÓN

No obstante, es posible encontrar en la bibliografía compuestos ciclometalados con anillos de seis<sup>65</sup>, siete<sup>66</sup> e incluso ocho<sup>67</sup> miembros. Menos estables son los paladaciclos de tres<sup>68</sup> y cuatro<sup>69</sup> miembros por lo que los ejemplos de estos compuestos son escasos.



### 1.4. LOS LIGANDOS EN LA CICLOMETALACIÓN

Con objeto de formar un anillo ciclometalado el ligando ha de actuar como bidentado quelato a través de un grupo dador (Y) y un átomo de carbono (C).



Sin embargo, es posible que exista otro anillo en la esfera de coordinación del átomo central fusionado al anillo ciclometalado. Éste sería el caso de los ligandos ciclometalados polidentados, pudiendo clasificarse en función del número, naturaleza y posiciones relativas de los átomos dadores y de los carbonos metalados.

<sup>65</sup> D. Aguilar, R. Bielsa, M. Contel, A. Lledós, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2008**, 27, 2929.

<sup>66</sup> F. Maassarani, M. Pfeffer, G. LeBorgne, *Organometallics*, **1987**, 6, 2029.

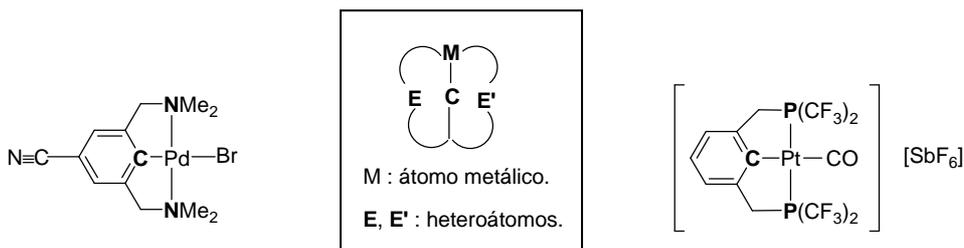
<sup>67</sup> J. Dupont, M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, A. Decian, J. Fischer, *Organometallics*, **1989**, 8, 1116.

<sup>68</sup> H. M. McPherson, J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta.*, **1983**, 75, 37.

<sup>69</sup> (a) D. Sole, L. Vallverdu, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Bonjoch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1587. (b) M.A. Bennett, S. K. Bhargava, S. H. Privér, A. C. Willis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3467. (c) X. Yan, C. Xi, *Organometallics*, **2008**, 27, 152.

## INTRODUCCIÓN

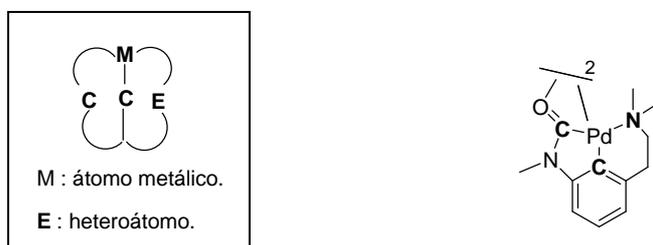
- Ligandos tridentado [E,C,E'] o "pincer"<sup>70,71</sup>.



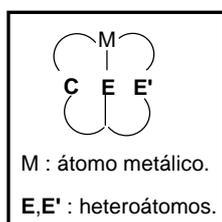
- Ligandos tridentados [C,E,C]<sup>72</sup>



- Ligandos tridentados [C,C,E]<sup>73</sup>



- Ligandos tridentados [C,E,E].



<sup>70</sup> S. Kocher, B. Walfort, A. M. Mills, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1991.

<sup>71</sup> J. J. Adams, A. Lau, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 11328.

<sup>72</sup> G. W. V. Cave, F. P. Fanizzi, R. J. Deeth, W. Errington, J. P. Rourke, *Organometallics*, **2000**, 19, 1355.

<sup>73</sup> D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.

Puesto que la mayor parte de los compuestos ciclometalados presentan como átomo dador en el anillo ciclometalado el nitrógeno, son abundantes los ejemplos de ligandos tridentados [C,N,X] (X: O, semicarbazonas; X: S, tiosemicarbazonas; X: N, bases de Schiff) que reaccionan con sales de Pd(II), Pt(II) ó Pd(0) para dar complejos ciclometalados con dos anillos quelato fusionados al metal.

Los ligandos tridentados [C,N,O] han sido empleados en el presente trabajo por lo que a continuación se hará un estudio de ellos haciendo especial énfasis en las características estructurales de sus complejos ciclometalados.

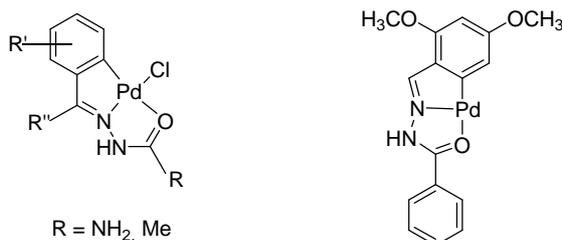
Ejemplos de compuestos ciclometalados derivados de ligandos [C,N,O] son relativamente escasos<sup>74</sup> y éstos pueden ser clasificados en dos grupos :

---

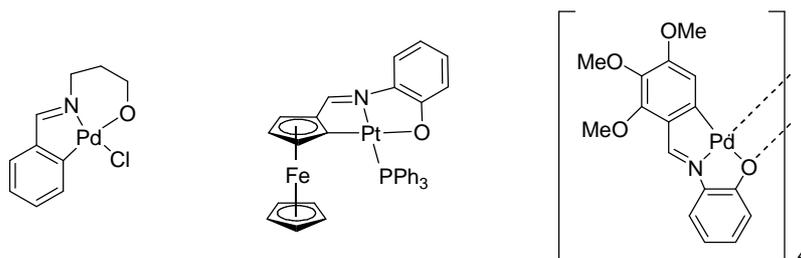
<sup>74</sup> (a) M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, 145, 53. (b) H. Yang, A. Masood, M. N. Kenneth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 210. (c) P. Ghosh, A. Pramanik, N. Bag, K. Lahiri, A. Chakravorty, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 454, 237. (d) A. Yoneda, M. Ouchi, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *Chem. Lett.*, **1993**, 709. (e) A. Yoneda, G. R. Newkome, Y. Morimoto, Y. Higuchi, N. Yasuoka, *Acta Cryst. Sect. C*, **1993**, 49, 476. (f) A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, Y. Morimoto, N. Yasuoka, *Chem. Lett.*, **1994**, 175. (g) A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *Organometallics*, **1994**, 13, 4912. (h) S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 488, 79. (i) J. Albert, A. González, J. Granell, R. Moragas, C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics*, **1997**, 16, 3775. (j) G. Zhao, Q. Wang, C. W. Mak, *Organometallics*, **1998**, 17, 3437. (k) G. Zhao, Q. Wang, C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3785. (l) D. R. Billodeaux, F. R. Fronczek, A. Yoneda, G. R. Newkome, *Acta Cryst. Sect. C*, **1998**, 54, 1439. (m) J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 21. (n) G. Zhao, Q. Wang, C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 574, 311. (o) S. Pérez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardía, M. Gich, E. Molins, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2402. (p) S. Baksi, R. Acharyya, F. Basuli, S-M. Peng, G-H. Lee, M. Nethaji, S. Bhattacharya, *Organometallics*, **2007**, 26, 6596. (q) D. Narayan Neogi, A. Narayan Biswas, P. Das, R. Bhawmick, P. Bandyopadhyay, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2181.

## INTRODUCCIÓN

1. Compuestos derivados de acetilhidrazonas o semicarbazonas<sup>75,76</sup>.



2. Compuestos derivados de orto-iminofenoles<sup>77-79</sup>.



En ambos grupos se observa que los ligandos [C,N,O] producen compuestos con dos anillos fusionados al centro metálico: uno es un anillo quelato ciclometalado mientras que el otro es un anillo quelato inorgánico con dos átomos dadores (N,O) unidos simultáneamente al metal. Sin embargo, a pesar de esta similitud estructural, las semicarbazonas se caracterizan por su tendencia a reaccionar con sales de Pd(II), M<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (M = Li, K) para dar lugar a complejos ciclometalados mononucleares mientras que los derivados de ligandos en los que el oxígeno procede de un grupo hidroxilo fenólico presentan estructuras tetranucleares.

La búsqueda del por qué de esta diferencia hace que los ligandos [C,N,O], hasta ahora poco estudiados, sean motivo de nuestro estudio.

<sup>75</sup> J. M. Vila, *J. Organometallic. Chem.*, **2001**, 4, 1.

<sup>76</sup> S. Das, S. Pal, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 352.

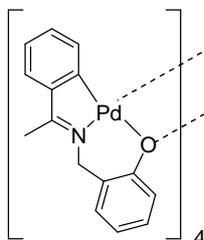
<sup>77</sup> D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 965.

<sup>78</sup> S. Pérez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1599.

<sup>79</sup> J.J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4567.

### 1.5. COMPLEJOS TETRANUCLEARES DERIVADOS DE LIGANDOS TRIDENTADOS [C,N,X]

En 1992 H. Yang *et al*<sup>80</sup> consiguieron obtener un compuesto ciclotmetalado de Pd(II) con estructura tetramérica, la cual fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal.



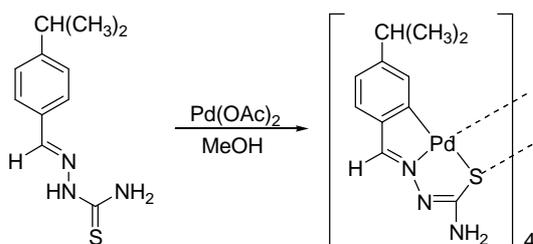
Aunque este compuesto se sintetiza a través de una acetólisis de un complejo mononuclear de paladio, se ha observado que la reacción de ciclopaladación de ciertos ligandos tridentados [C,N,X] conduce directamente a estructuras tetranucleares análogas:

- La reacción de ciclotmetalación de ligandos tiosemicarbazona, de tipo [C,N,S], con sales de Pd(II) conduce a la obtención de complejos de estructura tetranuclear con un anillo de ocho miembros Pd<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>81</sup>, en contraste con los complejos mononucleares de paladio observados para sus análogos [C,N,O]semicarbazonas<sup>81a</sup>.

<sup>80</sup> H. Yang, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**.

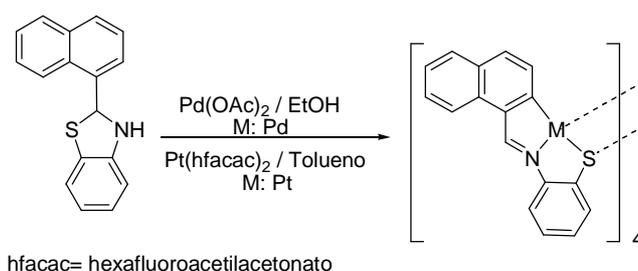
<sup>81</sup> (a) A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1988**, 41, 1399. (b) J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 4193. (c) D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199. (d) J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 176. (e) J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, G. Alberdi, M. Mariño, R. Álvarez, A. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2937. (f) J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721. (g) J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2891.

## INTRODUCCIÓN



Se observa que el ligando tiosemicarbazona, que en este caso actúa como tridentado, se une al átomo de Pd(II) a través de un átomo de carbono del anillo aromático, del átomo de nitrógeno del grupo imino y del átomo de azufre del grupo tioamida. La cuarta posición de coordinación está ocupada por un átomo de azufre de otra unidad [Pd-Ligando] del tetrámero, que actúa como puente. Durante la reacción de ciclometalación el ligando sufre una doble desprotonación, tanto del anillo benzimidénico como del nitrógeno del grupo hidrazina alcanzándose así la neutralidad del tetrámero.

- Kawamoto *et al*<sup>82</sup>. han publicado la síntesis de complejos tetranucleares derivados de benzotiazolinas de ligandos [C,N,S]. De nuevo se observa que en el transcurso de la reacción el ligando sufre una doble desprotonación.



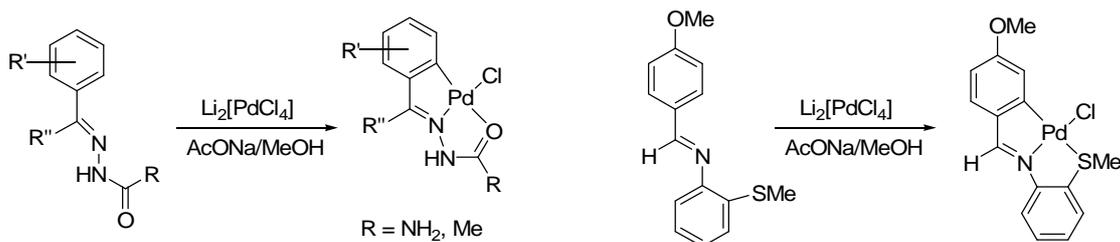
Teniendo en cuenta estos antecedentes se podía concluir que para que se formase el tetrámero, como resultado de una reacción de ciclometalación, se requería un ligando que por un lado actuase como tridentado [C,N,X], siendo X un átomo del grupo 16, y por otro lado pudiese experimentar una doble desprotonación.

<sup>82</sup> (a) T. Kawamoto, I. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2427. (b) T. Kawamoto, I. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 265, 163. (c) T. Kawamoto, I. Nagasawa, Y. Kushi, T. Konno, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348,217.

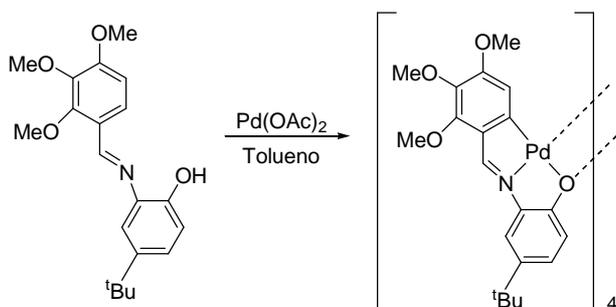
## INTRODUCCIÓN

Este último requisito se pone de manifiesto cuando se lleva a cabo la reacción con diversas sales de paladio y ligandos potencialmente terdentados [C,N,O] y [C,N,S] que no experimentan la doble desprotonación durante el transcurso de reacción y, consecuentemente, conducen a la obtención de complejos mononucleares.

Algunos ejemplos son<sup>82,83</sup>:



A raíz de estos resultados se prepararon complejos tetrámeros derivados de ligandos base de Schiff [C,N,O] que experimentan la desprotonación del grupo -OH fenólico<sup>84</sup>, desprotonación no observada en los derivados [C,N,O] de Pd(II) como las semicarbazonas, motivo por el cual estas últimas forman complejos mononucleares (*vide supra*). Un ejemplo es el siguiente<sup>84d</sup>:



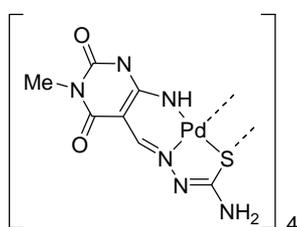
<sup>83</sup> A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613.

<sup>84</sup> (a) A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 398. (b) C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Soláns, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82 (c) C. Chen, Y. Liu, S. Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1806. (d) J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

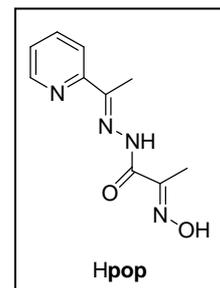
## INTRODUCCIÓN

En estos complejos el ligando se encuentra coordinado al paladio a través de un carbono del anillo bencilidénico, un nitrógeno imínico, un oxígeno fenólico y a un átomo de oxígeno de otra unidad (oxígeno puente). Es decir, existe en la molécula un anillo de ocho miembros Pd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, en el que las unidades Pd-L permanecen unidas a través de enlaces Pd-O<sub>Puente</sub>-Pd.

La estructura tetranuclear no es exclusiva de complejos ciclometalados. Un ejemplo recogido en la bibliografía es en el que aparece descrito un complejo derivado de un ligando tiosemicarbazona, en el cual la desprotonación, además de en el grupo tioamida, se produce en un nitrógeno imínico a través del cual coordina al átomo de paladio, actuando como tridentado [N,N,S]<sup>85</sup>.



En bibliografía reciente se ha podido observar la obtención de otras especies tetranucleares no ciclometaladas de [Ni<sub>4</sub>(pop)<sub>4</sub>(HCOOH)<sub>4</sub>].7H<sub>2</sub>O y [Cu<sub>4</sub>(pop)<sub>4</sub>(HCOOH)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O<sup>86</sup>.



<sup>85</sup> F. Hueso-Urena, N. A. Illan-Cabeza, M. N. Moreno-Carretero, A. L. Penas-Chamorro, R. Fraude, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 323.

<sup>86</sup> Y. S. Moroz, K. Kulon, M. Aukka, E. Gumienna-Kontecka, H. Kozłowski, F. Meyer, I. O. Fritsky, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5656.

### 1.6. COMPORTAMIENTO DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE Pd(II) COMO METALOLIGANDOS

Se conocen como metaloligandos a aquellas especies en las cuales un ligando, tras unirse a un átomo de un metal todavía conserva centros dadores libres, susceptibles de coordinarse a un segundo centro metálico. Aunque este tipo de compuestos son relativamente frecuentes, el número de ejemplos en los cuales un compuesto ciclotmetalado actúa como metaloligando, es escaso. Una razón de ello se puede achacar a la dificultad de obtener complejos ciclotmetalados a partir de ligandos en cuya estructura además de presentar aquellos átomos dadores que pueden generar el metalociclo, está presente al menos un átomo dador más, cuya presencia puede conducir a indeseados compuestos de coordinación<sup>87</sup>.

No obstante, la posibilidad de funcionalizar un ligando ciclotmetalado puede resultar de interés no sólo como vía de diseño de catalizadores a través de los cambios estructurales (electrónicos y estéricos) que experimentaría el complejo ciclotmetalado tras su actuación como metaloligando, sino que además dicho complejo organometálico podría actuar como un bloque de construcción de agregados supramoleculares tales como metalodendrimeros<sup>88</sup>, aportando una mayor estabilidad química y física que la que caracteriza a los complejos de coordinación.

Puesto que en la presente memoria se estudia la síntesis y reactividad de metaloligandos ciclotmetalados de Pd(II) con átomos dadores de nitrógeno piridínico, a continuación sólo se hará referencia a los escasos ejemplos conocidos para este tipo de compuestos<sup>89</sup>.

---

<sup>87</sup> (a) M. C. Lagunas, R. A. Cossage, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 163. (b) C. Anderson, M. Crespo, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1496.

<sup>88</sup> M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750.

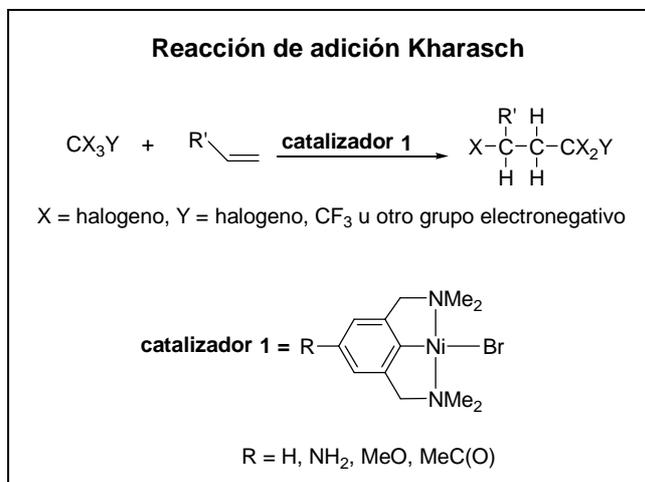
<sup>89</sup> (a) A. Weisman, M. Gozin, H-B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1792. (b) C. H. M. Amijs, A. Berger, F. Soulimani, T. Visser, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6567. (c) K. Eang Neo, H. Vinh Huynh, L. Lin Koh, W. Henderson, T. S. Andy Hor, *Dalton Trans.*, **2007**, 5701. (d) H. Meguro, T. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1109.

## INTRODUCCIÓN

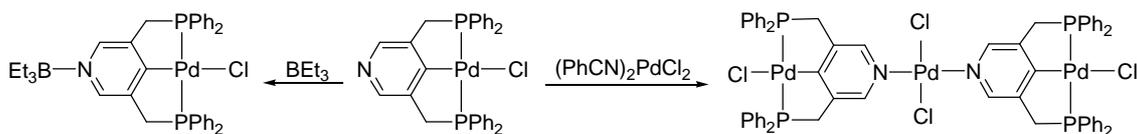
El interés por este tipo de metaloligandos surge como una vía de modificar la reactividad de compuestos ciclometalados catalíticamente activos por medio de una N-coordinación a un centro metálico. Los primeros estudios fueron realizados por Milstein *et al.*<sup>89a</sup> en 1996, quienes se inspiraron en un trabajo previo realizado por “van Koten y *et al.*<sup>90</sup>.

Estos últimos habían mostrado que por medio de la introducción de sustituyentes en posición *-para* del anillo metalado de un ligando “pincer” de tipo [N,C,N], se lograba modificar la densidad electrónica del centro metálico por medio de efectos mesoméricos e

inductivos repercutiendo así en su actividad catalítica en la reacción de Kharasch (reacción de adición de alcanos polihalogenados a alquenos). Se concluyó que sustituyentes *-para* dadores de carga incrementaban la actividad catalítica.



A raíz de estos resultados, tan sólo dos años más tarde Milstein *et al.* publicaron la preparación de complejos ciclometalados de paladio y rodio derivados del ligando “pincer” [P,C,P] en los que el átomo de carbono metalado pertenece a un anillo de piridina<sup>89a</sup>.



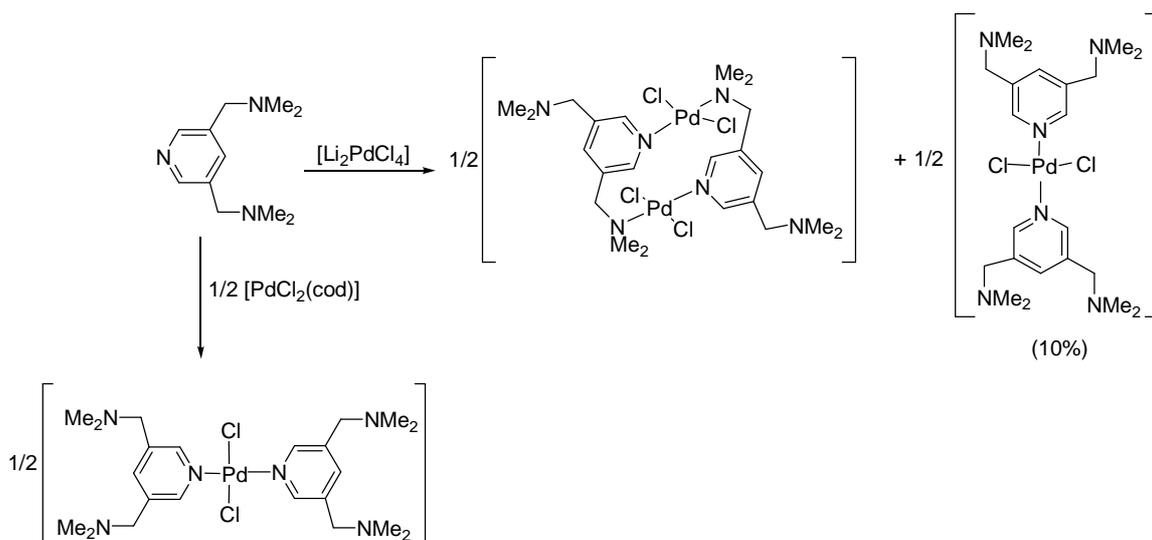
Se observó que la presencia de un heteroátomo (en este caso un átomo de nitrógeno) en posición 4 al carbono metalado lograba modificar las propiedades electrónicas del átomo de paladio por medio de la N-coordinación a

<sup>90</sup> L. A. van de Kuil, H. Luitjes, D. M. Grove, J. W. Zwikker, J. G. M. van der Linden, A. M. Roelofsen, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics*, **1994**, 13, 468.

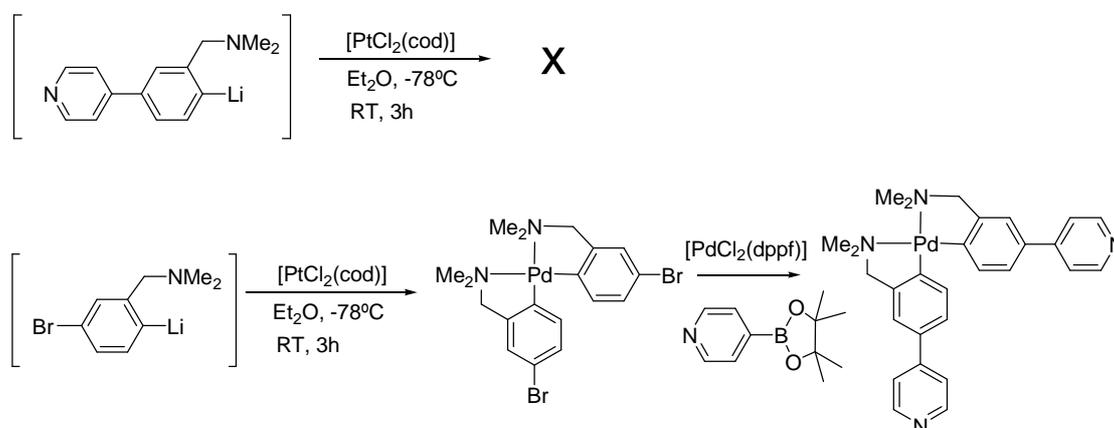
## INTRODUCCIÓN

un segundo centro metálico, efecto similar al provocado por sustituyentes en posición *-para*.

Sin embargo, a pesar de que en principio mediante un ligando “pincer” [E,C,E] se mejora la accesibilidad del centro metálico al enlace C–H que va a ser activado, la presencia en el ligando de un átomo de nitrógeno piridínico dificulta la ciclometalación ya que prevalece la formación de compuestos de coordinación, especialmente si los átomos dadores E del ligando pincer son de nitrógeno. Un ejemplo es el publicado por “van Koten y *et al.*” en 1998<sup>87a</sup>,

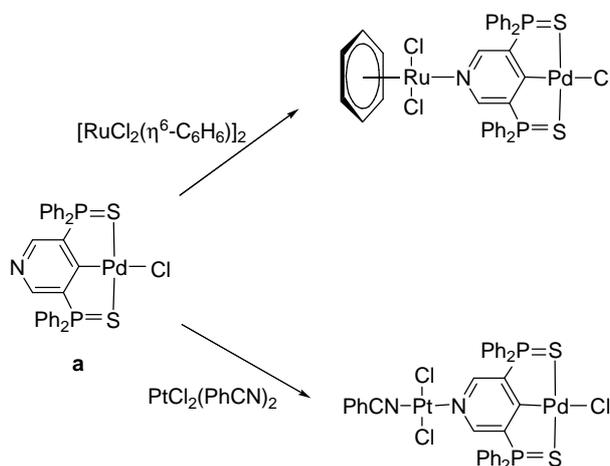


Una ruta alternativa para solventar esta dificultad de síntesis consiste en introducir el anillo de piridina en un complejo previamente ciclometalado a través una reacción de acoplamiento C–C. Esto se refleja en el siguiente ejemplo<sup>89b</sup>;



## INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha publicado la síntesis de nuevos complejos “pincer” (ver figura inferior) en donde el átomo de nitrógeno de la piridina se coordina a un segundo centro metálico dando lugar a complejos heterodinucleares<sup>89d</sup>.



Hasta la fecha de redacción de esta memoria no se ha encontrado en la bibliografía ejemplos de metaloligandos ciclometalados derivados de ligandos [C,E,E]. Precisamente en la presente se aborda en su primera parte tanto el estudio enfocado a la actuación como metaloligandos de complejos ciclometalados de Pd(II) derivados de ligandos polidentados [C,N,O], portadores de un átomo de nitrógeno de piridina susceptible a coordinarse a un segundo centro metálico, como a la posibilidad de obtener metaloligandos ciclometalados de Pd(II) derivados de ligandos bidentados [C,N].

### 1.7. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Las reacciones que experimentan los compuestos ciclometalados pueden ser clasificadas en: reacciones que afectan al enlace  $\sigma$  metal-carbono, al enlace metal-átomo dador y aquellas que afectan a los otros enlaces metal-coligando. Por último se hará referencia a algunas reacciones específicas que pueden llegar a experimentar ligandos ciclometalados funcionalizados con grupos ácidos/esteres borónicos sin que el entorno del centro metálico del metalociclo se vea alterado.

#### 1.7.1 Reactividad del enlace $\sigma$ metal-carbono

A pesar de que el enlace  $\sigma$  metal-carbono de los compuestos ciclometalados es un enlace relativamente inerte se observa que éste es susceptible de reaccionar con diversos electrófilos y nucleófilos en condiciones adecuadas. Esto permite funcionalizar de forma regioselectiva un sustrato orgánico siendo, pues, una vía intermedia muy interesante para la síntesis de compuestos orgánicos, especialmente heterociclos.

A continuación se describen las reacciones más relevantes que se pueden observar:

- **Reacciones de inserción de CO o carbonilaciones**

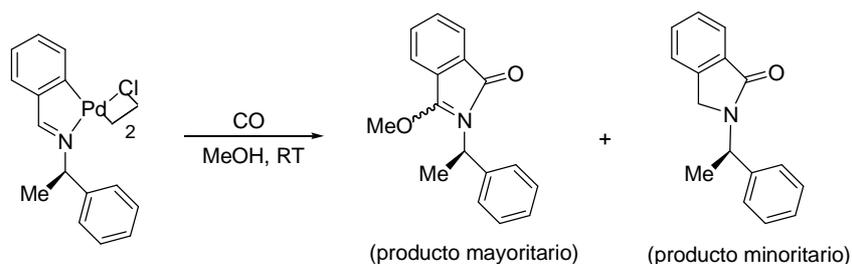
El enlace  $\sigma$  metal-carbono de un compuesto ciclometalado puede sufrir la inserción de un grupo CO que, seguida de una reacción de demetalación, conduce a la obtención de un compuesto orgánico, generalmente un cetona heterocíclica, junto con el correspondiente metal reducido.

Dicha inserción suele efectuarse bajo condiciones de reacción suaves y empleando disolventes próticos, tales como agua o alcoholes. Un ejemplo de reacción de inserción es el presentado en la siguiente página<sup>91</sup>.

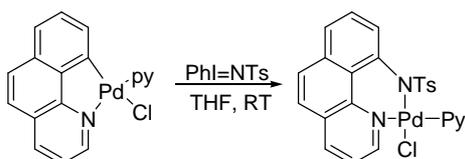
---

<sup>91</sup> J. Albert, L. D. Andrea, J. Granell, R. Tavera, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3070.

## INTRODUCCIÓN



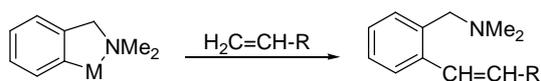
- Reacciones de aminación<sup>92</sup>



- Reacciones de inserción de moléculas insaturadas

– Reacciones de inserción de alquenos

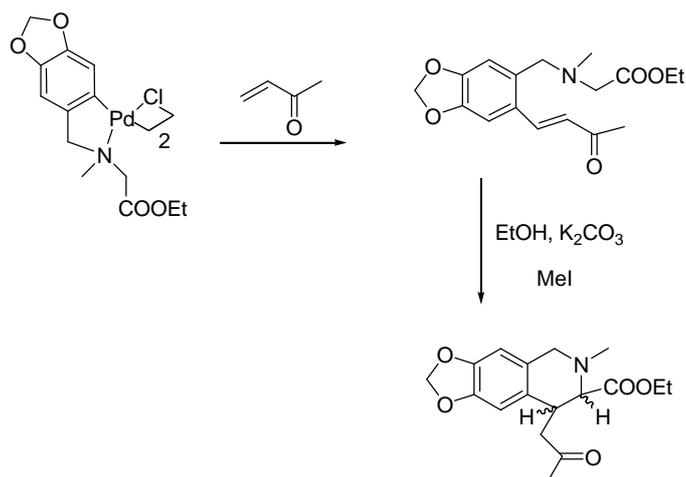
Los compuestos ciclometalados pueden reaccionar con dobles enlaces ya sean procedentes de olefinas terminales<sup>93</sup> o de derivados  $\alpha,\beta$ -insaturados<sup>94, 99</sup>, para dar productos *orto*-sustituídos que pueden ser empleados como intermedios en la síntesis de compuestos heterocíclicos mediante reacciones de ciclación.



<sup>92</sup> A. R. Dick, M. S. Remy, J. W. Kampf, M. S. Sandford, *Organometallics*, **2007**, 26, 1365.

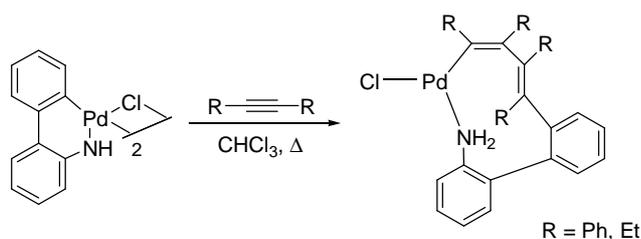
<sup>93</sup> A. D. Ryabov, *Synthesis*, **1985**, 233.

<sup>94</sup> N. Barr, S. F. Dyke, S. N. Quessy, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 253, 391.



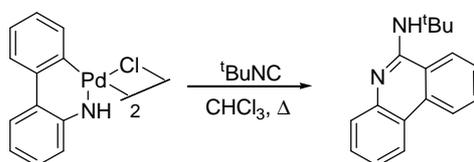
– Reacciones de inserción de alquinos

Como resultado de la inserción de un alquino al enlace Pd–C tiene lugar la expansión del anillo ciclometalado, tal y como se muestra en el siguiente ejemplo<sup>95</sup>,



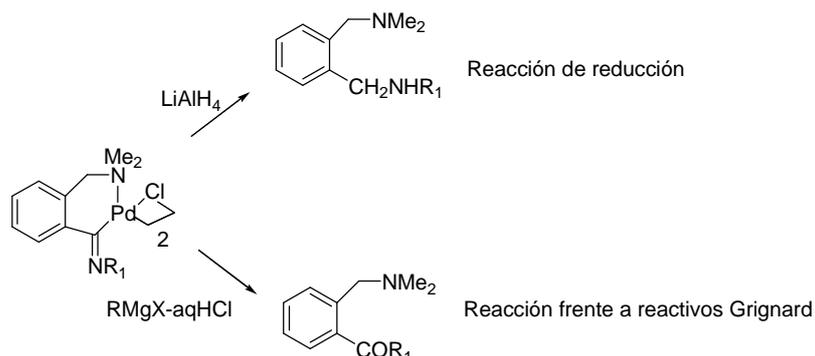
– Reacciones de inserción de isonitrilos<sup>95</sup>

Un ejemplo es el mostrado a continuación en el que el correspondiente heterociclo iminoacil se obtuvo por medio de la inserción de la molécula <sup>t</sup>BuNC en el enlace  $\sigma$  Pd–C seguida de una eliminación reductora de paladio(0).



<sup>95</sup> J. Albert, L. D. Andrea, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4895.

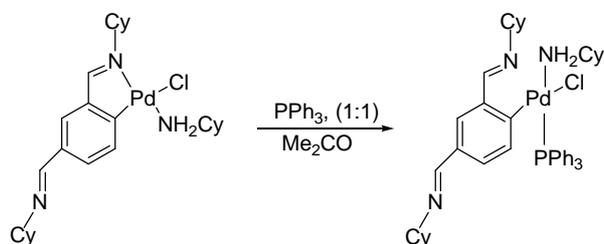
• Otras reacciones<sup>96</sup>



### 1.7.2. Reactividad del enlace metal-átomo dador implicado en el anillo ciclometalado

Aunque el anillo ciclometalado está estabilizado por efecto quelato, éste se puede abrir debido a la reactividad que muestra el enlace metal-heteroátomo frente a la acción de diversos nucleófilos.

En el ejemplo siguiente se muestra cómo la adición de trifenilfosina provoca la ruptura del anillo por descoordinación del heteroátomo al metal<sup>97</sup>



### 1.7.3. Reactividad de los enlaces metal-coligandos

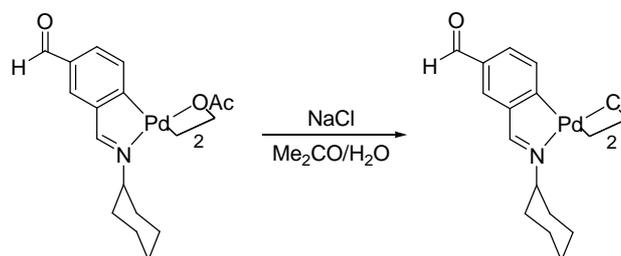
De los distintos tipos de enlace que presenta el metal en un compuesto ciclometalado, son generalmente los que mantiene con los coligandos los más lábiles, de modo que existe un gran número de ligandos tanto neutros como aniónicos capaces de escindirlos.

<sup>96</sup> Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 41, 229.

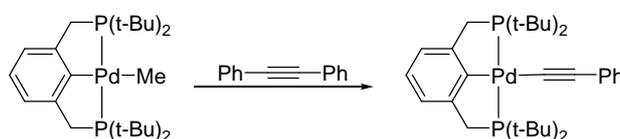
<sup>97</sup> J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 31.

## INTRODUCCIÓN

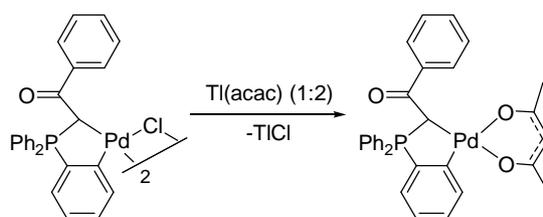
Las reacciones más habituales son las de sustitución en las que los compuestos ciclometalados dimeros intercambian fácilmente sus ligandos puente, habitualmente aniones acetato o haluro<sup>98</sup>.



Estas reacciones de sustitución también se observan en compuestos ciclometalados monómeros<sup>99</sup>,



Es posible obtener monómeros a partir de complejos ciclometalados dimeros por reacción con ligandos aniónicos quelatantes capaces de provocar la ruptura de los enlaces metal-ligando puente. Un ejemplo lo constituye la siguiente reacción<sup>100</sup>.



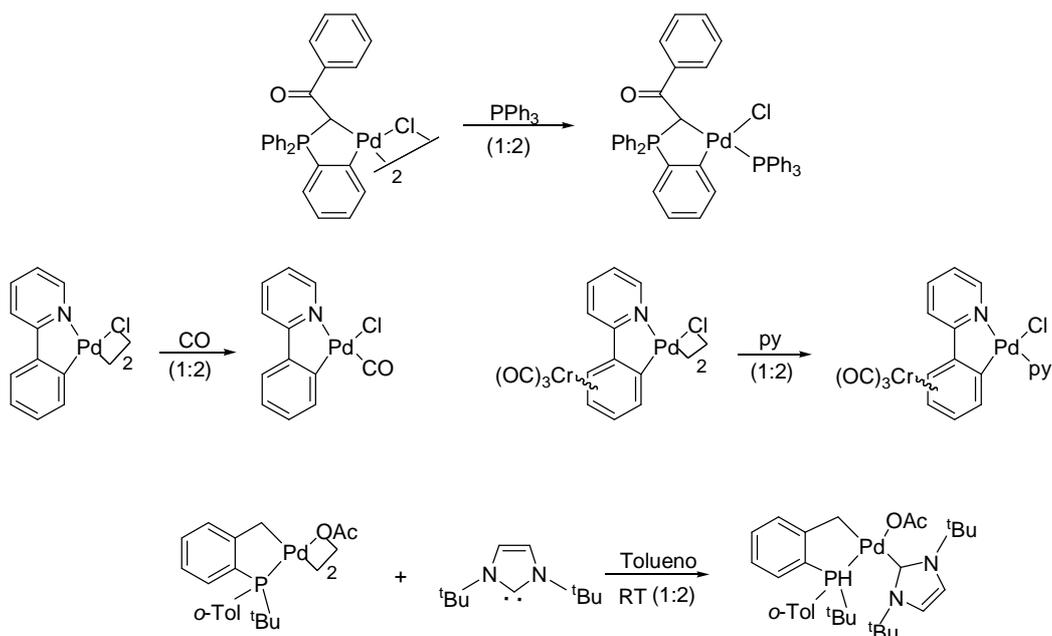
También puede producirse la ruptura de la estructura puente por reacción con otros ligandos de naturaleza monodentada tales como monofosfinas<sup>106</sup>, CO<sup>101</sup>, piridina<sup>102</sup> o carbenos N-heterocíclicos<sup>103</sup>.

<sup>98</sup> J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22, 241.

<sup>99</sup> R. Johansson, O. F. Wendt, *Organometallics*, **2007**, 26, 2426.

<sup>100</sup> D. Aguilar, M. Aragués, R. Bielsa, E. Serrano, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2007**, 26, 3541.

<sup>101</sup> G. W. V. Cave, F. P. Fanizzi, R. J. Deeth, W. Errington, J. P. Rourke, *Organometallics*, **2000**, 19, 1355.



Un tipo de ligandos nucleófilos capaces de provocar la ruptura de los enlaces metal–coligando son las fosfinas terciarias: monofosfinas, difosfinas y trifosfinas. Dichos ligandos han sido usados en la presente tesis, motivo por el cual se discutirá a continuación la reactividad que muestran frente a compuestos ciclometalados.

- **Reactividad de los compuestos ciclometalados con fosfinas terciarias**

### 1. Monofosfinas

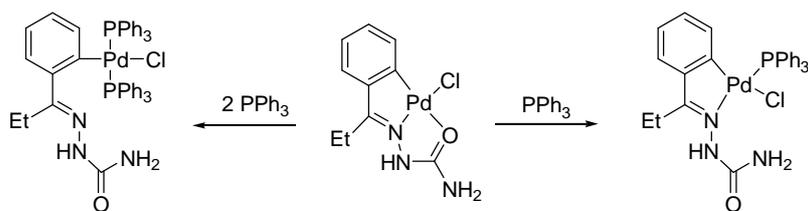
Las monofosfinas terciarias tales como trifenilfosfina actúan como ligandos monodentados y su reacción con compuestos ciclometalados mononucleares derivados de ligandos tridentados de tipo [C,E,E'] en relación molar adecuada puede conducir a la ruptura de uno de los enlaces metal–átomo dador con la consecuente apertura del anillo quelato inorgánico. Si se emplea exceso de fosfina se produce, adicionalmente, la ruptura del anillo ciclometalado<sup>104</sup>.

<sup>102</sup> A. Beryer, J. P. Djukic, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas–Gruber, J. Lacour, L. Vial, *Chem. Commun.*, **2003**, 658.

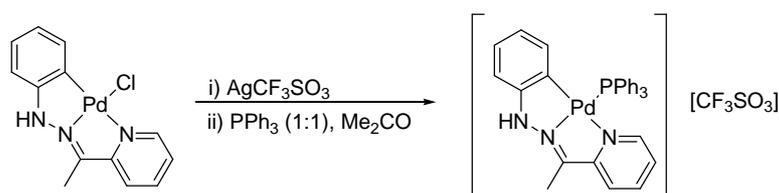
<sup>103</sup> Guido D. Frey, Jan Schutz, Wolfgang A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2403.

<sup>104</sup> A. Fernández, M. López–Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

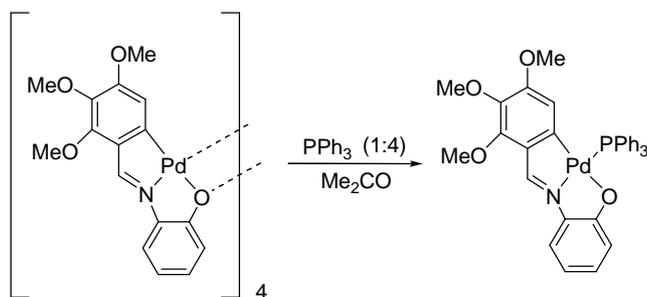
## INTRODUCCIÓN



Sin embargo, es posible mantener la tricoordinación del ligando ciclometalado si previamente al ataque con la fosfina se extrae el ligando aniónico de la esfera de coordinación del metal, por ejemplo, por precipitación con una sal de Ag(I)<sup>105</sup>.



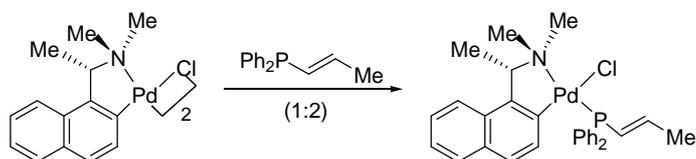
Se ha observado que en los complejos ciclometalados de naturaleza tetranuclear derivados de ligandos [C,N,O] la reacción con ligandos fosfina provoca la ruptura de los enlaces Pd-O<sub>puente</sub> pero debido a la fortaleza del enlace Pd-O<sub>quelato</sub><sup>84a</sup> se mantiene intacta la tricoordinación del ligando ciclometalado.



<sup>105</sup> A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

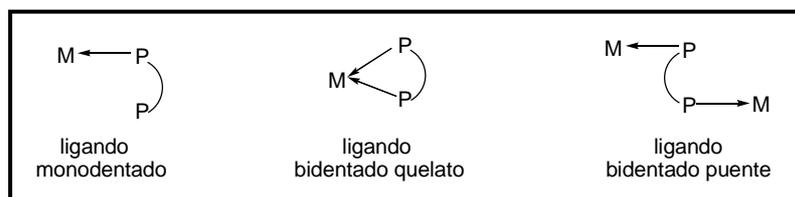
## INTRODUCCIÓN

Las monofosfinas también experimentan reacción con complejos ciclometalados bidentados tipo [C,E]<sup>106</sup>



## 2. Difosfinas

Respecto a las difosfinas terciarias, de fórmula general  $R_2PR'PR_2$ , éstas se comportan como ligandos bidentados con una rica versatilidad en sus propiedades electrónicas y estéricas, las cuales pueden ser modificadas sustancialmente, haciendo variar la longitud de la cadena hidrocarbonada entre los dos átomos de fósforo<sup>107</sup> y/o los sustituyentes sobre éstos<sup>108</sup>. Los ligandos difosfina pueden coordinarse, en principio, de tres maneras diferentes:



Aunque el modo de coordinación de la fosfina puede modificarse en cierta medida controlando las condiciones de reacción, la preferencia de cada una de ellas por un tipo de coordinación en particular depende de los sustituyentes de los átomos de fósforo y de los ligandos auxiliares del átomo metálico, así como de la longitud de la cadena hidrocarbonada de unión entre dos unidades  $PR_2$ .

<sup>106</sup> M. L. Bungabong, K. W. Tan, Y. Li, S. V. Selvaratnam, K. G. Dongol, P-H. Leung, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4733.

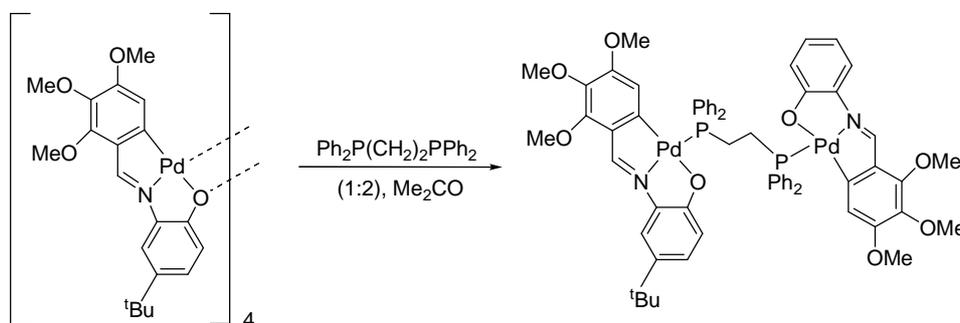
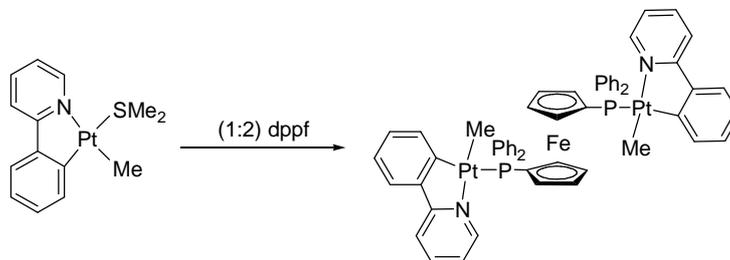
<sup>107</sup> C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313.

<sup>108</sup> (a) C. A. McAuliffe, W. Levason; *Phosphine, arsine and stibine complexes of the transition elements*; Elsevier, Amsterdam, **1979**. (b) P. E. Garrow; *Chem. Rev.*, **1981**, 18, 229 (c) C. A. McAuliffe; *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol.2, cap.14, Pergamon Press. **1987**. (d) F. R. Hartley, *The chemistry of organo phosphorous compounds*, vol.1, cap.2 y 15, John Willey and sons. **1990**.

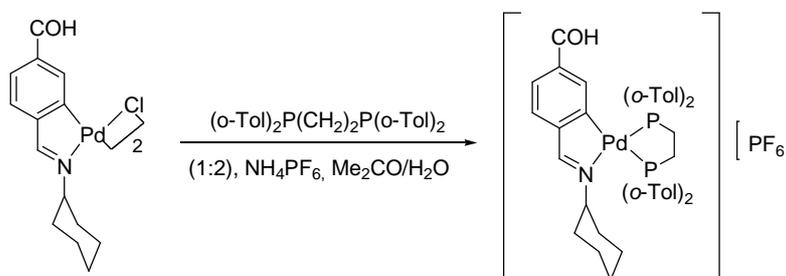
## INTRODUCCIÓN

A continuación se muestran algunos ejemplos de la actuación de dichos ligandos bidentados:

– Como bidentado puente<sup>84d, 109</sup>:



– Como bidentado quelato<sup>110</sup>:

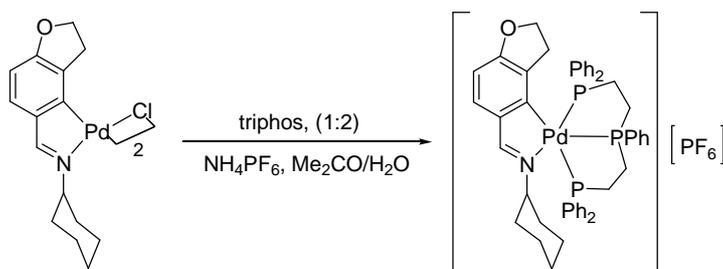


<sup>109</sup> S. Jamali, S. Masoud Nabavizadeh, M. Rashidi, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5441.

<sup>110</sup> R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, L. Naya, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4197.

### 3. Trifosfinas

Los compuestos ciclometalados reaccionan con facilidad con ligandos trifosfina terciarias y aunque éstas presentan teóricamente un número mayor de posibilidades de coordinación, suelen actuar como ligandos tridentados, tal y como se muestra en el siguiente ejemplo<sup>111</sup>.



#### 1.7.4. Reactividad de ligandos ciclometalados funcionalizados con grupos ácido/ester borónicos

La obtención de compuestos ciclometalados funcionalizados con ácidos o ésteres borónicos tiene especial interés si se atiende a las variadas aplicaciones que aportan dichos grupos funcionales tales como: grupos protectores o sensores<sup>112</sup> en química de carbohidratos<sup>113</sup>, sustratos en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki<sup>114</sup> y de Petasis<sup>115</sup>, agentes quirales<sup>116</sup>, etc. No obstante, no se han encontrado ejemplos en la bibliografía de compuestos ciclometalados que sean portadores de estos grupos de modo que se hará referencia a la reactividad que manifiestan éstos en ligandos orgánicos.

<sup>111</sup> L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, J. M. Vila, N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 685.

<sup>112</sup> V. V. Karnati, X. Gao, S. Gao, W. Wang, S. Ni, S. Sankar, B. Wang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, 12, 3373.

<sup>113</sup> T. D. James, S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem; Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1911.

<sup>114</sup> R. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.

<sup>115</sup> N. A. Petasis, Z. D. Patel, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 9607.

<sup>116</sup> (a) K. Burgess, A. M. Porte, *Angew. Chem; Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1182. (b) S. Morandi, E. Caselli, A. Forni, M. Bucciarelli, G. Torre, F. Prati, *Tetrahedron: Asymm.*, **2005**, 16, 2918.

## INTRODUCCIÓN

Una de las reacciones más conocidas de los ácidos borónicos es la condensación con dioles para dar esteres borónicos<sup>117</sup>.



Este tipo de reacción ha sido ampliamente usada para formar grupos protectores de los correspondientes ácidos aunque también se ha estudiado en el área de la química de carbohidratos, en donde los ácidos borónicos actúan como receptores o sensores selectivos de azúcares por medio de la unión ácido borónico–diol<sup>118</sup>. Por otra parte, la formación de esteres borónicos ha sido empleada para construir estructuras complejas tales como: macrociclos<sup>119</sup>, dendrímeros<sup>120</sup>, helicatos<sup>121</sup>, nanotubos<sup>122</sup>...

Respecto a la desprotección de los esteres borónicos, ésta se lleva a cabo generalmente por una suave hidrólisis (ácida o básica), por reacción con un ácido borónico con mayor afinidad por el diol que aquel que se desea desproteger<sup>123</sup> o bien por tratamiento con peróxido de hidrógeno<sup>124</sup>. Los esteres borónicos impedidos estericamente, tales como el pinacol, pueden ser estables a la hidrólisis<sup>125</sup> y a menudo pueden ser purificados por cromatografía.

<sup>117</sup> C. D. Roy, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 784.

<sup>118</sup> (a) J. C. Norrild, *J. Chem. Soc.; Perkin Trans.*, **2001**, 2, 719. (b) J. C. Norrild, I. Sotofte, *J. Chem. Soc.; Perkin Trans.*, **2001**, 2, 727. (c) T. D. James, S. Sandanayane, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1910.

<sup>119</sup> (a) N. Farfán, H. Hopfl, V. Barba, M. E. Ochoa, R. Santillan, E. Gómez, A. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 70. (b) V. Barba, R. Villamil, R. Luna, C. Gogoy–Alcántar, H. Hopfl, H. I. Beltran, L. S. Zamudio–Rivera, R. Santillan, N. Farfán, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2553. (c) N. Iwasawa, H. Takahagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7754. (d) V. Barba, I. Betanzos, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4903.

<sup>120</sup> N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 2192.

<sup>121</sup> (a) M. Albrecht, M. Fiege, M. Baumert, M. de Groot, R. Frohlich, L. Russo, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 609. (b) H. Katagiri, T. Miyagawa, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1741.

<sup>122</sup> B. F. Abrahams, D. J. Price, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 806.

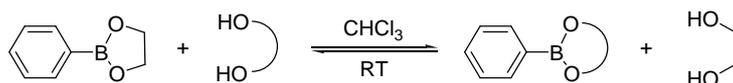
<sup>123</sup> T. E. Pennington, C. Kardiman, C. A. Hutton, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6657.

<sup>124</sup> (a) T. J. Perun, J. R. Martin, R. S. Egan, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 1490. (b) A. Gypser, D. Michel, D. S. Nirschl, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7322.

<sup>125</sup> T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Gitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3447.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años los boronatos han presentado una gran importancia en síntesis asimétrica<sup>126</sup> como auxiliares quirales, resultando ser clave la posibilidad de introducirlos y/o reemplazarlos en una síntesis tanto estereo- como enantioselectiva. Uno de los métodos más sencillos para conseguir tal fin es a través de la **transesterificación**<sup>117</sup>, que consiste en un equilibrio de intercambio de dioles, principalmente 1,2-dioles y amino1,5-dioles.



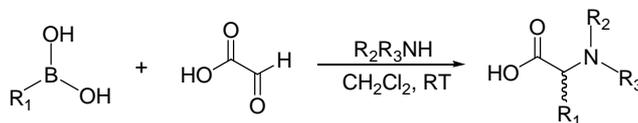
En dicha reacción el equilibrio se desplaza hacia la formación del ester borónico más estable. La estabilidad del ester borónico va a estar influenciada por los sustituyentes del diol (los grupos alquilo en los carbonos  $\alpha$  de los dioles incrementan la estabilidad termodinámica del ester borónico pero muestran una lenta transesterificación), el tipo de conformación *cis* o *trans* del diol (el isómero *cis* desplaza su diol instantáneamente mientras que el *trans* es inerte) o la tensión del anillo si el ester borónico es cíclico.

No obstante, las reacciones más ampliamente estudiadas son las de acoplamiento que implican la ruptura del enlace B-C y la formación de un nuevo enlace C-C o C-heteroátomo. En la presente memoria se aborda un breve estudio de una de estas reacciones, **la reacción de Petasis**.

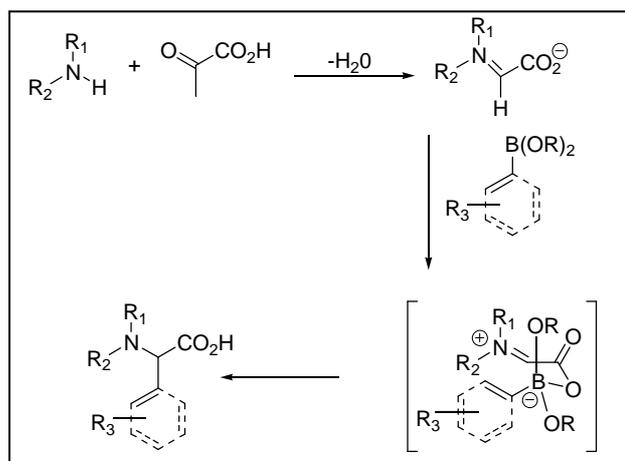
<sup>126</sup> D. S. Matteson, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 294.

## INTRODUCCIÓN

La reacción de Petasis, también conocida con el nombre de reacción de Mannich, ha cobrado considerable interés en los últimos años<sup>127</sup>. Dicha reacción implica el acoplamiento de tres componentes: una amina, un aldehído (generalmente, ácido glioxílico) y un ácido organoborónico o boronato de naturaleza arílica o vinílica para dar  $\alpha$ -aminoácidos<sup>128</sup>.



El mecanismo propuesto para la reacción corresponde a una síntesis convergente. Comienza con la formación del ión iminio por condensación de la amina y el aldehído. A continuación tiene lugar la unión del organoborano al grupo carboxilato del ácido glioxílico y la posterior transferencia intermolecular del grupo arilo o vinilo para dar lugar finalmente al aminoácido<sup>129</sup>.



Algunos de los factores que influyen en la reacción son:

- Los ácidos/esteres vinilborónicos son más reactivos que los arilborónicos<sup>130</sup>.
- La instauración de la amina influye sobre la reacción de Petasis llevada a cabo sobre ácidos y ester borónicos. En caso de realizarse la reacción con un ester borónico se observa generalmente que las aminas secundarias reaccionan mejor que las primarias. Un ejemplo es el trabajo

<sup>127</sup> (a) N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 583. (b) N. A. Petasis, I. A. Zavialov, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 445. (c) N. A. Petasis, A. Goodman, I. A. Zavialov, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 16463. (d) G. S. Currie, M. G. B. Drew, L. M. Harwood, D. J. Hughes, R. W. A. Luke, R. J. Vickers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1*, **2000**, 2982.

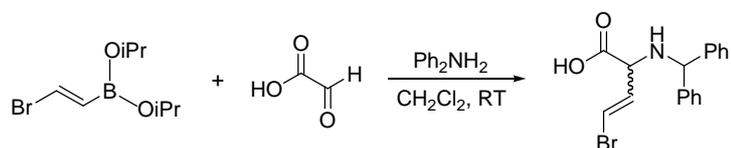
<sup>128</sup> T. Koolmeister, M. Södergren, M. Scobie, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 5965.

<sup>129</sup> N. Schlienger, M. R. Bryce, T. K. Hansen, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 10023.

<sup>130</sup> T. J. Southwood, M. C. Curry, C. A. Hutton, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 236.

## INTRODUCCIÓN

publicado por Scobie *et al.*<sup>128</sup>, quienes muestran que la reacción con esteres borónicos pinacol tiene lugar únicamente si el producto de la condensación con el ácido glioxílico es a través de una amina secundaria, no detectándose reacción en caso de usar aminas primarias. A pesar de lo comentado es posible encontrar en la bibliografía ejemplos de esteres borónicos que muestran reactividad en condiciones estándar de Petasis frente a aminas primarias. Por ejemplo, el ester bis(isopropil)bromo-vinilborónico reacciona lentamente con la amina primaria 1,1-difenilmetilamina y ácido glioxílico a temperatura ambiente para dar el correspondiente aminoácido racémico en alto rendimiento (80%)<sup>127b</sup>.

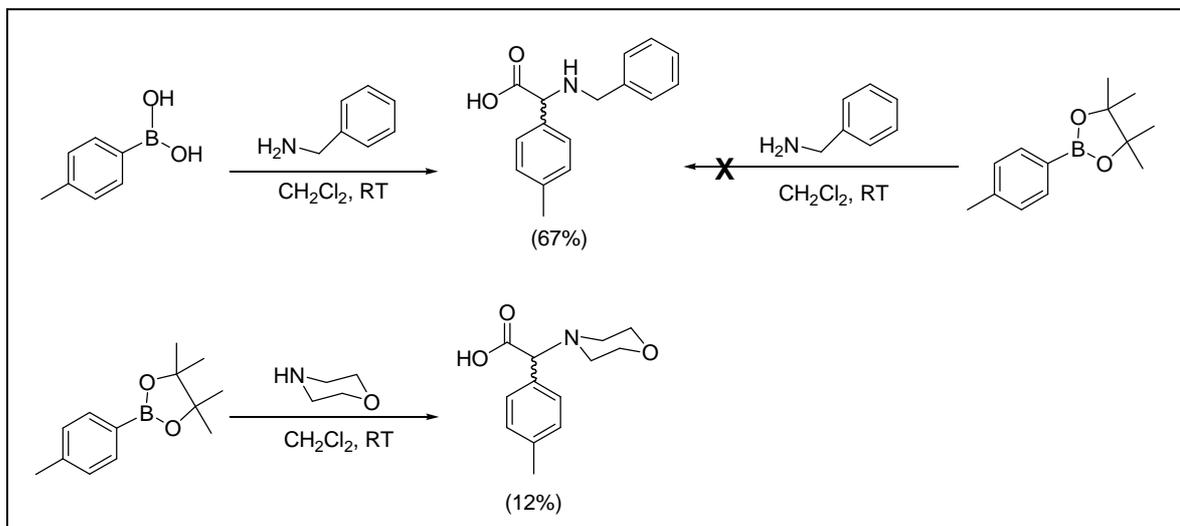


La baja estabilidad del ester borónico de partida junto con la alta reactividad que muestra un grupo vinilo puede explicar este comportamiento<sup>128</sup>.

Sin embargo, si la reacción de Petasis se lleva a cabo sobre un ácido borónico, su tratamiento con aminas primarias conduce a los productos esperados con altos rendimientos, especialmente si éstas se encuentran impedidas estericamente<sup>130</sup>.

## INTRODUCCIÓN

El esquema inferior muestra la dependencia de la saturación de la amina con el tipo de sustrato de boro, sea ácido o ester borónico<sup>128</sup>.



- Las reacciones de Petasis suelen transcurrir en condiciones suaves, pero son lentas y conducen a bajos rendimientos. Sin embargo, ambos factores, tiempo y rendimiento, pueden ser controlados por la naturaleza del disolvente<sup>131</sup>. Así, la presencia en el medio de reacción de disolventes tales como alcoholes<sup>132</sup>, especialmente hexafluoro-*isopropanol* (HFIP)<sup>133</sup>, reducen los tiempos de reacción y mejoran los rendimientos. También se ha conseguido en los últimos años optimizar estas reacciones empleando microondas<sup>134</sup>.

<sup>131</sup> H. Jourdan, G. Gouhier, L. Van Hijote, P. Angibaud, S. R. Piettre, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 8027.

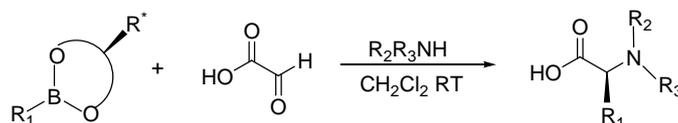
<sup>132</sup> (a) T. R. Kelly, P. Meghani, V. S. Ekkundi, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 3381. (b) Y. Huang, V. H. Rawall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9662. (c) A. K. Unni, N. Takenaka, H. Yamamoto, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1336.

<sup>133</sup> Ver por ejemplo: (a) F. L. Schadt, P. V. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2335. (b) J. Ichikawa, S. Miyazaki, M. Fujiwara, T. Minami, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2320. (c) U. Das, B. Crousse, V. Kesavan, D. Bonnet-Delpon, J.-P. Bégué, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6749. (d) G. Magueur, B. Crousse, M. Ourévitch, D. Bonnet-Delpon, J. -P. Bégué, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9763.

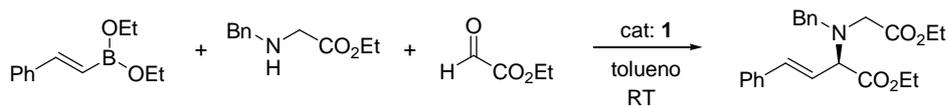
<sup>134</sup> (a) M. Follmann, F. Graull, T. Schäfer, S. Kopec, P. Hamley, *Synlett.*, **2005**, 1009. (b) N. J. McLean, H. Tye, M. Whittaker, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 993.

## INTRODUCCIÓN

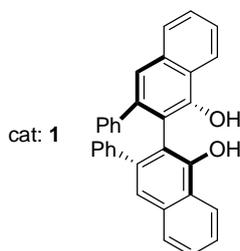
- La reacción de Petasis ha mostrado una modesta enantioselectividad usando esteres borónicos homoquirales, los cuales actúan como auxiliares quirales induciendo asimetría. Además presentan la ventaja frente a otros auxiliares tales como aldehidos o aminas quirales<sup>135</sup>, de poder ser eliminados durante el curso de la reacción<sup>136</sup>.



Recientemente se ha observado que la enantioselectividad de la reacción de Petasis puede verse notablemente mejorada mediante el uso de bifenoles quirales como catalizadores<sup>137</sup>.



Rendimiento: 94%  
Relación enantiomérica: 95:5



<sup>135</sup> (a) N. A. Petasis, I. A. Zavalov, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11798. (b) L. M. Harwood, G. S. Curie, M. G. B. Drew, R. W. A. Luke, *Chem. Commun.*, **1996**, 1953. (c) K. K. Nanda, B. W. Trotter, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 2025.

<sup>136</sup> T. Koolmeister, M. Södergren, M. Scobie, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 5969.

<sup>137</sup> S. Lou, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6922.

### 1.8. APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Los compuestos ciclometalados exhiben un gran número de aplicaciones en multitud de áreas tales como: síntesis orgánica (véase reactividad debida al enlace Pd-C), catálisis homogénea, química médica, síntesis de metalmesógenos, fotoquímica y química supramolecular.

A continuación se comenta brevemente algunas de estas aplicaciones:

#### • Catálisis homogénea

Desde el trabajo publicado por Hermann y Beller<sup>138</sup> en el que se mostraba el primer paladaciclo catalíticamente activo en la reacción de Heck, el estudio de las propiedades de los compuestos ciclometalados en reacciones de acoplamiento C-C no ha dejado de crecer. Esto es debido al hecho de que el enlace M-C es reactivo frente a una gran variedad de nucleófilos y electrófilos, y a que, además, una vez catalíticamente activos, tales compuestos presentan un número elevado de repetición (TON) con posibilidad de reciclaje<sup>139</sup>. Todo esto se une a las ventajas de que los paladaciclos son compuestos ciclometalados fáciles de sintetizar con elevados rendimientos y son, en su mayoría, estables al aire.

Los estudios realizados indican que los compuestos ciclometalados son, en realidad, precatalizadores<sup>140</sup>, que en las condiciones de reacción generan especies intermedias de Pd(0), que son las activas catalíticamente. Los complejos ciclometalados encuentran sus principales aplicaciones en las reacciones de Heck<sup>141</sup>(véase siguiente figura)<sup>142</sup>, y Suzuki<sup>143</sup> aunque también son activos en otras muchas (Sonogashira, Stille, Buchwald-Hartwig, entre otras)<sup>144</sup>.

---

<sup>138</sup> W. A. Hermann, C. Brossmer, K. Ofele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem; Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1844.

<sup>139</sup> J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917.

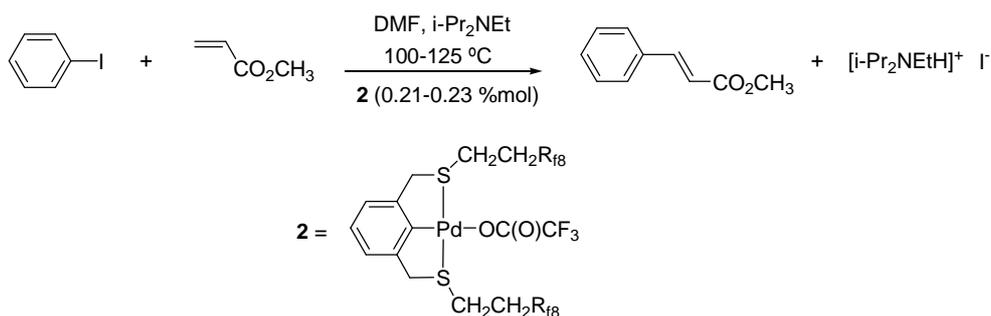
<sup>140</sup> (a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4055. (b) V. Farina, *Adv. Synth. Cat.*, **2004**, 346, 1553. (c) O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 685.

<sup>141</sup> (a) A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1287. (b) E. Diez-Barra, J. Guerra, V. Hornillos, S. Merino, J. Tejada, *Organometallics*, **2003**, 22, 4610.

<sup>142</sup> R. Correa da Costa, M. Jurisch, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3205.

<sup>143</sup> (a) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.*, **2001**, 1540. (b) O. Navarro, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 16194. (c) S. Gibson, D. F. Foster, G. R. Eastham, R. P. Tooze, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, **2001**, 779 (d) B.

## INTRODUCCIÓN



Dichas reacciones obedecen a un ciclo catalítico Pd(II)/Pd(0)<sup>145</sup> concluyéndose hasta la fecha que son los paladaciclos con ligandos tipo fosfina o carbeno los que han mostrado mejores resultados<sup>146</sup>. Esta alta eficiencia se atribuye a las propiedades electrónicas y estéricas que aportan estos ligandos, las cuales parecen favorecer las etapas de adición oxidativa y eliminación reductora del ciclo catalítico.

Mu, T. Li, J. Li, Y. Wu, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1243. (e) A. M. Sheloumov, P. Tundo, F. M. Dolgushin, A. A. Koridze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 572.

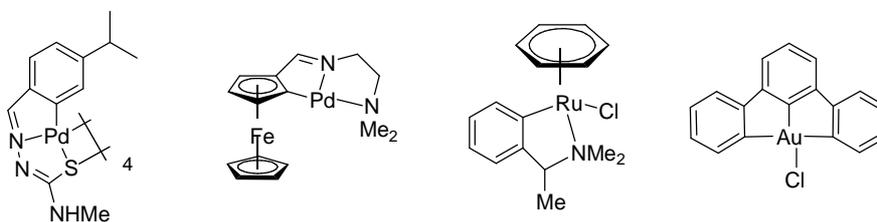
<sup>144</sup> (a) V. V. Thakur, N. S. C. Ramesh-Kumar, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 2915. (b) D. A. Alonso, C. Najera, M. C. Pacheco. *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1146. (c) M. S. Yoon, R. Ramesh, J. Kim, D. Ryu, K. H. Ahn, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 5927. (c) T. K. Zhang, K. Yuan, X.-L. Hou, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1912. (d) R. B. Bedford, M. Betham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, A. Guy Orpen, L. T. Pilarski, *Organometallics*, **2007**, 26, 6346.

<sup>145</sup> (a) R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, **2003**, 1787. (b) J. M. Brunel, M.-H. Hirlemann, A. Heumann, G. Buono, *Chem. Commun.*, **2000**, 1869.

<sup>146</sup> (a) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917. (b) J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Shulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1359. (c) N. J. Whitcombe, K. K. Mimi Hii, S. E. Gibson, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7449. (d) U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 366.

### • Química Médica

Desde el descubrimiento de la actividad antitumoral del *cis*- [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (*cis*-platino)<sup>147</sup>, se ha sintetizado y caracterizado un gran número de compuestos análogos con fórmula general ML<sub>2</sub>X<sub>2</sub><sup>148</sup>. Variando la naturaleza del metal M, el tipo de ligandos L o el tipo de ligandos lábiles X, se intenta tanto maximizar la actividad citotóxica de estos complejos como reducir sus efectos secundarios en su aplicación *in vivo*. Así, la búsqueda se ha extendido a los compuestos ciclometalados, especialmente de paladio y platino<sup>149</sup>, encontrándose que algunos de ellos muestran una prometedora actividad antitumoral<sup>150-153</sup>.



<sup>147</sup> *Platinum and Other Metals Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy; Clinical Applications of Platinum Complexes*; M. Nicolini, Ed; M. Nijhoff Publishing: Boston, **1988**.

<sup>148</sup> (a) J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198, 873. (b) P. Köft-Maier, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 1137. (c) S. L. Hollis, A. R. Amundsen, E. W. Stern, *J. Med. Chem.*, **1989**, 32, 128. (d) N. Farrell, M. P. Hacker, *J. Med. Chem.*, **1990**, 33, 2179. (e) A. Pasini, F. Zunino, *Angew. Chem.*, **1987**, 26, 615.

<sup>149</sup> (a) A. Gómez-Quiroga, C. Navarro-Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 119. (b) G. L. Edwards, D. S. C. Black, G. B. Deacon, L. P. G. Wakelin, *Can. J. Chem.*, **2005**, 83, 969. (c) C. Bincoletto, I. L. S. Tersariol, C. R. Oliveira, S. Dreher, D. M. Fausto, M. A. Soufen, F. D. Nascimento, A. C. F. Caines, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, 13, 3047. (d) J. Ruiz, J. Lorenzo, L. Songlas, N. Cutillas, C. Vicente, M. D. Villa, F. X. Avilés, G. López, V. Moreno, J. Pérez, D. Bautista, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6347.

<sup>150</sup> A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 1399.

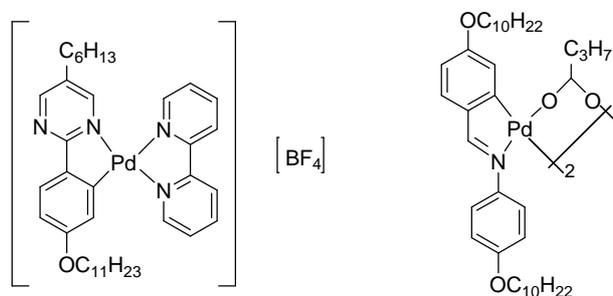
<sup>151</sup> X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2549.

<sup>152</sup> L. Leyva, C. Sirlin, L. Rubio, C. Franco, R. Le. Lagadec, J. Spencer, P. Bischoff, C. Gaidon, J.-P. Loeffler, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3055.

<sup>153</sup> C. Ka-Lei Li, R. Wai-Yin Sun, S. Chi-Fai Kui, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5253.

### • Metalmesógenos

Los metalmesógenos son cristales líquidos que presentan en su estructura uno o varios metales<sup>154</sup>, y combinan las propiedades típicas de los cristales líquidos con otras propias de los complejos metálicos, como el color, el magnetismo, etc. Existe un gran número de metales que pueden formar parte de un cristal líquido, pero los más importantes y más extensamente estudiados son los de Pd(II), Hg(II), Mn(I) y Re(I), entre los cuales se encuentran los complejos ciclometalados, especialmente paladacilos mono- y dinucleares derivados de ligandos imina<sup>155</sup>, que han resultado de interés por su influencia en las propiedades mesógenicas del ligando. Algunos ejemplos son<sup>156,157</sup>:



<sup>154</sup> J. L. Serrano, "Metallomesogens : Synthesis, Properties and Applications", VCH, Weinheim. **1996**.

<sup>155</sup> (a) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ross, J. L. Serrano, *Angew. Chem; Int. Ed.*, **1991**, 30, 711. (b) J. Buey, G. A. Díez, P. Espinet, S. García-Granda, E. Pérez-Carreno, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1235. (c) L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1189. (d) M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, C. E. García-Pietro, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 998. (e) J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4990.

<sup>156</sup> D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1138.

<sup>157</sup> L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel, M. P. Rodríguez-Medina, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 261.

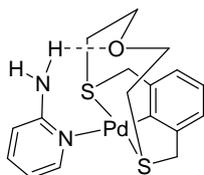
• Fotoluminiscencia

Un gran número de compuestos ciclometalados planocuatros  $d^8$  de Pt(II)<sup>158</sup>, Pd(II)<sup>159</sup> y Au(III)<sup>160</sup> y complejos octaédricos  $d^6$  de Ru(II)<sup>161</sup>, Os(II)<sup>162</sup>, Re(I)<sup>163</sup> y especialmente de Ir(III)<sup>164</sup> han mostrado presentar propiedades fotoluminiscentes<sup>165,166</sup> que los convierte en candidatos idóneos como dopantes para diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)<sup>14</sup>. Incluso recientemente se ha llegado a demostrar que estos complejos pueden exhibir propiedades luminiscentes con aplicación en microscopía de excitación de dos fotones permitiendo obtener imágenes de tejidos con uso de luz láser de baja energía ( $\lambda \sim 700 \text{ nm}$ )<sup>167</sup>.

- <sup>158</sup> (a) J.-F. Gong, X.-H. Fan, C. Xu, J.-L. Li, Y.-J. Wu, M.-P. Song, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2006. (b) G. D. Batema, K. T. L. van de Westelaken, J. Guerra, M. Lutz, A. L. Spek, C. A. van Walree, C. Donegá, A. Meijerink, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1422. (c) J. Hu, R. Li, J. H. K. Yip, K.-Y. Wong, D.-L. Ma, J. J. Vittal, *Organometallics*, **2007**, 26, 6533. (d) Y. Y. Scaffidi-Domianello, A. A. Nazarov, M. Haukka, M. Galanski, B. K. Keppler, J. Schneider, P. Du, R. Eisenberg, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4469. (e) G. D. Batema, M. Lutz, A. L. Spek, C. A. van Walree, C. Donegá, A. Meijerink, R. W. A. Havenith, J. Pérez-Moreno, K. Clays, M. Buchel, A. van Dijken, D. L. Bryce, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics*, **2008**, 27, 1690.
- <sup>159</sup> (a) F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Chem. Commun.*, **1996**, 2463. (b) F. Neve, A. Crispini, C. Di Petro, S. Campagna, *Organometallics*, **2002**, 21, 3511. (c) Q. Wu, A. Hook, S. Wang, *Angew. Chem; Int. Ed.*, **2000**, 39, 3933.
- <sup>160</sup> K. Man-Chung Wong, L.-L. Hung, W. Han Lam, N. Zhu, V. Wing-Wah Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4350.
- <sup>161</sup> (a) Y.-L. Tung, S.-W. Lee, Y. Chi, L.-S. Chen, C.-F. Shu, F.-I. Wu, A. J. Carty, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1059. (b) M. Gratzel, *Nature.*, **2001**, 414, 338.
- <sup>162</sup> (a) P.-T. Chou, Y. Chi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3319. (b) K.-C. Hwang, J.-L. Chen, Y. Chi, C.-W. Lin, Y.-M. Cheng, G.-H. Lee, P.-T. Chou, S.-Y. Lin, C.-F. Shu, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3307.
- <sup>163</sup> (a) V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.*, **2001**, 789. (b) K. K.-W. Lo, W.-K. Hui, D. C.-M. Ng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9344.
- <sup>164</sup> (a) K. Dedeian, J. Shi, E. Forsythe, D. C. Morton, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1603. (b) L.-L. Wu, C.-H. Yang, I.-W. Sun, S.-Y. Chu, P.-C. Kao, H.-H. Huang, *Organometallics*, **2007**, 26, 2017. (c) H. A. Bronstein, C. E. Finlayson, K. R. Kirov, R. H. Friend, C. K. Williams, *Organometallics*, **2008**, 27, 2980. (d) H. Chen, Q. Zhao, Y. Wu, F. Li, H. Yang, T. Yi, C. Huang, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 11075.
- <sup>165</sup> J.-Y. Cho, B. Domercq, S. Barlow, K. Y. Saponitsky, J. Li, T. V. Timofeeva, S. C. Jones, L. E. Hayden, A. Kimyonok, C. R. South, M. Weck, B. Kippelen, S. R. Marder, *Organometallics*, **2007**, 26, 4816.
- <sup>166</sup> S.-Y. Takizawa, J.-I. Nishida, T. Tsuzuki, S. Tokito, Y. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4308.
- <sup>167</sup> C.-K. Koo, K.-L. Wong, C. W.-Y. Man, Y.-W. Lam, L. K.-Y. So, H.-L. Tam, S.-W. Tsao, K.-W. Cheah, K.-C. Lau, Y.-Y. Yang, J.-C. Chen, M. H.-W. Lam, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 872.

### • Química Supramolecular

Los compuestos ciclometalados usados como bloques de construcción de supramoléculas han suscitado interés en los últimos años<sup>88,168</sup> dado que las supramoléculas resultantes pueden intervenir en fenómenos de reconocimiento molecular. Un ejemplo es el complejo macrocíclico que se muestra abajo, el cual se comporta como un metaloreceptor de 2-aminopiridina<sup>169</sup>.



También pueden emplearse como sensores (por ejemplo: de SO<sub>2</sub> gas)<sup>170</sup> o bien como soportes macromoleculares que logran inmovilizar unidades ciclometaladas con actividad catalítica pudiendo ser reutilizadas en un gran número de ciclos (por ejemplo: catalizadores dendríticos)<sup>171</sup>.

---

<sup>168</sup> (a) A. W. Kleij, R. J. M. Klein Gebbink, P. A. J. van den Nieuwenhuijzen, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **2001**, 20, 634. (b) C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82 y referencias internas. (c) R. F. Carina, A. F. Williams, G. Bernardinelli, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1826.

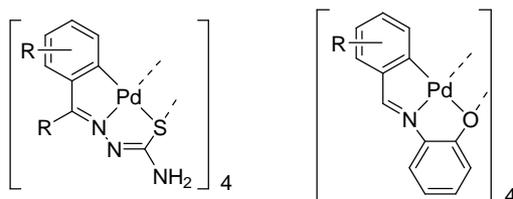
<sup>169</sup> J. E. Kickham, S. Loeb, *J. Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4351

<sup>170</sup> (a) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1431. (b) M. Albrecht, M. Schlupp, J. Bargon, G. van Koten, *Chem. Commun.*, **2001**, 1874.

<sup>171</sup> A. W. Kleij, R. A. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 176.

## 2.1. ANTECEDENTES

El grupo de investigación del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña denominado "Química Organometálica" (Ref. G000220 en el catálogo de Investigación de la UDC), se dedica, desde sus comienzos, a la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad de compuestos ciclometalados de Pd(II), Pt(II) y Mn(I) frente a ligandos mono- y polidentados de distinta naturaleza (aminas, diaminas, mono-, di- y trifosfinas terciarias, diarsinas y ligandos heterobifuncionales). Una parte de la investigación llevada a cabo recientemente se ha orientado hacia el estudio de complejos ciclometalados derivados de ligandos tridentados, especialmente complejos derivados de tiosemicarbazonas, ligandos tipo [C,N,S]<sup>1-3</sup>, y de bases de Schiff de tipo [C,N,O]<sup>4-6</sup>.



Estos complejos presentan una estructura tetramérica compuesta por cuatro unidades Pd-ligando unidas a través de un átomo de azufre o un oxígeno de tipo fenolato de los respectivos ligandos, los cuales actúan como puente entre dos centros de paladio manteniendo así unida la estructura oligomérica. Uno de los aspectos novedosos en su síntesis consiste en que el ligando sufre una doble desprotonación durante la reacción de ciclometalación, por lo que el complejo obtenido es neutro.

<sup>1</sup> J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

<sup>2</sup> D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila and H. Adams. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199.

<sup>3</sup> A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613.

<sup>4</sup> A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 105.

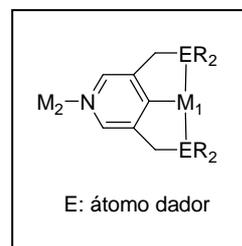
<sup>5</sup> J.J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4567.

<sup>6</sup> J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

Además, este tipo de complejos son una muestra de la posibilidad de usar fragmentos ciclometalados como bloques estructurales en la construcción de especies supramoleculares, una aplicación que ya había sido objeto de estudio del grupo<sup>7</sup>.

Nuestro grupo también ha estado interesado en el estudio de los llamados “metaloligandos”, es decir, complejos metálicos que poseen uno o más átomos dadores libres en su estructura y, por tanto, capacidad para coordinarse a un segundo centro metálico. Así, se han sintetizado complejos ciclometalados derivados de ligandos bases de Schiff funcionalizados con grupos éter corona<sup>8</sup>, que se comportan como bases duras según el modelo de Pearson. El tipo de estructura de los complejos, así como el número y disposición relativa de los grupos éter corona presentes, pueden incrementar la capacidad coordinativa de la molécula, aumentando así su versatilidad. Recientemente, se ha comprobado que los complejos derivados de tiosemicarbazonas también pueden actuar como metaloligandos ya que, aunque el ligando no posee ningún átomo dador libre, el átomo de azufre todavía posee capacidad coordinativa<sup>9, 10</sup>.

En los últimos años, un tipo de metaloligandos ciclometalados que ha suscitado gran atención por sus repercusiones catalíticas y en química supramolecular, han sido aquellos que presentan en su estructura un anillo de piridina, dado que la N-coordinación a un segundo centro



metálico ( $M_2$ ) permite, por un lado, modular la actividad catalítica de estos complejos a través de la modificación de densidad electrónica que experimenta el centro  $M_1$ <sup>11</sup> y, por otro, formar agregados supramoleculares<sup>12</sup>.

<sup>7</sup> M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Vila, M. T. Pereira, *Organometallics*, **2001**, 20, 1350.

<sup>8</sup> S. Castro Juiz, Tesis doctoral, Universidade da Coruña, **2003**.

<sup>9</sup> J. Martínez, M. T. Pereira, I. Buceta, G. Alberdi, A. Amoedo, J. J. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, *Organometallics*, **2003**, 22, 5581–5584.

<sup>10</sup> J. M. Antelo Míguez, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2009**.

<sup>11</sup> A. Weisman, M. Gozin, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1792.

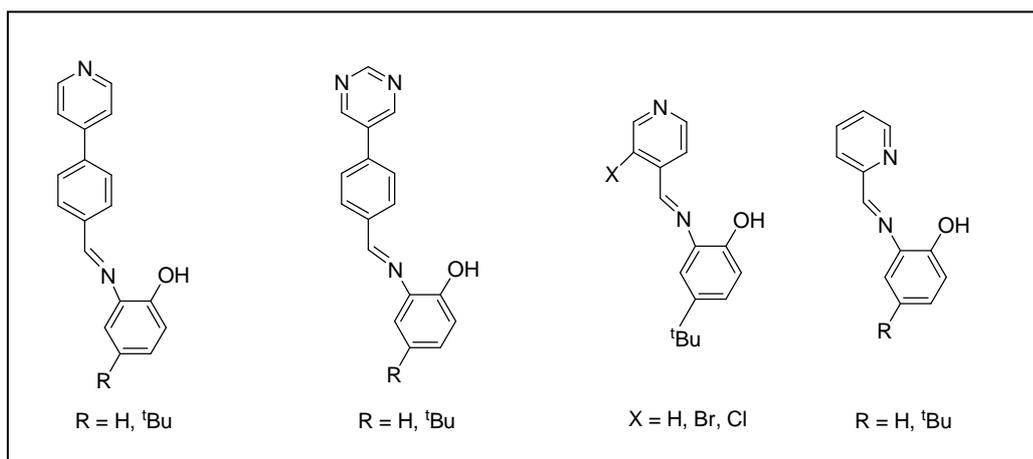
<sup>12</sup> C. H. M. Amijs, A. Berger, F. Soulimani, T. Visser, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6567.

Por otro lado pensamos que si se introduce un grupo funcional adecuado en el ligando ciclometalado se podría estudiar si la reactividad de dicho grupo es similar o no a la que presenta en otros sustratos o en estado libre. Con ese fin, decidimos estudiar el comportamiento de ligandos funcionalizados con ácidos borónicos.

En resumen, las investigaciones realizadas en esta tesis se centran en obtener complejos ciclometalados de Pd(II) de estructura polinuclear funcionalizados. Con ese fin, se estudia su capacidad como bases de Lewis para coordinarse a otros centros metálicos o bien, su reactividad intrínseca debido a la presencia de un grupo funcional reactivo en su estructura.

### 2.2. OBJETIVOS

1. Sintetizar nuevos metaloligandos ciclometalados de Pd(II) derivados de ligandos bases Schiff [C,N,O].

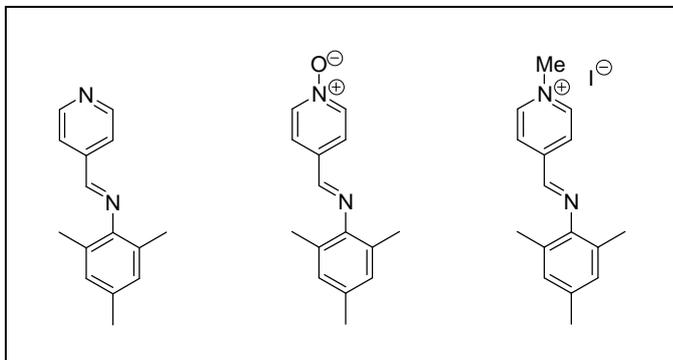


Se han elegido los ligandos [C,N,O] representados en la figura superior por presentar en su estructura un anillo de piridina o de pirimidina, lo que permitirá con posterioridad abordar su actuación como metaloligandos a través de la N-coordinación a segundos centros metálicos.

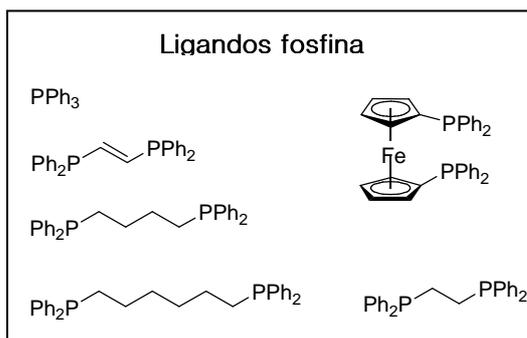
Este tipo de ligandos son particularmente interesantes cuando se analiza su comportamiento en la reacción de ciclopaladación con Pd(OAc)<sub>2</sub>, dado que la presencia del átomo de nitrógeno piridínico en su estructura, puede favorecer la coordinación frente a la ciclometalación. A partir de los

## ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

resultados obtenidos durante la investigación se plantearon nuevas vías, y se consideró conveniente abordar un estudio paralelo con ligandos análogos bidentados [C,N], con el objeto de estudiar cómo afecta la denticidad del ligando a la regioselectividad de la reacción.

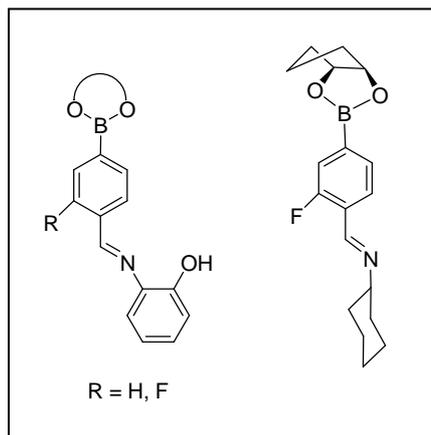


Posteriormente, obtenidos los complejos, se estudia su reactividad frente a los ligandos fosfina que se indican en la figura inferior.



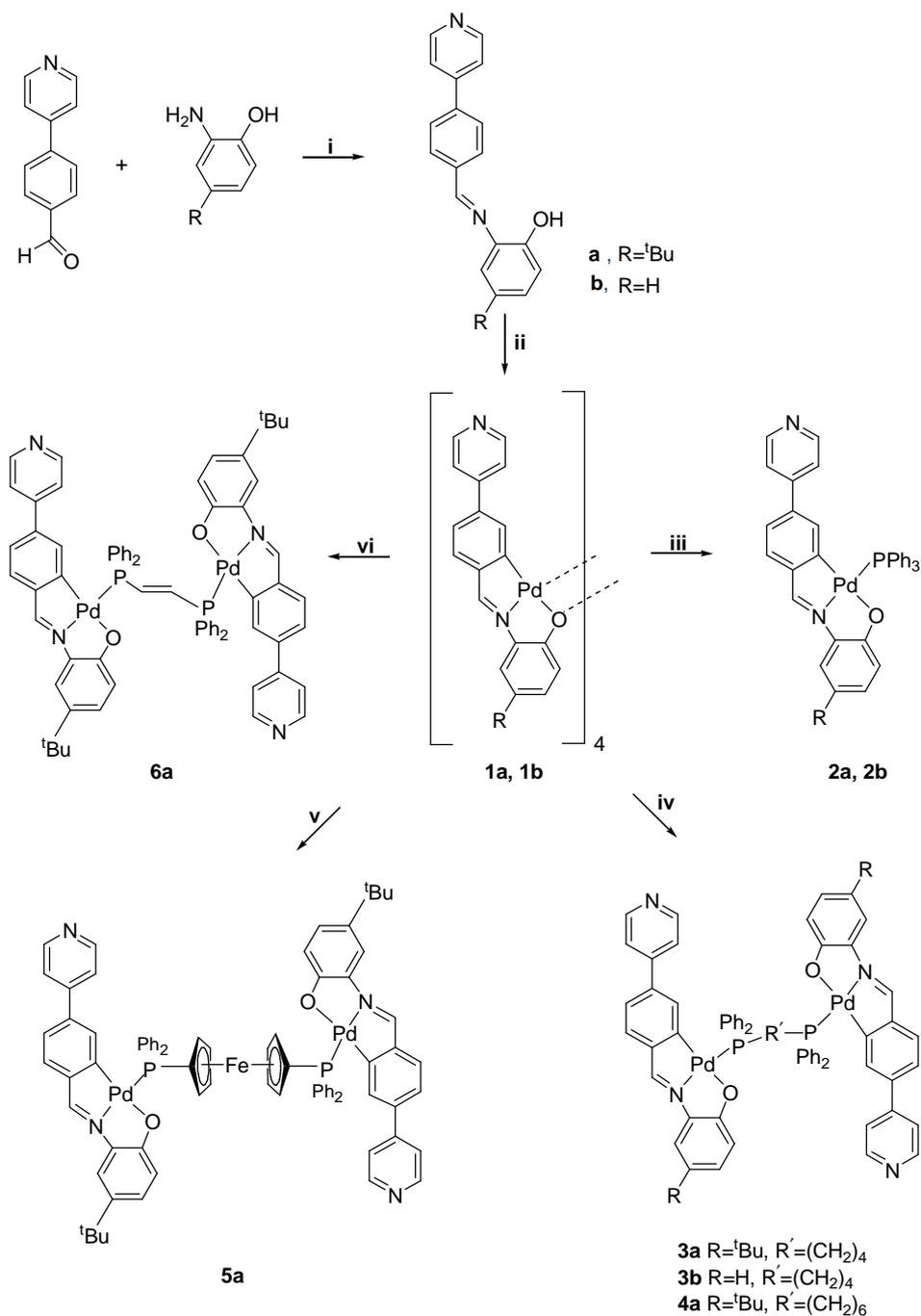
2. Estudiar la actuación de los complejos anteriores como metaloligandos a través de la N-coordinación a segundos centros metálicos. En la presente memoria únicamente se ha descrito la N-coordinación a complejos tipo  $M(\text{CO})_6$  (M: Cr, Mo, W) y al  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  dado que son éstos con los que se han obtenido los mejores resultados, si bien se han ensayado con otros complejos metálicos (sales de plata, paladio, zinc, entre otros).

3. Funcionalizar los compuestos ciclometalados a través de la reactividad que muestran los grupos ester borónicos presentes en la estructura de sus ligandos [C,N,O] y [C,N], los cuales aparecen representados en la figura de la derecha.



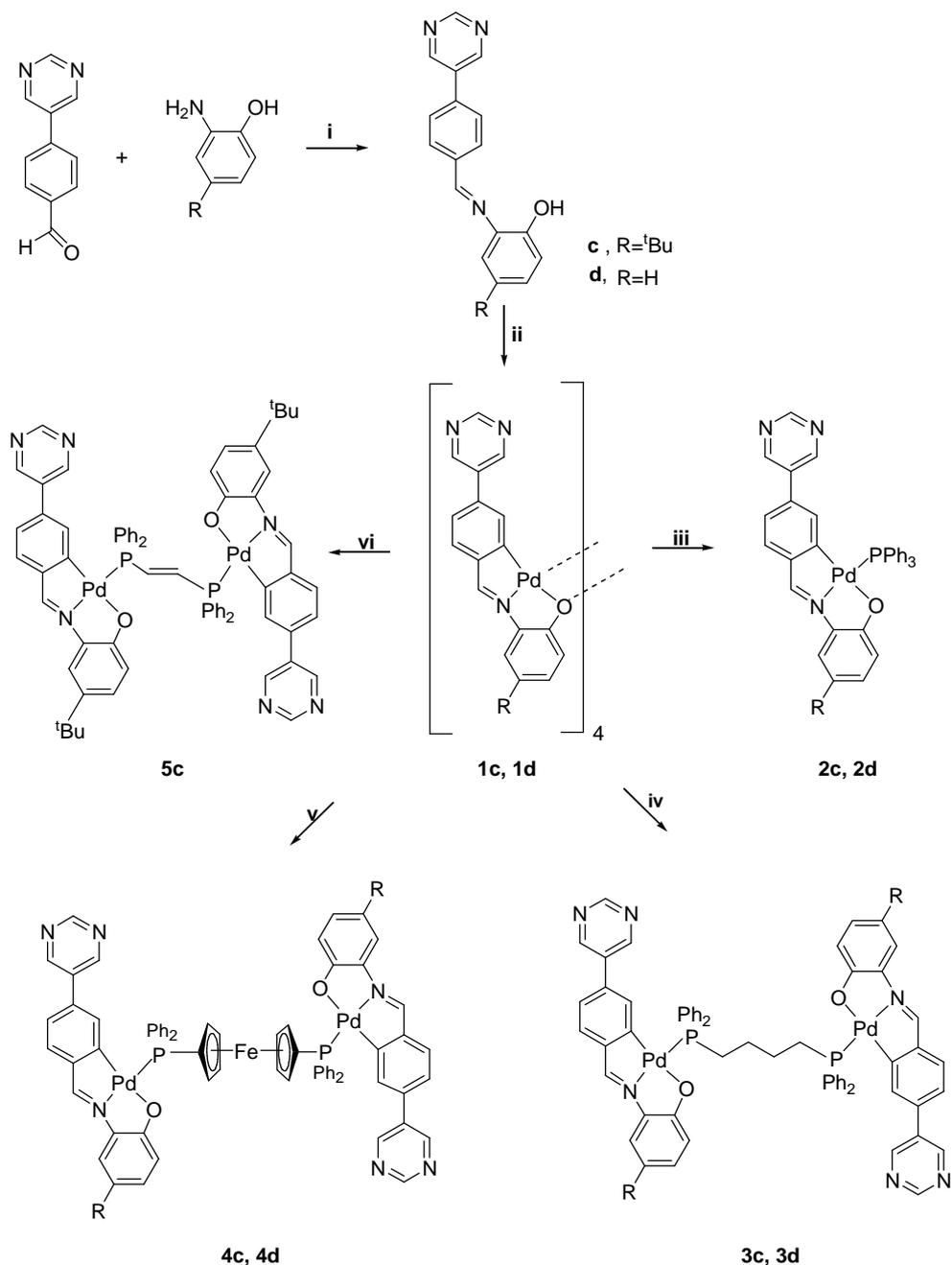
Para ello, se sintetizaron primero estos ligandos y luego los complejos ciclometalados de Pd(II) derivados para, posteriormente hacerlos reaccionar con mono y difosfinas. A continuación, sobre los complejos resultantes se abordó la reactividad asociada a los esteres borónicos (reacciones de transesterificación y de Petasis) como una vía de funcionalizar los compuestos ciclometalados para futuras reacciones.

ESQUEMA I



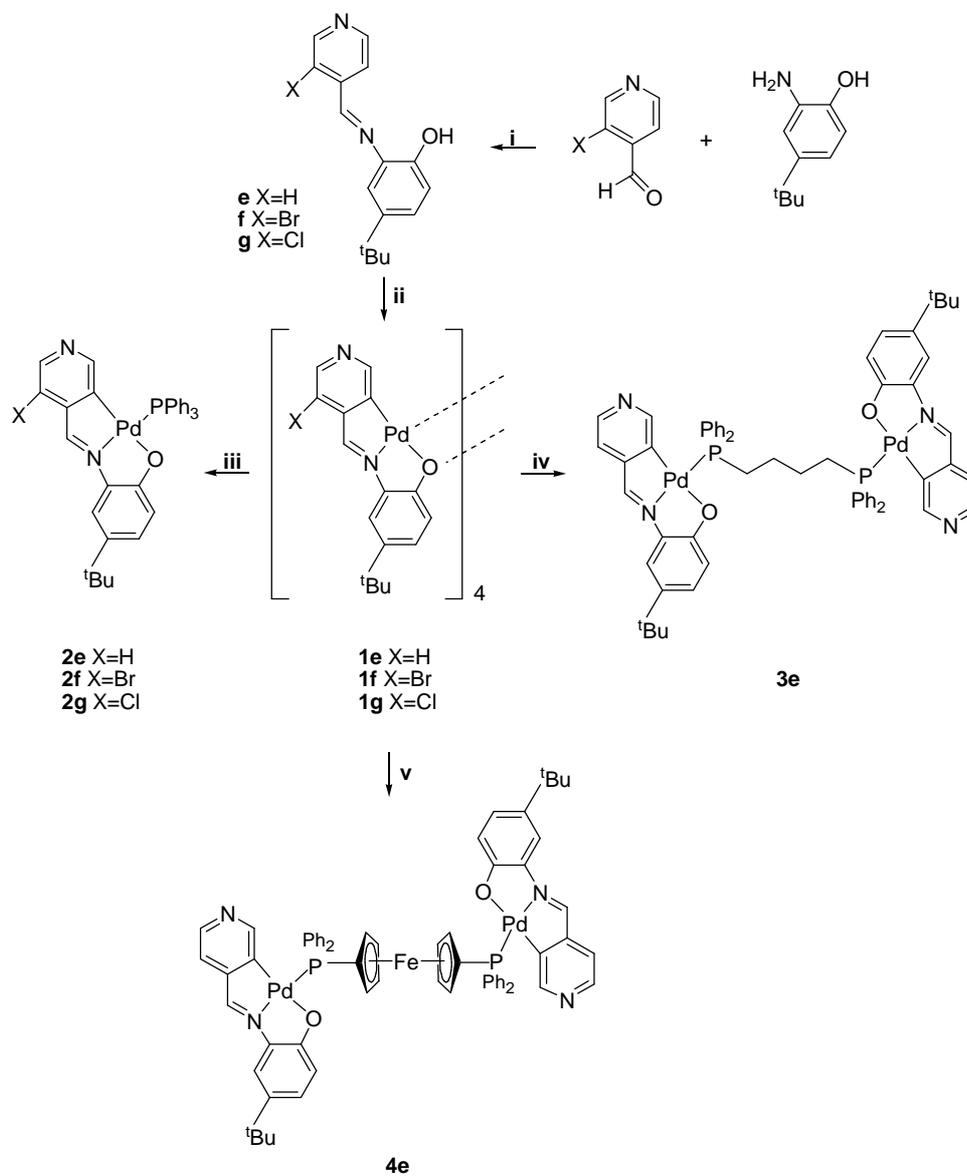
**Esquema I:** **i**) CHCl<sub>3</sub>, Δ; **ii**) Pd(OAc)<sub>2</sub>, tolueno, 60°C; **iii**) **2a**: PPh<sub>3</sub>, (1:4), Me<sub>2</sub>CO, **2b**: PPh<sub>3</sub>, (1:4), CHCl<sub>3</sub>; **iv**) Ph<sub>2</sub>P(R)PPh<sub>2</sub>, (1:2), CHCl<sub>3</sub>; **v**) Ph<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, (1:2), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; **vi**) *t*-Ph<sub>2</sub>PC(H)=C(H)PPh<sub>2</sub>, (1:2), Me<sub>2</sub>CO.

ESQUEMA II



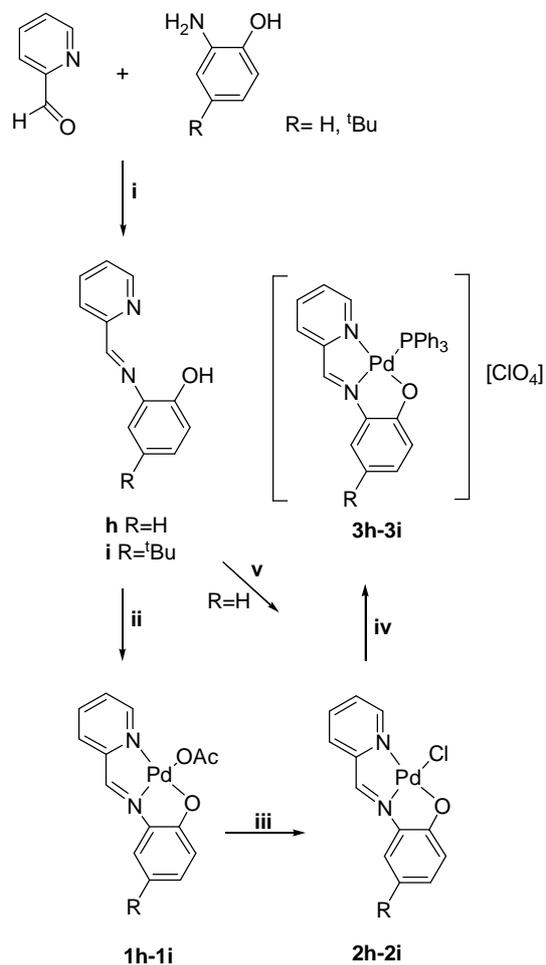
**Esquema II:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd(OAc)}_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iii) **2c**:  $\text{PPh}_3$ , (1:4),  $\text{Me}_2\text{CO}$ , **2d**:  $\text{PPh}_3$ , (1:4),  $\text{CHCl}_3$ , **3c**:  $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{CHCl}_3$ , **3d**:  $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{Me}_2\text{CO}$ ; v) **4c**:  $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{Me}_2\text{CO}$ , **4d**:  $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{CHCl}_3$ ; vi)  $t\text{-Ph}_2\text{PC(H)=C(H)PPh}_2$ , (1:2),  $\text{Me}_2\text{CO}$ .

ESQUEMA III



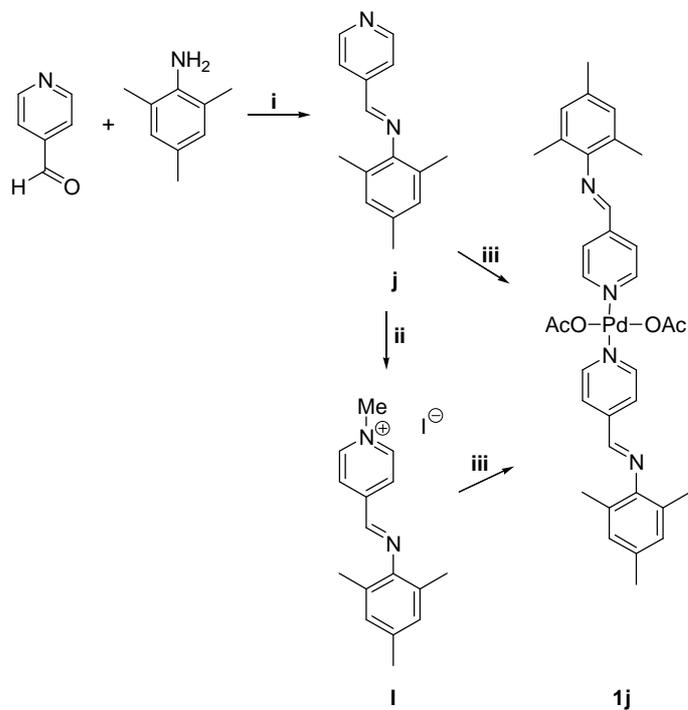
**Esquema III.** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iii)  $\text{PPh}_3$ , (1:4),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; iv)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; v)  $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

ESQUEMA IV



**Esquema IV:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iii)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$ ; iv)  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$  (1:1); v)  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ .

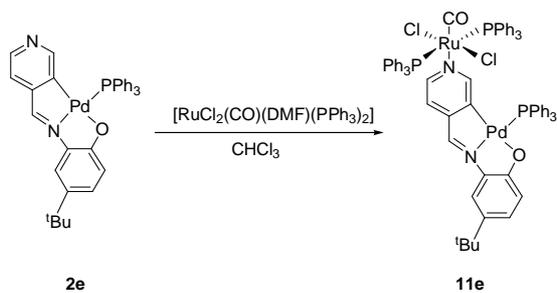
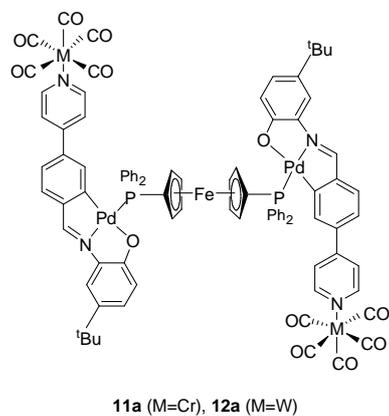
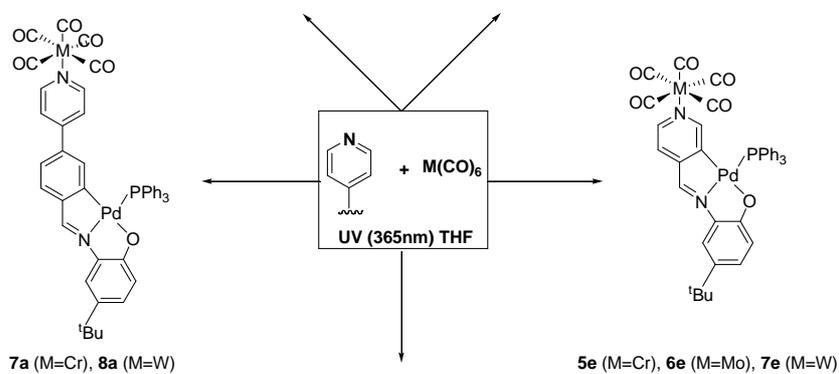
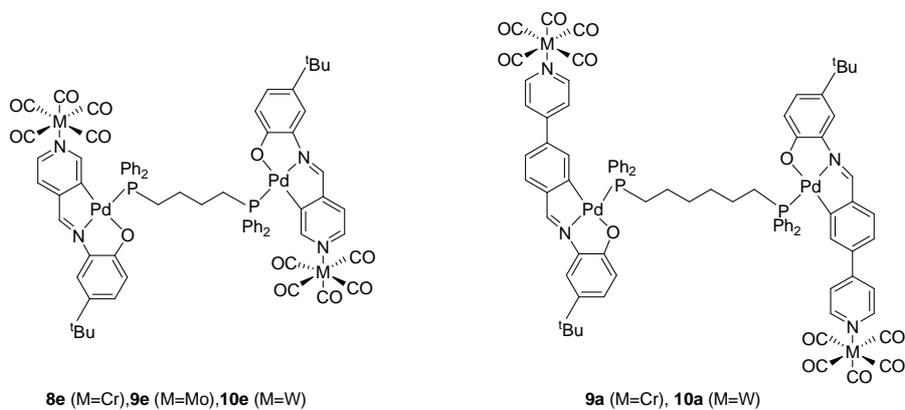
ESQUEMA V



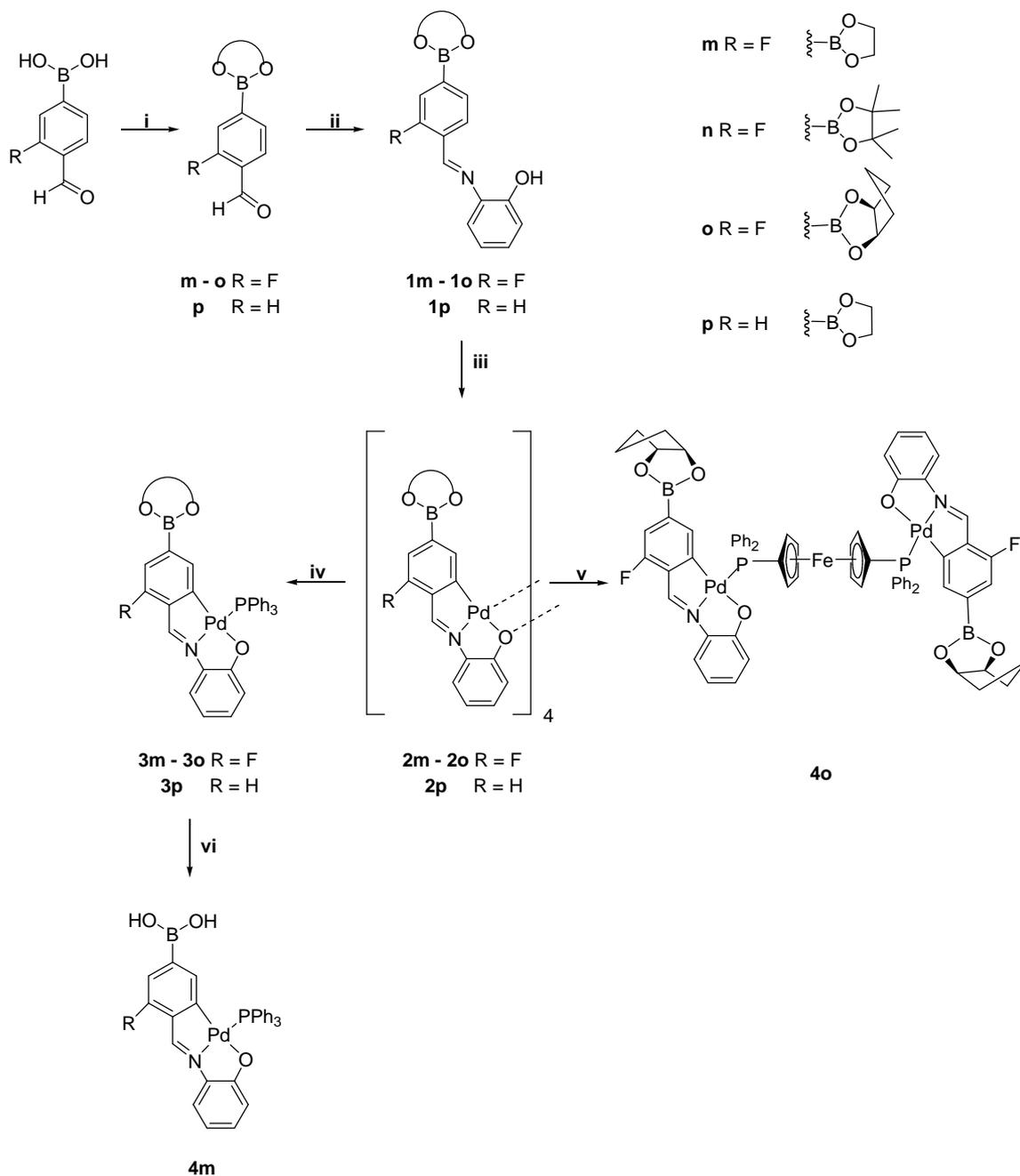
**Esquema V:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{I}^-\text{Me}$ , tolueno,  $90^\circ\text{C}$ ; iii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ .



ESQUEMA VII

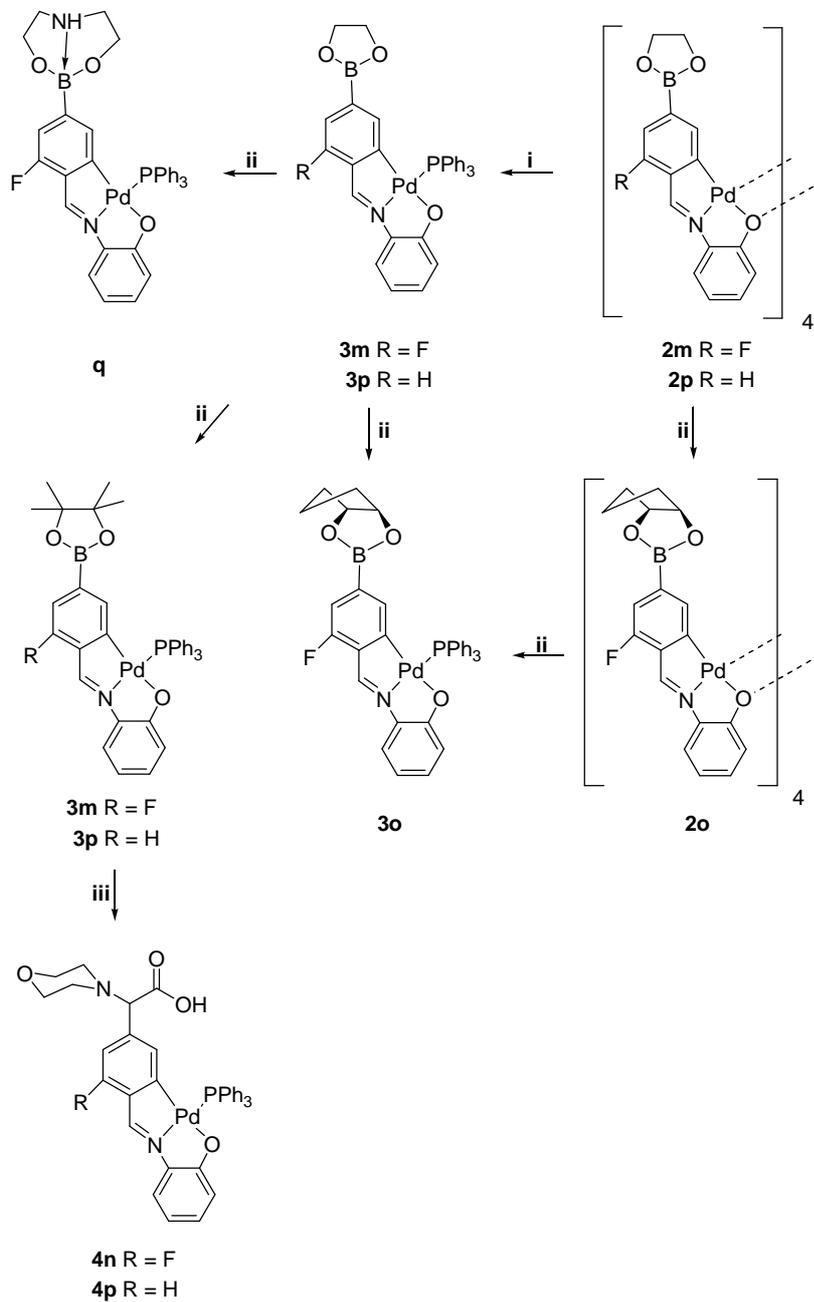


ESQUEMA VIII



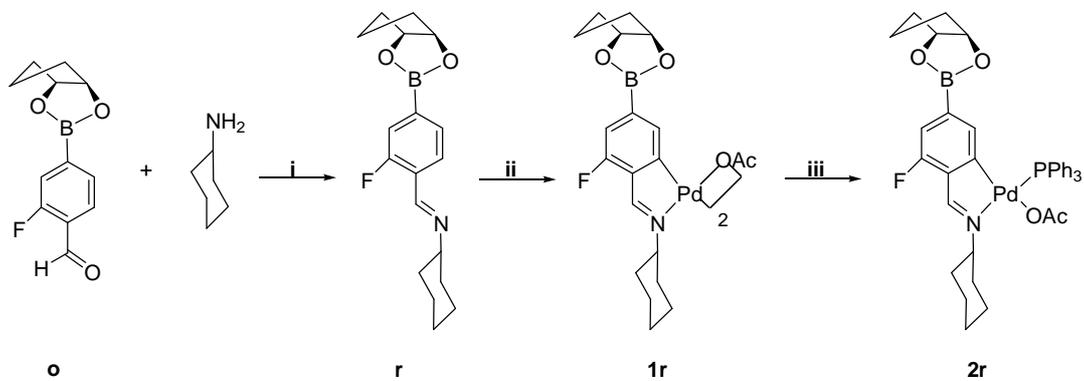
**Esquema VIII:** i) 1,2-diol, tolueno,  $\Delta$ ; ii) 2-aminofenol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; iii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iv)  $\text{PPh}_3$ , (1:4),  $\text{CHCl}_3$ ; v) dppf, (1:2),  $\text{CHCl}_3$ ; vi) acetona/agua

ESQUEMA IX



Esquema IX: i) PPh<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, (1:4); ii) 1, 2-diol, CHCl<sub>3</sub>; iii) HCOCO<sub>2</sub>H, morfolina, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

ESQUEMA X



**Esquema X:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iii)  $\text{PPh}_3$ , (1:2),  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

### 4.1. DISOLVENTES, REACTIVOS, MONTAJES Y EQUIPOS

#### 4.1.1. Disolventes

Se han empleado los siguientes disolventes:

- Acetato de etilo (PANREAC, 99.5%)
- Acetona (PANREAC, 99.5%)
- Acetonitrilo (PANREAC, 99.7%)
- Agua ultrapura (Milli-Q).
- 1,2-dicloroetano (MERCK, 99%)
- Cloroformo (PANREAC, 99.9%)
- Diclorometano (PANREAC, 99.8%)
- N, N-Dimetilformiamida (PANREAC, 99.8%)
- Etanol absoluto (PANREAC, 99.5%)
- Éter de petróleo (PANREAC, 60–80°C)
- Éter dietílico (PANREAC, 99,7%)
- Hexano (PANREAC, 95%)
- Metanol (PANREAC, 99.5%)
- Tetrahidrofurano seco (PANREAC, máximo 0.0075 % H<sub>2</sub>O)
- Tolueno (PANREAC, 99.5%)

Todos los disolventes citados han sido utilizados directamente sin posterior purificación. Cuando así fue necesario se emplearon anhidos tras someterlos a reflujo bajo atmósfera de argón en presencia de un adecuado agente desecante. Los agentes desecantes empleados fueron: Na/benzofenona para tetrahidrofurano y tolueno, pentóxido de fósforo para diclorometano y cloroformo y, por último, el disolvente N,N-dimetilformiamida se secó con CaH<sub>2</sub> en una destilación a vacío.

Para la realización de los espectros de RMN de los compuestos se emplearán como disolventes deuterados: CDCl<sub>3</sub> y CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub> (SDS, 99.8%).

### 4.1.2. Reactivos orgánicos

Se utilizaron los reactivos indicados a continuación, tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores:

- **Aldehidos**
  - ▶ Ácido 3-fluoro-4-formilfenilborónico (ALDRICH)
  - ▶ Ácido 4-formilfenilborónico (ALDRICH)
  - ▶ 3-bromo-4-piridincarboxaldehido (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 3-cloro-4-piridincarboxaldehido (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 4-(4-formilfenil)piridina (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 5-(4-formilfenil)pirimidina (ALDRICH, 97%)
  - ▶ N-óxido-4-piridincarboxaldehido (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 4-piridincarboxaldehido (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 2-piridincarboxaldehido (ALDRICH, 99%)
  
- **Aminas**
  - ▶ 2-aminofenol (FLUKA, 99%)
  - ▶ 2-amino-4-tertbutil-fenol (ALDRICH, 98%)
  - ▶ Ciclohexilamina (FLUKA,  $\geq 99.5\%$ )
  - ▶ Morfolina (ALDRICH, 99+%)
  - ▶ 2,4,6-Trimetilnilina (ALDRICH, 98%)
  
- **Dioles**
  - ▶ *cis*-1,2-ciclopentanediol (ALDRICH, 98%)
  - ▶ Dietanolamina (ALDRICH, 99%)
  - ▶ Etilenglicol (PANREAC, 99%)
  - ▶ Pinacol (ALDRICH, 98%)
  
- **Otros reactivos orgánicos**
  - ▶ Ácido glioxílico monohidratado (ALDRICH, 98%)

### 4.1.3. Reactivos inorgánicos

Se utilizaron los reactivos indicados a continuación, tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores:

- ***Fosfinas***
  - ▶ 1,4-Bis(difenilfosfina)butano; dppb (ACROS, 98%)
  - ▶ 1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno ; dppf (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 1,6-Bis(difenilfosfina)hexano; dpvh (ALDRICH, 97%)
  - ▶ 1,2-Bis(difenilfosfina)etano; dppe (ACROS, 98+%)
  - ▶ *trans*-1,2-Bis(difenilfosfina)etileno; *t*-dppe (ALDRICH, 97%)
  - ▶ Trifenilfosfina (FLUKA, 97%)
  
- ***Otros reactivos inorgánicos***
  - ▶ Acetato de paladio (FLUKA, 47% Pd)
  - ▶ Bromuro de litio (FLUKA, ≥98%)
  - ▶ Cloruro sódico (SCHARLAU, 99.8%)
  - ▶ Hexacarbonil de cromo (STREM CHEMICALS)
  - ▶ Hexacarbonil de molibdeno (FLUKA)
  - ▶ Hexacarbonil de wolframio (FLUKA)
  - ▶ Hexafluorofosfato amónico (FLUKA, 98%)
  - ▶ Perclorato de plata (ALDRICH, 99%)
  - ▶ Tetracloropaladato potásico (ALDRICH, 98%)
  - ▶ Diclorotris(trifenilfosfina)rutenio(II) (STREM CHEMICALS, 99%)
  - ▶ Celita (FLUKA)

Para la preparación de las pastillas de IR se empleó bromuro potásico (ALDRICH, 99%, grado FT-IR).

Para TLC y las columnas cromatográficas se utilizó:

- *Gel de sílice* 60 (FLUKA). Tamaño de partícula (0.06–0.2 mm), de 70–230 mallas ASTM, actividad 2–3 según Brockmann y Schodder.
- *Óxido de alúmina* (FLUKA). Tamaño de partícula (0.05–0.15 mm), pH (9.5±0.5).

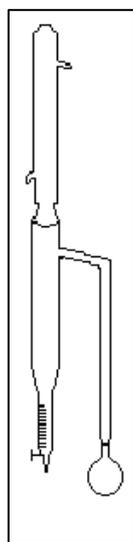
### 4.1.4. Gases comprimidos

- Argón (Carbuos metálicos)
- Monóxido de carbono (ALPHAGAZ)

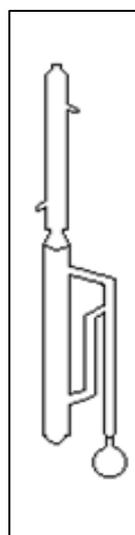
### 4.1.5. Montajes

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

Dean-Stark



Dean-Stark modificado



### 4.1.6. Equipos

- Lámpara ultravioleta (VILBER LOURMAT), 254/365 nm, 230 V, ~50/60 Hz.

### 4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados en el presente trabajo se ha basado en las técnicas que a continuación se indican. Los resultados se recogen para cada compuesto en el apartado **4.3**.

#### 4.2.1. Análisis elemental

Las determinaciones analíticas de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un analizador elemental CARLO ERBA modelo 1108.

#### 4.2.2. Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  se registraron en los espectrómetros BRUKER AVANCE-300 (300.13 MHz para  $^1\text{H}$ ; 75.47 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 121,5 MHz para  $^{31}\text{P}$ ) y BRUKER AVANCE-500 (500.13 MHz para  $^1\text{H}$ ; 125.76 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 202.46 MHz para  $^{31}\text{P}$ ).

Las muestras se registraron disueltas en cloroformo o dimetilsulfóxido deuterados en función de la solubilidad de cada muestra en estos disolventes.

Para el procesado de los espectros se emplearon los programas MestRe-C y MestRe Nova.

#### 4.2.3. Espectroscopia de IR

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrómetro Satellite FTIR en la zona 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , preparándose las muestras como pastillas en KBr. Para la realización de los espectros ATR (Attenuated Total Reflection) se usó un espectrómetro de infrarrojo BRUKER VECTOR 22 con accesorio para ATR en un rango de frecuencias de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4. Espectrometría de masas

Los espectros FAB, de alta/baja resolución, se registraron en un espectrómetro de masas de sector magnético Thermo MAT95XP, utilizando como matriz 3-nitrobencilalcohol (3-NBA) o bien tioglicerol.

Respecto a los espectros ESI de alta/baja resolución, éstos se realizaron en un espectrómetro de masas ESI-Q-q-TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.

### 4.2.5. Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un conductímetro CRISON modelo GLP 32 provisto de compensador automático de temperatura, empleando disoluciones  $10^{-3}$  M de los complejos correspondientes en acetonitrilo.

### 4.2.6. Difracción de RX

Las medidas de la intensidad de los rayos difractados por cada cristal fueron tomadas en los difractómetros BRUKER SMART 1K y BRUKER X8 APEX mediante el método de barrido en omega-phi. La totalidad de las reflexiones medidas fueron corregidas de los efectos de Lorentz y polarización; se efectuó, además, una corrección de absorción empleando un método semiempírico basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría mediante el uso del programa SADABS. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por el método de mínimos cuadrados de matriz completa de  $F^2$ . Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones calculadas y se refinaron vinculados al átomo a que estaban unidos. Se prosiguió el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados, teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides. La resolución y posterior refino de la estructura se llevó a cabo empleando el paquete de programas SHELX-97<sup>1</sup>.

Los resultados de las medidas realizadas para aquellos compuestos en los que ha sido posible la aplicación de esta técnica, se recogen en las **tablas RX**.

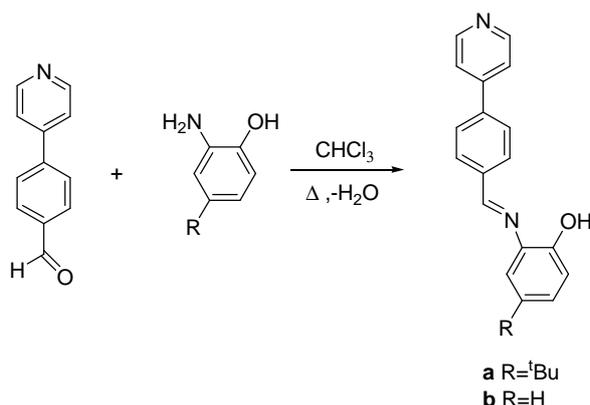
---

<sup>1</sup> G.M.Sheldrich, SHELX-97, Universidad de Göttingen, Alemania, **1997**.

### 4.3. PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS

#### 4.3.1. Síntesis de los ligandos a, b y de sus complejos derivados

##### SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS a y b



En un balón de 100 mL se disuelven las cantidades especificadas de aldehído y de amina en cloroformo (*ca.* 50 cm<sup>3</sup>). La solución resultante se refluxe con agitación magnética durante 8 horas en un aparato Dean–Stark modificado para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la formación del ligando. Finalizado el reflujo, se deja enfriar y se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se deja secar a vacío.

	Aldehído		Amina	
	g	mmol	g	mmol
<b>a</b>	0.202	1.102	0.181	1.093
<b>b</b>	0.508	2.775	0.305	2.795

*Tabla 1.* Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

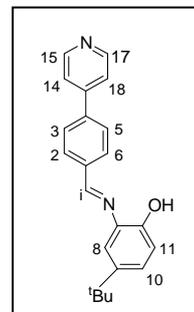
## EXPERIMENTAL

### a: 4-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N[2'-(OH)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 81%.

**An. elem (%)**: experimental. C 79.5, H 6.5, N 8.2; calculado para C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. C 80.0, H 6.7, N 8.5.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.77 (s, 1H, Hi); 8.71 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.9]; 8.06 [d, 2H, H2/H6 ó H3/H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.3]; 7.77 [d, 2H, H2/H6 ó H3/H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.3]; 7.83 (sa, 1H, -OH/ señal obtenida de un espectro en DMSO-d<sub>6</sub>); 7.57 [d, 2H, H14, H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.9]; 7.34 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 7.28 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 6.98 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7]; 1.36 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu) ppm.



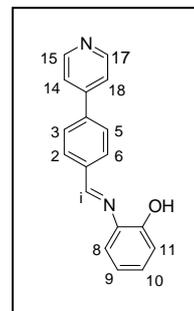
**IR**: ν(C=N) = 1601 (f); ν(OH) = 3432 (d) cm<sup>-1</sup>.

### b: 4-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N[2'-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 99%.

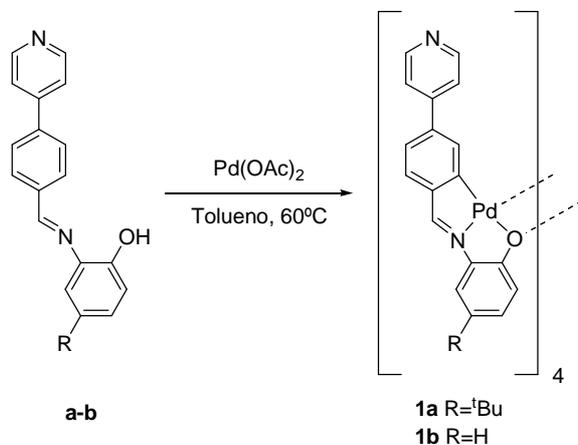
**An. elem (%)**: experimental. C 78.9, H 5.1, N 10.1; calculado para C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. C 78.8, H 5.1, N 10.2.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.77 (s, 1H, Hi); 8.72 [d, 2H, H15/ H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.1]; 8.68 (sa, 1H, -OH/ señal tomada de un espectro en DMSO- d<sub>6</sub>); 8.05 [d, 2H, H2/H6 ó H3/H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.3]; 7.77 [d, 2H, H3/H5 ó H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.3]; 7.57 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.1]; 7.35 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4], 7.26 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.2, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.04 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.2, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.3]; 6.94 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.2, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.3].



**IR**: ν(C=N) = 1600 (f); ν(OH) = 3415 (hd) cm<sup>-1</sup>.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS  
LIGANDOS a y b

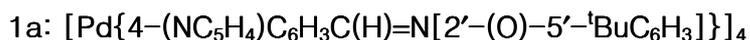


En un tubo Schlenk de 50 mL se mezclan las cantidades correspondientes del ligando **a** o **b** y de acetato de paladio en tolueno anhidro (ca. 25 cm<sup>3</sup>). A continuación se burbujea una corriente de argón a través de la suspensión durante diez minutos, se cierra el tubo y se calienta a 60°C durante 24 horas bajo agitación magnética. Finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución y el sólido violeta formado se aísla por filtración. Éste se deja secar a vacío.

	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>1a</b>	0.100	0.304	0.069	0.306
<b>1b</b>	0.125	0.456	0.101	0.452

**Tabla 2.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados.

## EXPERIMENTAL



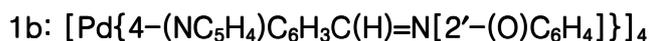
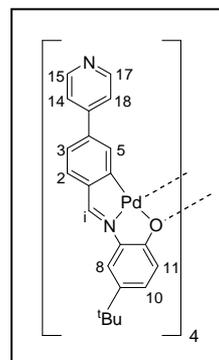
Sólido violeta. Rendimiento: 19%.

**An. elem (%):** experimental. C 60.6, H 4.7, N 6.1; calculado para  $\text{C}_{88}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}_4$ .  
C 60.7, H 4.6, N 6.4.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):**  $\delta$  = 8.77 [d, 2H, H15/H17,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.5$ ]; 7.84 (s, 1H, Hi); 7.53 [d, 2H, H14/H18,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.5$ ]; 7.26 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 6.0$ ]; 7.14–7.06 (m, 3H, H3/H5/H10); 6.89 [d, 1H, H8,  $^4J(\text{H8H10}) = 1.4$ , 6.61 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H10H11}) = 8.8$ ]; 1.29 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1578$  (hm)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB:**  $m/z = [ \{ (\text{L}-2\text{H})\text{Pd} \}_2\text{H} ]^+ = 869.2$ ;  $[ \{ (\text{L}-2\text{H})\text{Pd} \}_3\text{H} ]^+ = 1304.3$ ;  $[ \text{M}2\text{H} ]^+ = 1740.3$ .



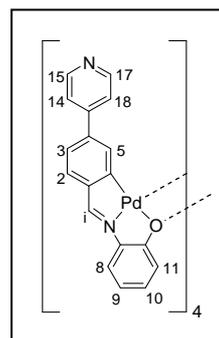
Sólido rojo. Rendimiento: 26%.

**An. elem (%):** experimental. C 57.0, H 3.1, N 7.3; calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}_4$ . C 57.1, H 3.2, N 7.4.

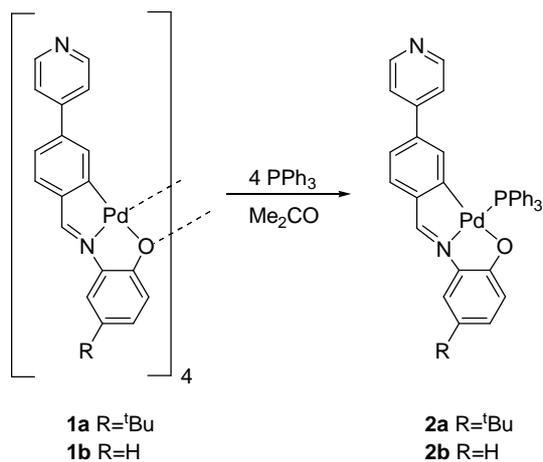
**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1579$  (hm)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB:**  $m/z = [ \{ (\text{L}-2\text{H})\text{Pd} \}_3\text{H} ]^+ = 1136.1$ .

El compuesto **1b** no pudo ser caracterizado por **RMN** debido a su baja solubilidad.



## EXPERIMENTAL



En un matraz erlenmeyer se disuelve el complejo ciclometalado en 20 cm<sup>3</sup> de acetona, en el caso del compuesto **2a**, y cloroformo en el caso del compuesto **2b**. A la suspensión obtenida se le adiciona bajo agitación magnética la cantidad adecuada de trifenilfosfina en relación molar compuesto ciclometalado:fosfina, 1:4. Se deja agitando la mezcla de reacción durante 3 días y finalmente se elimina de la suspensión final el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica recristalizándolo en diclorometano/n-hexano. El sólido violeta obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

	Compuesto ciclometalado		PPh <sub>3</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>2a</b>	0.091	0.052	0.056	0.209
<b>2b</b>	0.024	0.016	0.016	0.063

**Tabla 3.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados.

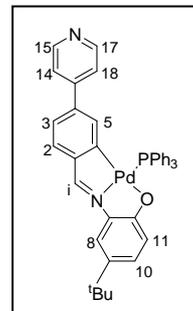
## EXPERIMENTAL

### 2a: [Pd{4-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta. Rendimiento: 11%.

**An. elem (%):** experimental. C 68.1, H 5.3, N 3.9; calculado para C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>OPd.  
C 68.9, H 5.1, N 4.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.38 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.7]; 7.98 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.21 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.1 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7]; 7.07 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 7.04 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7, <sup>3</sup>J(H8H10) = 2.2]; 6.66 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.7]; 6.48 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7]; 6.37 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7].



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 34.58 (s).

**IR:** ν(C=N) = 1538 (hd) cm<sup>-1</sup>.

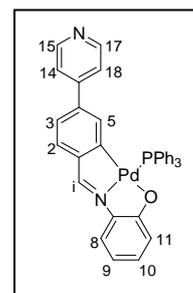
**Masas-FAB:** m/z = [M]<sup>+</sup> = 696.3.

### 2b: [Pd{4-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta. Rendimiento: 68%.

**An. elem (%):** experimental. C 67.6, H 4.3, N 4.5; calculado para C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OPd.  
C 67.5, H 4.3, N 4.4.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.38 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.9]; 7.98 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.1], 7.22 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7]; 7.12 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 7.10 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7]; 6.97 [m, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.5, <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.65 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.9]; 6.54 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.5, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.0]; 6.42 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7]; 6.37 (ta, 1H, H9).

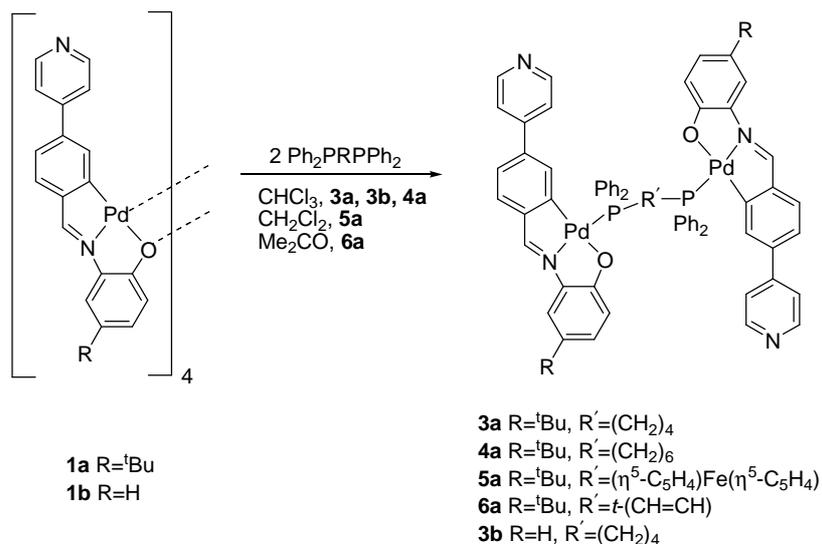


**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 34.60 (s).

**IR:** ν(C=N) = 1537 (hd) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB:** m/z = [M]<sup>+</sup> = 640.1.

## EXPERIMENTAL



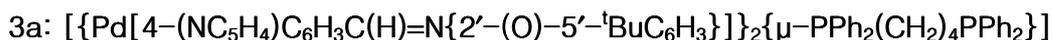
Se disuelve la cantidad adecuada del complejo ciclometalado **1a** en: cloroformo (**3a**, **4a**), diclorometano (**5a**), acetona (**6a**) o el complejo **1b** en cloroformo (**3b**), y se añade la correspondiente difosfina en relación molar compuesto ciclometalado:difosfina, 1:2. Tras agitar la mezcla de reacción durante 3 días, se elimina el disolvente a presión reducida y se procede a purificar el residuo sólido violeta obtenido.

Los complejos **3a**, **3b**, **4a** y **5a** se purifican por recristalización del residuo en diclorometano/n-hexano, mientras que **6a** fue recristalizado en acetona/n-hexano, formándose en todos los casos un sólido violeta que se separa por filtración y finalmente se seca a vacío.

	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>3a</b>	53.0	0.031	27.0	0.061
<b>4a</b>	31.4	0.018	20.7	0.036
<b>5a</b>	20.1	0.011	9.2	0.022
<b>6a</b>	51.0	0.029	26.7	0.059
<b>3b</b>	26.4	0.017	14.8	0.034

**Tabla 4.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados dinucleares con ligandos difosfina puente.

## EXPERIMENTAL

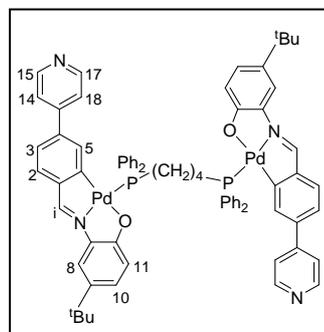


Sólido violeta. Rendimiento: 42%.

**An. elem (%)**: experimental. C 67.1, H 5.5, N 4.0; calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 66.7, H 5.3, N 4.3.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 8.37$

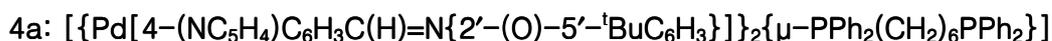
[d, 2H, H15/H17,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.1$ ]; 7.91 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 8.2$ ]; 7.16 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ]; 7.09–7.05 (m, 2H, H3, H8); 7.0 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H10H11}) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H8H10}) = 2.1$ ]; 6.69 [d, 2H, H14/H18,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.1$ ]; 6.39–6.35 (m, 2H, H5/H11); 1.28 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).



**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta = 30.22$  (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1535$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1296.2$ .

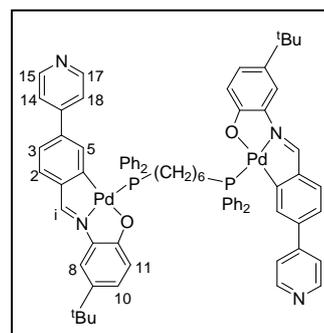


Sólido violeta. Rendimiento: 40%.

**An. elem (%)**: experimental. C 66.7, H 5.6, N 4.1; calculado para  $\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 67.1, H 5.5, N 4.2.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 8.38$

[d, 2H, H15/H17,  $^3J(\text{H14H15}) = 5.8$ ]; 7.93 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.2$ ]; 7.16 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ]; 7.09–7.02 (m, 2H, H3/H8); 6.70 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H10H11}) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H8H10}) = 2.1$ ]; 6.69 [d, 2H, H14/H18,  $^3J(\text{H14H15}) = 5.8$ ]; 6.51 (d, 1H, H11); 6.38 [dd, 1H, H5,  $^4J(\text{PH5}) = 3.9$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.5$ ]; 1.27 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

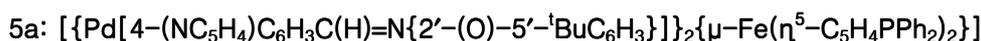


**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta = 29.98$  (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1534$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{M}]^+ = 1323.0$

## EXPERIMENTAL

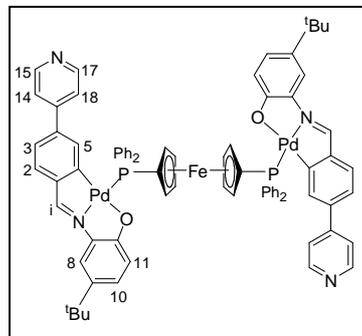


Sólido violeta. Rendimiento: 51%.

**An. elem (%)**: experimental. C 66.1, H 5.0, N 3.6; calculado para  $\text{C}_{78}\text{H}_{68}\text{FeN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 65.8, H 4.8, N 3.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ =

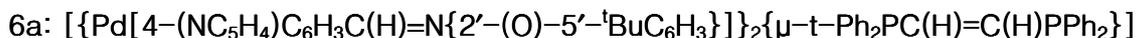
8.37 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.2]; 7.95 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.5]; 7.20 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7]; 7.09 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.4]; 7.07 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 7.03 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 6.62 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.2]; 6.51 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7]; 6.33 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3,9, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1,4]; CH<sub>ferroceno</sub> = [5.22 (a, 2H), 4.28 (a, 2H)]; 1.28 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 24.91 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1534 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 1424.2.



Sólido azul. Rendimiento: 79%.

**An. elem (%)**: experimental. C 66.0, H 5.2, N 4.0; calculado para  $\text{C}_{70}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 66.4, H 4.9, N 4.4.

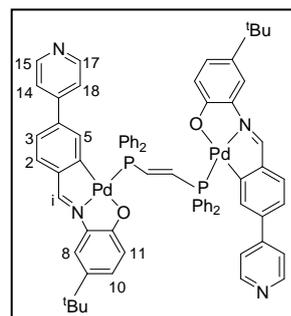
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.35 [d,

2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.3]; 7.16 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.09–7.05 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.71 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 5.3]; 6.43 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.4]; 6.35 (m, 1H, H5); 1.3 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, J Hz)**: δ = 30.88 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1535 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 1266.2.



## EXPERIMENTAL

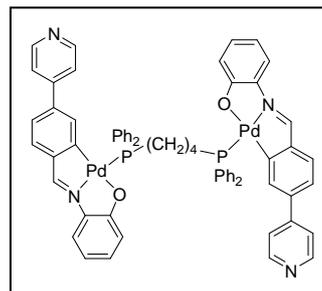
**3b:**  $[\{\text{Pd}[4-(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\}]\}]_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$

Sólido violeta. Rendimiento: 48%.

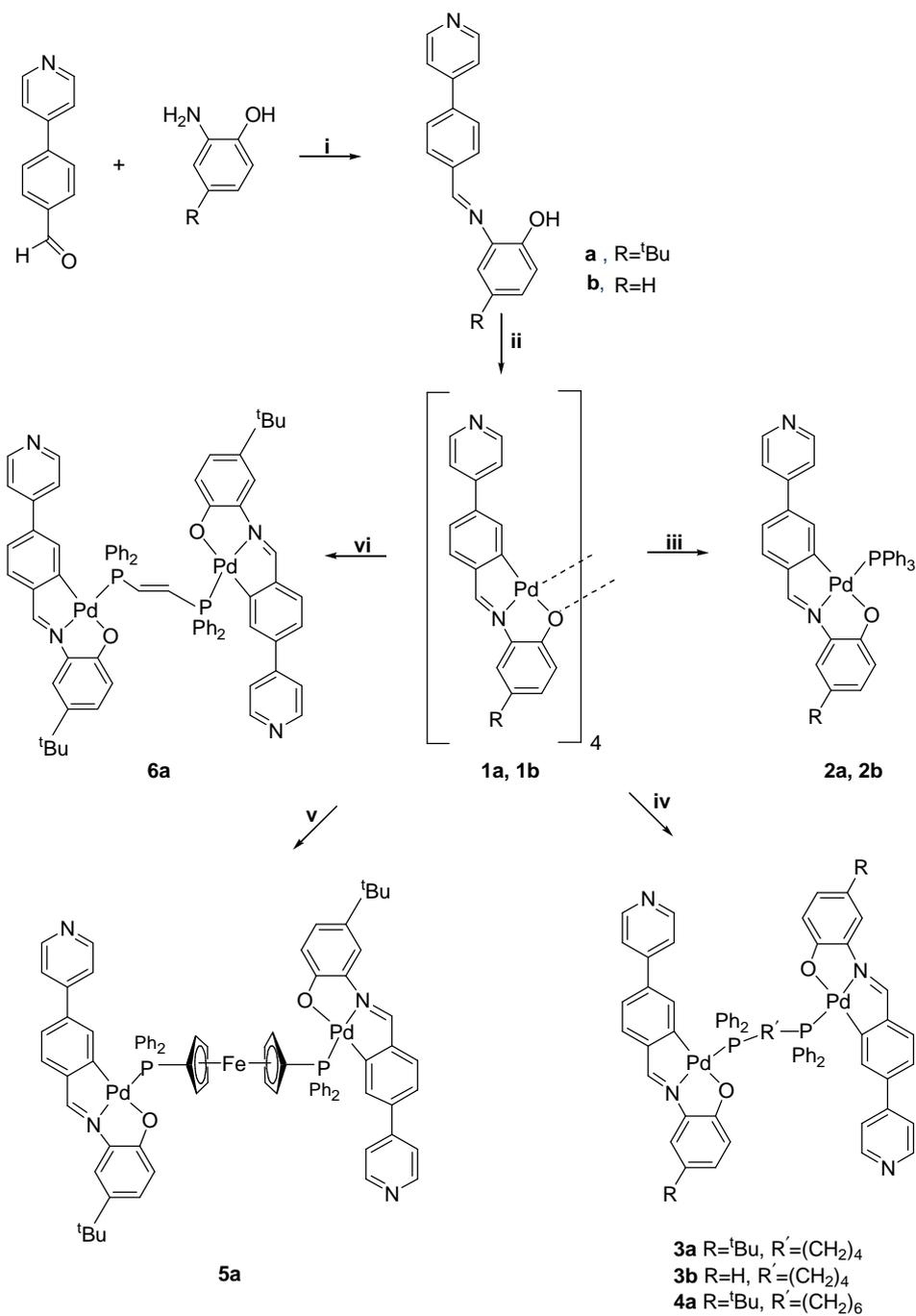
**An. elem (%)**: experimental. C 65.1, H 4.0, N 5.1;  
calculado para  $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 64.9, H 4.4, N 4.7.

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1536 (h)  $\text{cm}^{-1}$ .

El compuesto **3b** no pudo ser caracterizado por **RMN** por su baja solubilidad.



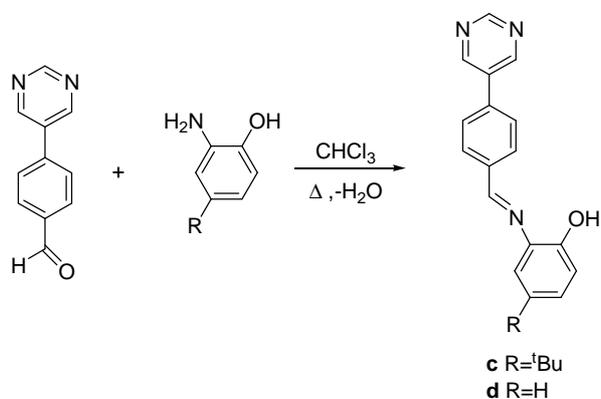
ESQUEMA I



**Esquema f.** i) CHCl<sub>3</sub>, Δ; ii) Pd(OAc)<sub>2</sub>, tolueno, 60°C; iii) **2a**: PPh<sub>3</sub>, (1:4), Me<sub>2</sub>CO, **2b**: PPh<sub>3</sub>, (1:4), CHCl<sub>3</sub>; iv) Ph<sub>2</sub>P(R)PPh<sub>2</sub>, (1:2), CHCl<sub>3</sub>; v) Ph<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, (1:2), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; vi) *t*-Ph<sub>2</sub>PC(H)=C(H)PPh<sub>2</sub>, (1:2), Me<sub>2</sub>CO.

4.3.2. Síntesis de los ligandos c, d y de sus complejos derivados

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS c y d



En un balón de 100 mL se mezclan las cantidades apropiadas de aldehído y de amina en cloroformo (*ca.* 50 cm<sup>3</sup>). La disolución resultante se refluje bajo agitación magnética durante 12 horas en un aparato Dean–Stark modificado. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se elimina el disolvente a vacío.

	Aldehído		Amina	
	g	mmol	g	mmol
<b>c</b>	0.202	1.094	0.181	1.098
<b>d</b>	0.406	2.207	0.238	2.185

**Tabla 5.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

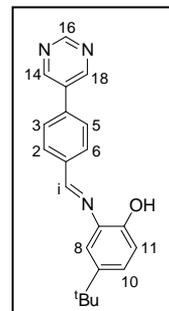
## EXPERIMENTAL

**c:** 3,5-(N<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N[2'-(OH)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 80%.

**An. elem (%):** experimental. C 76.2, H 6.5, N 12.7; calculado para C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O. C 76.1, H 6.4, N 12.7.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.25 (s, 1H, H16); 9.01 (s, 2H, H14/H18); 8.89 (sa, 1H, -OH/ señal obtenida de un espectro en DMSO-d<sub>6</sub>); 8.76 (s, 1H, Hi); 8.07 [d, 2H, H3/H5 ó H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.3]; 7.70 [d, 2H, H3/H5 ó H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.3]; 7.34 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 7.27 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.5, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 6.97 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.5]; 1.35 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



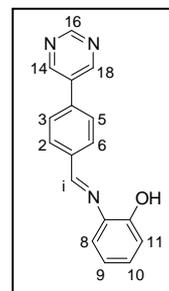
**IR:** ν(C=N) = 1622 (m); ν(OH) = 3226 (hm) cm<sup>-1</sup>.

**d:** 3,5-(N<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N[2'-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 95%.

**An. elem (%):** experimental. C 74.2, H 4.9, N 15.4; calculado para C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. C 74.2, H 4.8, N 15.3.

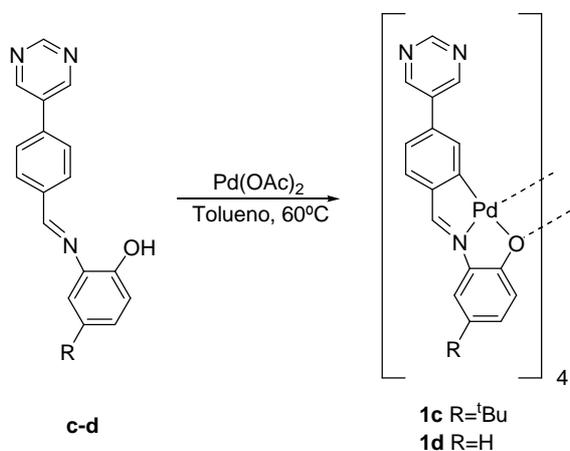
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.26 (s, 1H, H16); 9.08 (sa, 1H, -OH/ señal tomada de un espectro en DMSO-d<sub>6</sub>); 9.02 (s, 2H, H14/H18); 8.77 (s, 1H, Hi); 8.08 [d, 2H, H3/H5 ó H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.2]; 7.72 [d, 2H, H3/H5 ó H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.2]; 7.35 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.23 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.05 [dd, 1H, H11, <sup>4</sup>J(H8H10) = 7.8, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2]; 6.94 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.8, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2].



**IR:** ν(C=N) = 1621 (f); ν(OH) = 3336 (f) cm<sup>-1</sup>.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS

c y d

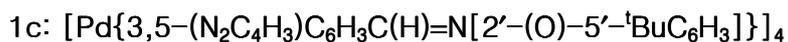


En un tubo Schlenk de 50 mL se mezclan las cantidades especificadas en la **tabla 6** del ligando **c** o **d** y de acetato de paladio en tolueno anhidro (ca. 25 cm<sup>3</sup>). Seguidamente se burbujea una corriente de argón a través de la suspensión durante diez minutos, se cierra el tubo y la mezcla de reacción se calienta a 60°C durante 24 horas con agitación magnética. Una vez finalizada la reacción se deja enfriar y el sólido violeta formado se separa por filtración y se seca a vacío.

	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>1c</b>	0.076	0.229	0.053	0.237
<b>1d</b>	0.125	0.454	0.106	0.474

**Tabla 6.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados **1c,1d**.

## EXPERIMENTAL



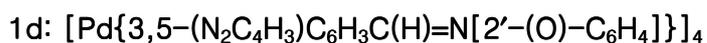
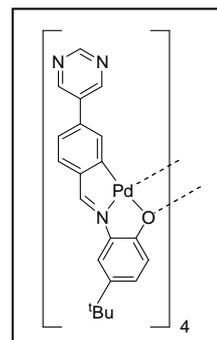
Sólido violeta. Rendimiento: 21%.

**An. elem (%):** experimental. C 57.8, H 4.5, N 9.7; calculado para

$\text{C}_{84}\text{H}_{76}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Pd}_4$ . C 57.9, H 4.4, N 9.6.

**IR:**  $\nu(\text{C=N}) = 1580 \text{ (m) cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB:**  $m/z = [\{(L-2H)\text{Pd}\}_2\text{H}]^+ = 871.3$ ,  $[\text{M}]_4^+ = 1741.2$ .



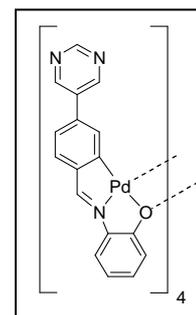
Sólido violeta. Rendimiento: 43%.

**An. elem (%):** experimental. C 53.7, H 2.7, N 11.2; calculado para

$\text{C}_{84}\text{H}_{76}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Pd}_4$ . C 53.8, H 2.9, N 11.1.

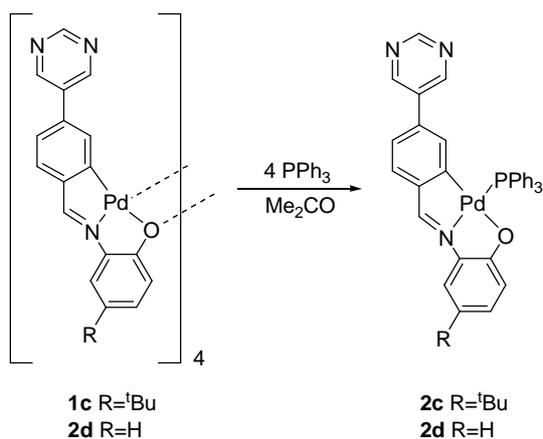
**IR:**  $\nu(\text{C=N}) = 1590 \text{ (f) cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB:**  $m/z = [\{(L-2H)\text{Pd}\}_2\text{H}]^+ = 760.0$ .



Los complejos ciclometalados **1c** y **1d** no pudieron ser caracterizados por RMN por su baja solubilidad.

## EXPERIMENTAL



Se disuelve la cantidad adecuada del complejo ciclometalado **1c** o **1d** en acetona o cloroformo (*ca.* 15 cm<sup>3</sup>) respectivamente, y se añade la trifenilfosfina en relación molar compuesto ciclometalado:fosfina 1:4. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y se recristaliza el residuo en diclorometano/*n*-hexano. Se forma un sólido violeta que se separa por filtración y se seca a vacío.

	Compuesto ciclometalado		PPh <sub>3</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>2c</b>	60.5	0.035	36.5	0.139
<b>2d</b>	26.9	0.018	18.6	0.072

**Tabla 7.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados mononucleares con el ligando trifenilfosfina.

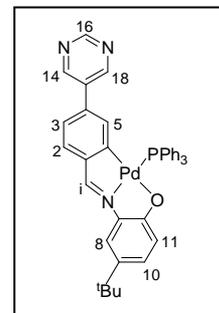
## EXPERIMENTAL

**2c:** [Pd{3,5-(N<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta. Rendimiento: 67%.

**An. elem (%):** experimental. C 67.2, H 4.8, N 6.1; calculado para C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>OPPd.  
C 67.1, H 4.9, N 6.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.02 (s, 1H, H16); 8.14 (s, 2H, H14/H18); 7.98 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2], 7.23 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7]; 7.07–7.02 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.48 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.6]; 6.25 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.7, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7]; 1.27 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 34.46 (s).

**IR:** ν(C=N) = 1580 (m) cm<sup>-1</sup>.

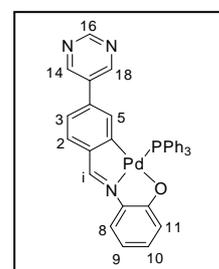
**Masas-FAB:** m/z = [M]<sup>+</sup> = 697.2.

**2d:** [Pd{3,5-(N<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta. Rendimiento: 71%.

**An. elem (%):** experimental. C 65.6, H 4.3, N 6.4; calculado para C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>OPPd.  
C 65.5, H 4.1, N 6.5.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.03 (s, 1H, H16); 8.13 (s, 2H, H14/H18); 7.98 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10]; 7.24 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7], 7.12 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.05 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7]; 6.97 [m, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.3, <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.0, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 6.54 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.3, <sup>4</sup>J(H9H11) = 0.9]; 6.38 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.0, <sup>4</sup>J(H9H11) = 0.9]; 6.28 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.7, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7].

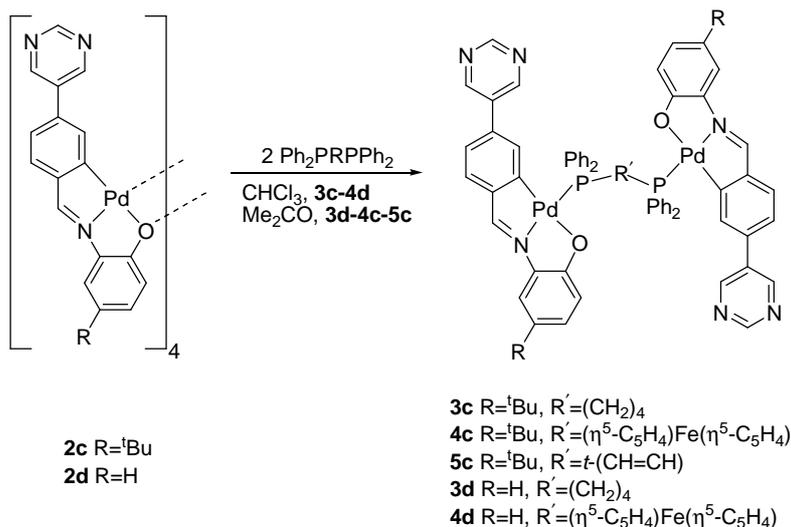


**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 34.46 (s).

**IR:** ν(C=N) = 1583 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB:** m/z = [M]<sup>+</sup> = 641.1.

## EXPERIMENTAL



En el caso de los compuestos **3c** y **4d** se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclometalado en cloroformo (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>). A continuación, se añade la correspondiente difosfina en relación molar compuesto ciclometalado:fosfina 1:2. Tras agitar la mezcla de reacción de forma magnética durante 5 días, se elimina el disolvente a presión reducida y se recristaliza el residuo en diclorometano/*n*-hexano. En ambos casos se obtiene un sólido violeta que se separa por filtración y se seca a vacío.

Para la síntesis de los compuestos **3d**, **4c**, **5c** se procede de forma similar empleando como disolvente acetona (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) y agitando la mezcla de reacción durante 3 días. El sólido finalmente se recristaliza en acetona/*n*-hexano.

	COMPUESTO CICLOMETALADO		DIFOSFINA	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>3c</b>	41.8	0.024	20.9	0.048
<b>4c</b>	40.5	0.023	25.8	0.046
<b>5c</b>	40.5	0.023	18.1	0.046
<b>3d</b>	21.0	0.014	11.3	0.028
<b>4d</b>	18.7	0.012	13.8	0.024

**Tabla 8.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con ligandos difosfina.

## EXPERIMENTAL

**3c:**  $[\{\text{Pd}[3,5-(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})-5'-t\text{BuC}_6\text{H}_3\}]\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$

Sólido violeta. Rendimiento: 47%.

**An. elem (%)**: experimental. C 64.6, H 5.3, N 6.4; calculado para  $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 64.8, H 5.1, N 6.5.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ =

9.01 (s, 1H, H16); 8.15 (s, 2H, H14/H18); 7.91

[d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.1]; 7.18 [d, 1H, H2,

<sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7]; 7.05 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) =

2.3]; 7.00 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7, <sup>4</sup>J(H3H5)

= 1.8]; 6.98 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.8,

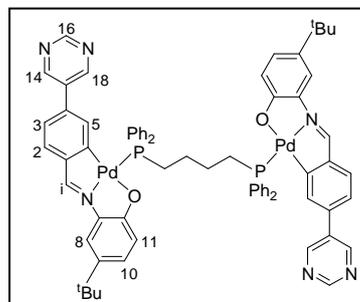
<sup>4</sup>J(H8H10) = 2.3]; 6.33 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.8]; 6.27 [dd, 1H, H5,

<sup>4</sup>J(PH5) = 3.7, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 1.28 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 30.33 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1578 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z =  $[\{(L-2H)\text{Pd}_2\}\text{H}]^+ = 878.2$ ;  $[\text{MH}]^+ = 1298.2$ .



**4c:**  $[\{\text{Pd}[3,5-(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})-5'-t\text{BuC}_6\text{H}_3\}]\}_2\{\mu\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}]$

Sólido violeta. Rendimiento: 69%.

**An. elem (%)**: experimental. C 64.2, H 4.5, N 5.8; calculado para  $\text{C}_{76}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{FePd}_2$ . C 64.0, H 4.7, N 5.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ =

9.01 (s, 1H, H16); 8.07 (s, 2H, H14/H18); 7.94 [d,

1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.5]; 7.22 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3)

= 7.8]; 7.06–7.01 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.50 [d,

1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.6]; 6.19 [m, 1H, H5,

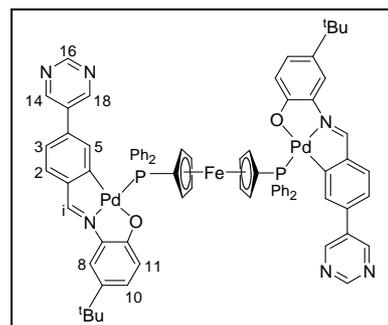
<sup>4</sup>J(PH5) = 3.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.6]; CH<sub>ferroceno</sub> = [5.19

(a, 2H), 4.32 (a, 2H)]; 1.28 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 24.67 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1584 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z =  $[\text{MH}]^+ = 1426.2$ .



## EXPERIMENTAL

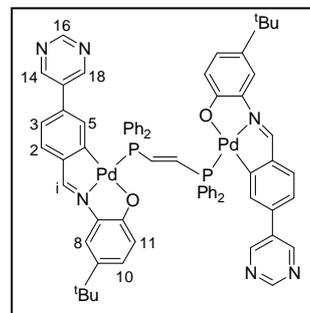
**5c:**  $[\{\text{Pd}[3,5-(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})-5'\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_3\}]\}_2\{\mu\text{-}^t\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{PPh}_2\}]$

Sólido violeta. Rendimiento: 89%.

**An. elem (%)**: experimental. C 64.3, H 4.8, N 6.7; calculado para  $\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 64.3, H 4.9, N 6.6.

**RMN- $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 9.00$

(s, 1H, H16); 8.14 (s, 2H, H14/H18); 7.92 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.1$ ]; 7.19 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ]; 7.08 [d, 1H, H8,  $^4J(\text{H8H10}) = 2.3$ ], 7.05–7.00 (m, 2H, H3/H10); 6.41 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H10H11}) = 9.4$ ]; 6.22 (m, 1H, H5); 1.29 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).



**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta = 30.96$  (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1579$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1268.2$ .

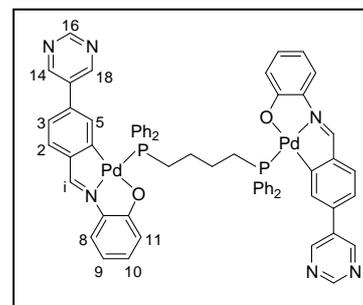
**3d:**  $[\{\text{Pd}[3,5-(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\}]\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$

Sólido violeta. Rendimiento: 65%

**An. elem (%)**: experimental. C 62.9, H 4.1, N 7.2; calculado para  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 62.8, H 4.2, N 7.1.

**RMN- $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta =$

9.02 (s, 1H, H16); 8.15 (s, 2H, H14/H18); 7.95 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.0$ ]; 7.18 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ]; 7.09 [dd, 1H, H8,  $^3J(\text{H8H9}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H8H10}) = 1.5$ ]; 7.01 [dd, 1H, H3,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.6$ ]; 6.91 (m, 1H, H10); 6.38–6.34 (m, 2H, H9/H11); 6.29 [m, 1H, H5,  $^4J(\text{PH5}) = 3.5$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.6$ ].



**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta = 30.22$  (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1583$  (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1186.1$ .

## EXPERIMENTAL

**4d:**  $[\{\text{Pd}[3,5\text{-(N}_2\text{C}_4\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{C(H)=N}\{2'\text{-(O)C}_6\text{H}_4\}]\}_2\{\mu\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}]$

Sólido violeta. Rendimiento: 65%.

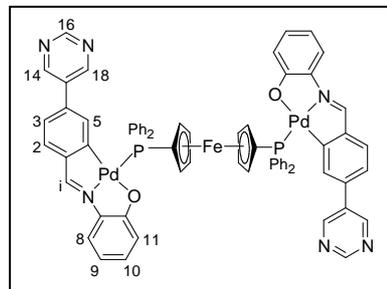
**An. elem (%)**: experimental. C 62.4, H 3.9, N 6.5; calculado para  $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{FePd}_2$ . C 62.0, H 3.8, N 6.4.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 9.02$  (s, 1H, H16); 8.07 (s, 2H, H14/H18); 7.91 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.4$ ]; 7.22 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.7$ ]; 7.09–7.03 (m, 2H, H3/H8); 6.95 (m, 1H, H10); 6.56 (da, 1H, H11); 6.32 (ta, 1H, H9); 6.21 [m, 1H, H5,  $^4J(\text{PH5}) = 3.8$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.4$ ].

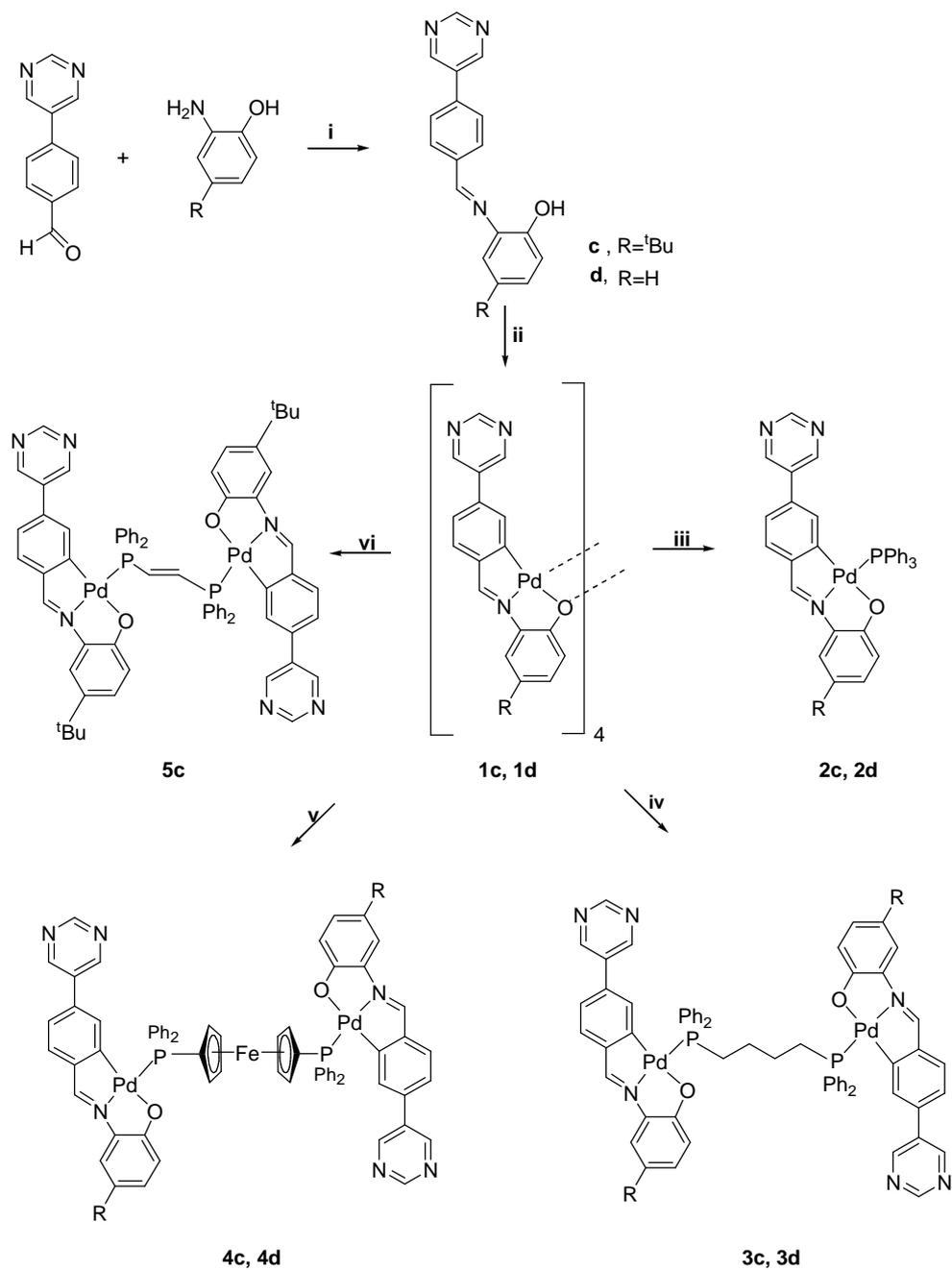
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta = 24.56$  (s).

**IR**:  $\nu(\text{C=N}) = 1582$  (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1314.1$ .



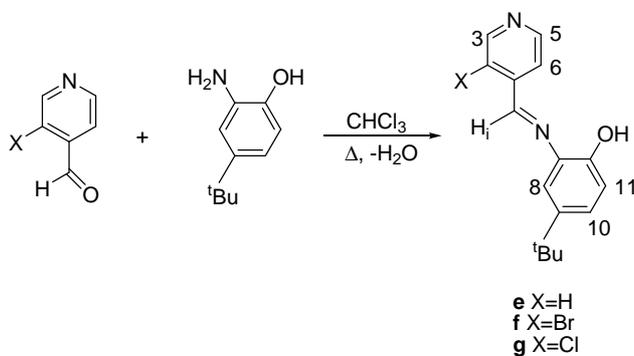
ESQUEMA II



**Esquema II:** i) CHCl<sub>3</sub>, Δ; ii) Pd(OAc)<sub>2</sub>, tolueno, 60°C; iii) **2c**: PPh<sub>3</sub>, (1:4), Me<sub>2</sub>CO, **2d**: PPh<sub>3</sub>, (1:4), CHCl<sub>3</sub>, **iv** **3c**: Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, (1:2), CHCl<sub>3</sub>, **3d**: Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, (1:2), Me<sub>2</sub>CO; **v** **4c**: Ph<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, (1:2), Me<sub>2</sub>CO, **4d**: Ph<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, (1:2), CHCl<sub>3</sub>; **vi** **5c**: *t*-Ph<sub>2</sub>PC(H)=C(H)PPh<sub>2</sub>, (1:2), Me<sub>2</sub>CO.

4.3.3. Síntesis de los ligandos e, f, g y de sus complejos derivados

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS e, f y g



En un balón de 100 mL se prepara una suspensión a partir del aldehído adecuado y 2-amino-4-*tert*-butilfenol en cloroformo (*ca.* 50 cm<sup>3</sup>). La suspensión se refluxe con agitación magnética durante 24 horas en un aparato Dean-Stark modificado. Una vez terminado el reflujo, se deja enfriar la disolución y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose los ligandos **e**, **f** y **g** como aceites. Se secan a vacío y se aislan como sólidos amarillos.

	Aldehído		Amina	
	<b>g</b>	mmol	<b>g</b>	mmol
<b>e</b>	0.133	1.24	0.200	1.21
<b>f</b>	0.251	1.35	0.224	1.35
<b>g</b>	0.313	2.21	0.368	2.22

**Tabla 9.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

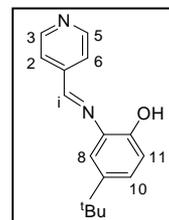
## EXPERIMENTAL

### e: 4-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(OH)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 90%.

**An. elem (%):** experimental. C 76.1, H 7.1, N 11.1; calculado para C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. C 75.6, H 7.1, N 11.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.02 (sa, 1H, -OH/ señal tomada de un espectro en DMSO- d<sub>6</sub>); 8.79 [d, 2H, H3/H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 4.5]; 8.71 (s, 1H, Hi); 7.77 [d, 2H, H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 4.5]; 7.31 [d, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H10) = 2.2]; 6.98 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.8]; 1.35 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



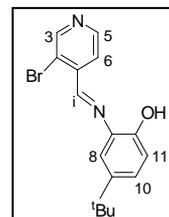
**IR:** ν(C=N) = 1602 (f) cm<sup>-1</sup>.

### f: 4-(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Br)C(H)=N[2'-(OH)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 79%.

**An. elem (%):** experimental. C 58.0, H 4.9, N 8.1; calculado para C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OBr. C 57.7, H 5.1, N 8.4.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.38 (sa, 1H, -OH/ señal tomada de un espectro en DMSO- d<sub>6</sub>); 8.99 (s, 1H, H3); 8.83 (s, 1H, Hi); 8.61 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 5.1]; 7.98 [d, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 5.1]; 7.34 (m, 2H, H8/H10); 6.98 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.3]; 1.36 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



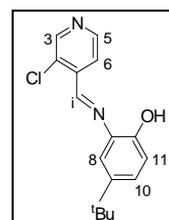
**IR:** ν(C=N) = 1600 (hm) cm<sup>-1</sup>.

### g: 4-(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Cl)C(H)=N[2'-(OH)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 78%.

**An. elem (%):** experimental. C 66.2, H 6.2, N 9.3; calculado para C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OCl. C 66.5, H 5.9, N 9.7.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.35 (sa, 1H, -OH/ señal tomada de un espectro en DMSO- d<sub>6</sub>); 9.07 (s, 1H, H3); 8.71 (s, 1H, Hi); 8.60 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 5.1]; 8.01 [d, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 5.1]; 7.34 (m, 2H, H8/H10); 6.98 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.3]; 1.35 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

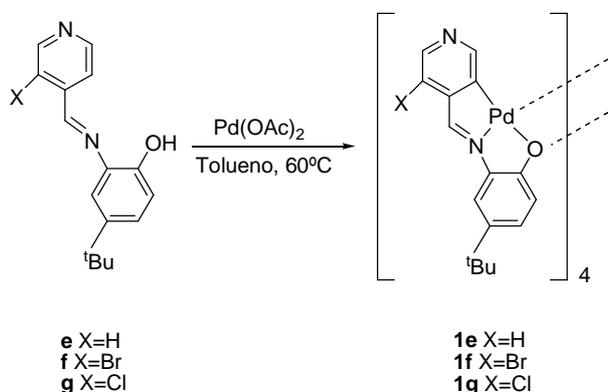


**IR:** ν(C=N) = 1601 (hm) cm<sup>-1</sup>.

## EXPERIMENTAL

### SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS

e, f y g

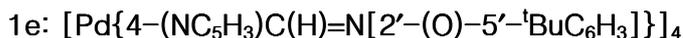


En un tubo Schlenk de 50 mL se mezclan las cantidades correspondientes de ligando y de acetato de paladio en tolueno anhidro (*ca.* 20 cm<sup>3</sup>). A la suspensión resultante se le burbujea una corriente de argón durante diez minutos, se sella el tubo y luego se calienta a 60°C con agitación magnética durante 24 horas. Finalizada la reacción, se deja enfriar, y el sólido obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>1e</b>	0.103	0.404	0.089	0.396
<b>1f</b>	0.180	0.541	0.122	0.543
<b>1g</b>	0.479	1.66	0.374	1.66

**Tabla 10.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclotmetalados.

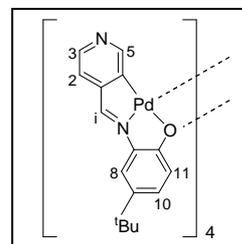
## EXPERIMENTAL



Sólido azul oscuro. Rendimiento: 23%.

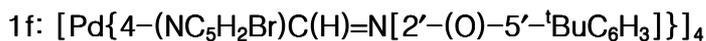
**An. elem (%):** experimental. C 53.7, H 4.7, N 7.3; calculado para  $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}_4$ .  
C 53.6, H 4.5, N 7.1.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):**  $\delta$  = 8.38 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 5.4$  Hz]; 7.69 (sa, 1H, Hi o H5); 7.41 (sa, 1H, Hi o H5); 7.10 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.0$ ]; 6.93 [d, 1H, H8,  $^3J(\text{H}8\text{H}10) = 2.0$ ]; 6.90 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 5.4$ ]; 6.52 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ]; 1.21 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).



**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1567$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

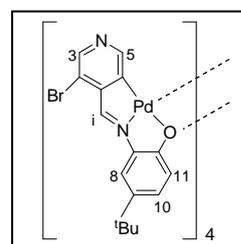
**Masas-FAB:**  $m/z = [\text{M}]^+ = 1434.1$ .



Sólido azul oscuro. Rendimiento: 47%.

**An. elem (%):** experimental. C 44.2, H 3.1, N 6.7; calculado para  $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}_4\text{Br}_4$ . C 43.9, H 3.4, N 6.4.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):**  $\delta$  = 8.41 (s, 1H, H3); 7.68 (sa, 1H, Hi o H5); 7.33 (sa, 1H, Hi o H5); 7.13 [d, 1H, H10,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.7$ ]; 6.83 (s, 1H, H8); 6.50 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.7$ ]; 1.22 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

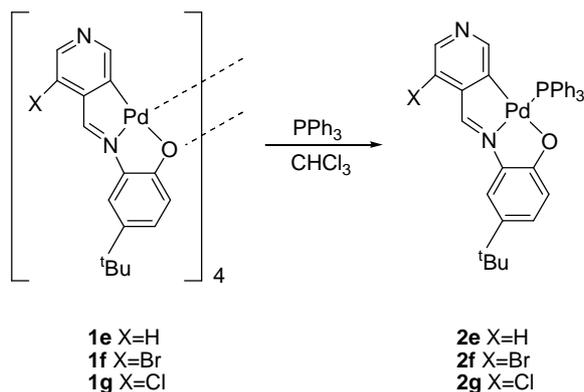


**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1560$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB:**  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1750.5$ .



## EXPERIMENTAL

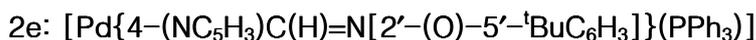


A una suspensión de tetrámero en diclorometano (*ca.* 15 cm<sup>3</sup>) se le añade trifenilfosfina en relación molar tetrámero:trifenilfosfina 1:4, respectivamente (en el caso del complejo **2e** se usa un 10% de defecto de trifenilfosfina). Se agita a temperatura ambiente durante 24 horas, transcurridas las cuales se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica recristalizándolo en diclorometano/*n*-hexano. El sólido violeta obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

	Tetrámero		PPh <sub>3</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>2e</b>	0.147	0.102	0.097	0.371
<b>2f</b>	0.042	0.024	0.025	0.097
<b>2g</b>	0.257	0.163	0.173	0.659

**Tabla 11.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados mononucleares con el coligando trifenilfosfina.

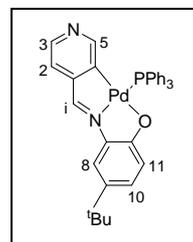
## EXPERIMENTAL



Sólido violeta. Rendimiento: 86%.

**An. elem (%):** experimental. C 65.4, H 4.7, N 4.3; calculado para C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>OPPd. C 65.7, H 5.0, N 4.5.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.07 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 4.8]; 7.86 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.9]; 7.18 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 7.06 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.3]; 7.01 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.3]; 6.91 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 4.8]; 6.45 [d, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.8]; 1.25 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 33.02 (s).

**IR:** ν(C=N) = 1575 (m) cm<sup>-1</sup>.

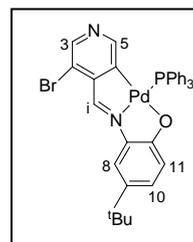
**Masas-FAB:** m/z = [M]<sup>+</sup> = 620.2.



Sólido violeta. Rendimiento: 78%.

**An. elem (%):** experimental. C 58.1, H 4.6, N 3.8; calculado para C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>OBrPPd. C 58.3, H 4.3, N 4.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.11 [d, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.90]; 8.06 (s, 1H, H3); 7.07 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.4]; 7.03 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PHi) = 1.8]; 6.99 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.4]; 6.40 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.0]; 1.26 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 32.62 (s).

**IR:** ν(C=N) = 1574 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB:** m/z = [MH]<sup>+</sup> = 700.0.

## EXPERIMENTAL

**2g:** [Pd{4-(NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl)C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta. Rendimiento: 45%.

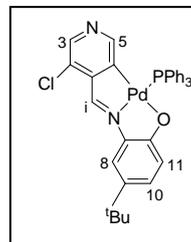
**An. elem (%)**: experimental. C 62.0, H 4.8, N 4.1; calculado para C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>OCIPd. C 62.3, H 4.6, N 4.3.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.13 [d, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.0]; 7.95 (s, 1H, H3); 7.04 (m, 3H, H5/H8/H10); 6.39 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.7]; 1.25 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

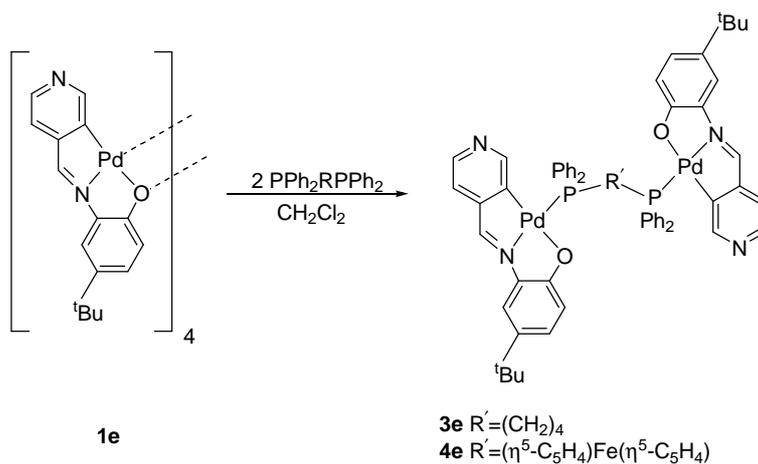
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 32.25 (s) ppm.

**IR**: ν(C=N) = 1575 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 655.0.



## EXPERIMENTAL

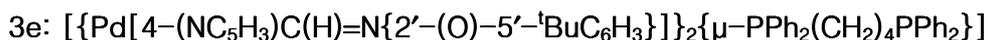


En un matraz erlenmeyer se disuelve la cantidad adecuada del compuesto ciclometalado **1e** en diclorometano (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) y se añade la correspondiente difosfina en relación molar compuesto ciclometalado:difosfina 1:2. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, transcurridas las cuales se elimina el disolvente a presión reducida. A continuación, se redisuelve el residuo en diclorometano provocando su precipitación por adición de n-hexano, obteniéndose **3e** y **4e** como sólidos, que se separan por filtración y se secan a vacío.

	COMPUESTO CICLOMETALADO		DIFOSFINA	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>3e</b>	44.8	0.031	26.3	0.062
<b>4e</b>	41.2	0.029	31.9	0.058

**Tabla 12.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos dinucleares con ligandos difosfina.

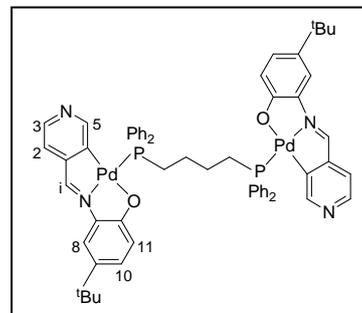
## EXPERIMENTAL



Sólido violeta. Rendimiento: 30%.

**An. elem (%)**: experimental. C 62.8, H 5.5, N 4.7; calculado para  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 63.0, H 5.3, N 4.9.

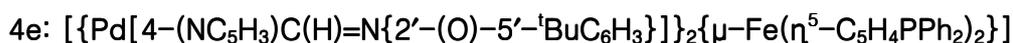
**RMN- $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.07 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 4.7$ ]; 7.03 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.3$ ]; 6.98 [d, 1H, H8,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.3$ ]; 6.85 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 4.7$ ]; 6.34 [d, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.8$ ]; 1.27 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).



**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$  = 28.46 (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1578$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

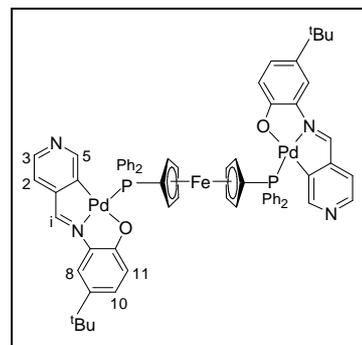
**Masas-FAB**:  $m/z = [(\text{L}-2\text{H})\text{Pd}_2(\text{dppb})\text{H}]^+ = 892.1$ ;  $[\text{MH}]^+ = 1144.2$ .



Sólido violeta. Rendimiento: 51%.

**An. elem (%)**: experimental. C 61.6, H 4.9, N 4.2; calculado para  $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{FeO}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 62.3, H 4.7, N 4.4.

**RMN- $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.07 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 4.6$ ]; 7.83 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.1$ ]; 7.11 [d, 1H, H5,  $^3J(\text{H}3\text{H}5) = 1.9$ ]; 7.07 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.9$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.3$ ]; 7.03 [d, 1H, H8,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.3$ ]; 6.89 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 4.6$ ]; 6.50 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.9$ ];  $\text{CH}_{\text{ferroceno}} = [5.14$  (a, 2H), 4.30 (a, 2H)]; 1.28 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

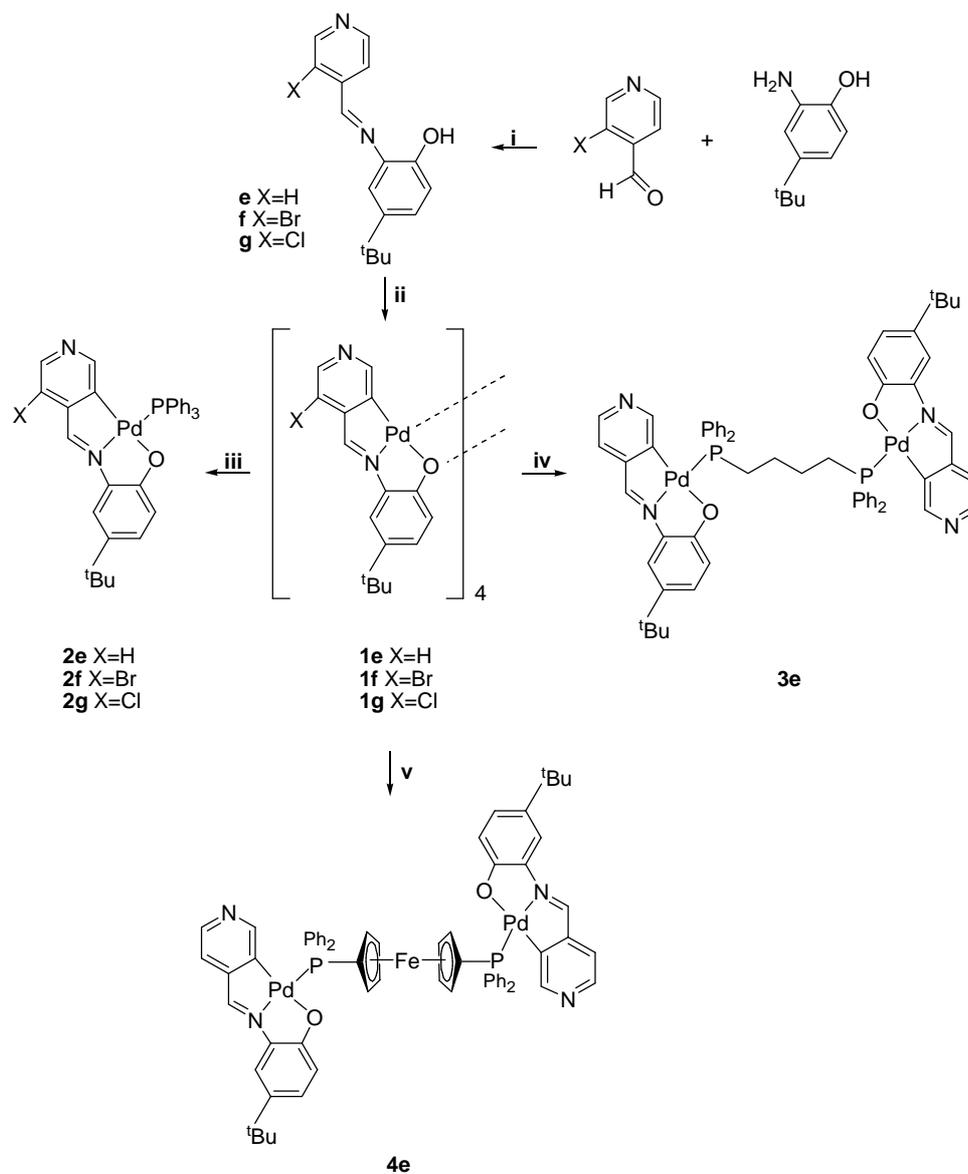


**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$  = 23.09 (s) ppm.

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1576$  (m)  $\text{cm}^{-1}$

**Masas-FAB**:  $m/z = [(\text{L}-2\text{H})\text{Pd}(\text{dppf})]^+ = 928.1$ ;  $[\text{MH}]^+ = 1271.1$ .

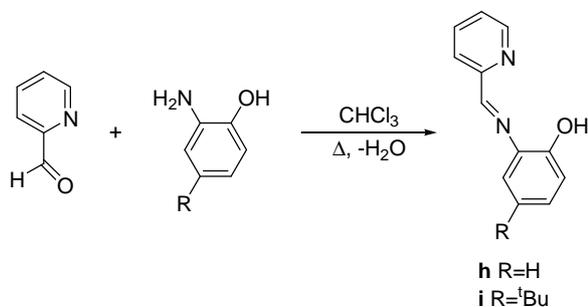
ESQUEMA III



**Esquema III:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iii)  $\text{PPh}_3$ , (1:4),  $\text{CHCl}_2$ ; iv)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; v)  $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ , (1:2),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

4.3.4. Síntesis de los ligandos h, i y de sus complejos derivados

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS h y i



En un balón de 100 mL se mezclan las cantidades especificadas de 2-piridinacarboxaldehído y de la amina adecuada en cloroformo (ca. 50 cm<sup>3</sup>). La disolución resultante se refluxe bajo agitación magnética durante 12 horas en un aparato Dean–Stark modificado. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se elimina el disolvente a vacío, obteniendo un sólido que se seca a vacío.

	Aldehido		Amina	
	g	mmol	g	mmol
<b>h</b>	0,308	2,877	0,307	2,817
<b>i</b>	0,132	1,230	0,203	1,230

*Tabla 13.* Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

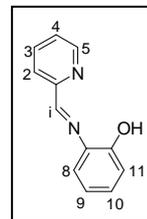
## EXPERIMENTAL

### h: 2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido naranja claro. Rendimiento: 94%.

**An. elem (%):** experimental. C 72.4, H 5.3, N 14.1; calculado para C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. C 72.7, H 5.1, N 14.1.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.98 (sa, 1H, OH); 8.70 (m, 2H, Hi/H5); 8.37 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.5]; 7.94 [td, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.7, <sup>4</sup>J(H8H10)=1.5]; 7.50 [m, 1H, H4, <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.5, <sup>3</sup>J(H4H5) = 4.8, <sup>4</sup>J(H2H4) = 1.2]; 7.27 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 7.7, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 7.12 (m, 1H, H10); 6.91 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.7, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.5]; 6.84 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.7, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.5].



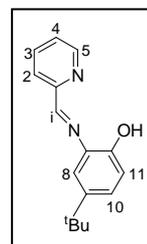
**IR:** ν(C=N) = 1627 (f); ν(OH) = 3373 (f) cm<sup>-1</sup>.

### i: 2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(OH)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]

Sólido naranja claro. Rendimiento: 91%.

**An. elem (%):** experimental. C 75.5, H 7.3, N 10.7; calculado para C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. C 75.6, H 7.1, N 11.0.

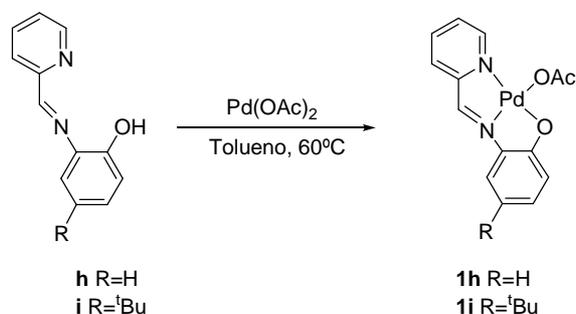
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.22 (sa, 1H, OH); 8.73 (s, 1H, Hi); 8.68 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H4H5) = 4.7]; 8.34 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.7]; 7.93 [td, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.7, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.4]; 7.49 [m, 1H, H4, <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.4, <sup>3</sup>J(H4H5) = 4.8, <sup>4</sup>J(H2H4) = 1.1]; 7.22 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.4]; 7.14 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.4]; 6.83 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.4]; 1.27 (s, 9H, H9, <sup>t</sup>Bu).



**IR:** ν(C=N) = 1588 (f) cm<sup>-1</sup>.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS

h, i



En un tubo Schlenk de 100 mL se mezclan las cantidades especificadas en la **tabla 14** del ligando **h** o **i** y de acetato de paladio en tolueno anhidro (ca. 50 cm<sup>3</sup>). A continuación, se burbujea una corriente de argón a través de la suspensión durante diez minutos, se sella el tubo y se calienta a 60°C durante 24 horas con agitación magnética. Una vez terminada la reacción, se deja enfriar y el sólido violeta formado se separa por filtración y se seca a vacío.

	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>1h</b>	0.104	0.719	0.164	0.728
<b>1i</b>	0.104	0.408	0.089	0.397

**Tabla 14.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclotmetalados.

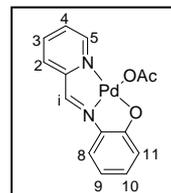
## EXPERIMENTAL

### 1h: [Pd{2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(OCOCH<sub>3</sub>)

Sólido violeta claro. Rendimiento: 97%.

**An. elem (%):** experimental. C 46.2, H 3.6, N 7.4; calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd.  
C 46.4, H 3.3, N 7.7.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.34 (s, 1H, Hi); 8.15 [td, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.5]; 7.91 [d, H5, <sup>4</sup>J(H4H5) = 5.4]; 7.76 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.59 (m, 1H, H4); 7.35 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.3]; 7.04 (m, 1H, H10); 6.48–6.40 (m, 2H, H9/H11); 1.82 (s, 3H, -OAc).



**IR:** ν(C=N) = 1572 (hf); [ν<sub>as</sub>(COO) = 1556 (hf), ν<sub>s</sub>(COO) = 1319.8 (m)] cm<sup>-1</sup>

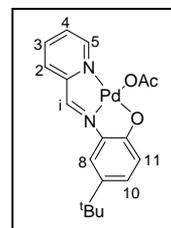
**Masas-FAB:** m/z = [M-OAc]<sup>+</sup> = 303.0.

### 1i: [Pd{2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(OCOCH<sub>3</sub>)

Sólido violeta. Rendimiento: 77%.

**An. elem (%):** experimental. C 52.2, H 4.3, N 7.0; calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd.  
C 51.7, H 4.8, N 6.7.

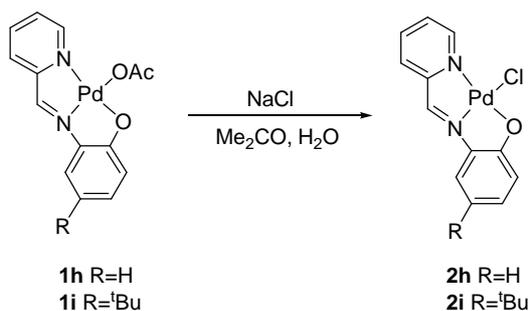
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.40 (s, 1H, Hi); 8.13 [td, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.5]; 7.89 [da, 1H, H5, <sup>4</sup>J(H4H5) = 5.6]; 7.72 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.55 (m, 1H, H4); 7.28 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 7.14 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.9, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.2]; 6.39 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.9]; 1.87 (s, 3H, -OAc), 1.21 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**IR:** ν(C=N) = 1566 (hm); [ν<sub>as</sub>(COO) = 1540 (hm), ν<sub>s</sub>(COO) = 1324 (m)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB:** m/z = [M-OAc]<sup>+</sup> = 359.1.

## EXPERIMENTAL



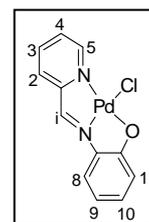
En un matraz erlenmeyer de 100 mL se disuelve la cantidad adecuada de complejo ciclometalado (**2h**: 0.101 g, 0.279 mmol; **2i**: 0.500 g, 1.192 mmol) en *ca.* 25 cm<sup>3</sup> de acetona. A la disolución resultante se le añade gota a gota una disolución saturada de cloruro sódico hasta que se observa la formación de precipitado. Tras agitar 24 horas, se filtra el precipitado obtenido, se lava con agua y se seca a vacío.

### **2h**: [Pd{2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(Cl)]

Sólido granate Rendimiento: 90%.

**An. elem (%)**: experimental. C 46.2, H 2.8, N 7.4; calculado para C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>OPd.  
C 46.3, H 2.5, N 7.7.

**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 8.44 (s, 1H, Hi); 8.35 [da, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H4H5) = 5.4]; 8.14 [td, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.8, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.5]; 7.76 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.60 [m, 1H, H4, <sup>3</sup>J(H3H4) = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J(H4H5) = 5.5, <sup>4</sup>J(H2H4) = 1.3]; 7.38 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.2, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 7.04 [m, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.5, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 6.49–6.43 (m, 2H, H9/H11).



**IR**: ν(C=N) = 1577 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M2H]<sup>+</sup> = 341.2.

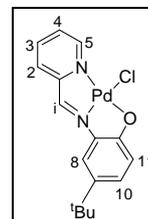
## EXPERIMENTAL

2i:  $[\text{Pd}\{2-(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{H})=\text{N}[2'-(\text{O})-5'\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_3]\}(\text{Cl})]$

Sólido granate. Rendimiento: 85%.

**An. elem (%):** experimental. C 48.0, H 3.8, N 6.9; calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OPd}$ .  
C 48.6, H 4.3, N 7.1.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):**  $\delta$  = 8.49 (s, 1H, Hi); 8.32 [dd, 1H, H5,  $^3J(\text{H4H5}) = 5.5$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.2$ ]; 8.12 [td, 1H, H3,  $^3J(\text{H2H3}) = ^3J(\text{H3H4}) = 7.8$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.5$ ]; 7.72 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ]; 7.57 [m, 1H, H4,  $^3J(\text{H3H4}) = 7.8$ ,  $^3J(\text{H4H5}) = 5.5$ ,  $^4J(\text{H2H4}) = 1.3$ ]; 7.32 [d, 1H, H8,  $^4J(\text{H8H10}) = 2.2$ ]; 7.13 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H10H11}) = 8.9$ ,  $^4J(\text{H8H10}) = 2.2$ ]; 6.40 (m, 1H, H11).

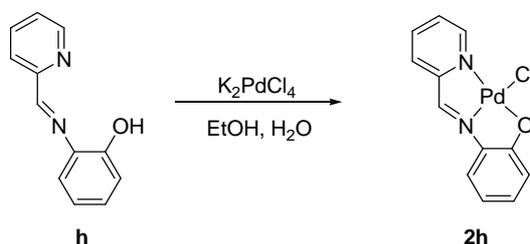


**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1530$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

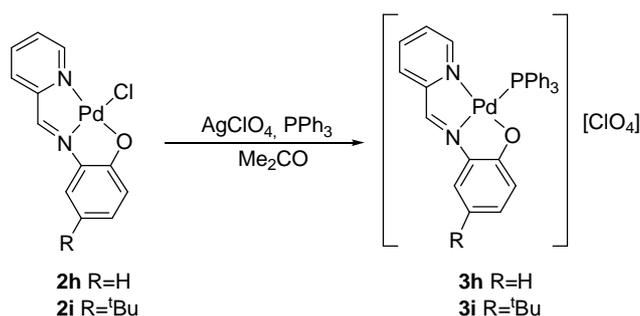
**Masas-FAB:**  $m/z = [\text{M}-\text{Cl}]^+ = 360.1$ .

• El compuesto 2h también se ha obtenido por otra vía de síntesis:

En un balón Schlenk de 50 mL se disuelve 0.318 g (0.974 mmol) de  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  en 2  $\text{cm}^3$  de agua. A dicha disolución se le añaden 10  $\text{cm}^3$  de etanol formándose una suspensión de color marrón claro. Se deja agitando magnéticamente durante 2 horas y a continuación se añade el ligando **h** en un 15% de exceso sobre la cantidad estequiométrica (0.200 g, 1.010 mmol). La mezcla resultante se agita durante 3 días apareciendo finalmente un sólido granate que se separa por filtración y se seca a vacío. Rendimiento: 65%.



## EXPERIMENTAL



En un matraz erlenmeyer de 25 mL se disuelve la cantidad adecuada del complejo ciclometalado **2h** o **2i** en acetona (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>). A continuación, se le añade en cantidad estequiométrica AgClO<sub>4</sub>, se deja agitando durante 5 horas y se añade trifenilfosfina en relación molar complejo:fosfina 1:1. Tras agitar la mezcla de reacción durante 24 horas, aparece un precipitado de AgCl que se elimina por filtración a través de celita. Finalmente, se elimina el disolvente en el rotavapor, recristalizando el residuo obtenido en cloroformo/*n*-hexano para dar el producto final (**3h** o **3i**).

	COMPLEJO CICLOMETALADO		AGClO <sub>4</sub>		PPh <sub>3</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
<b>3h</b>	87.0	0.257	53.0	0.255	67.0	0.255
<b>3i</b>	59.3	0.150	31.1	0.150	39.4	0.150

**Tabla 15.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados.

## EXPERIMENTAL

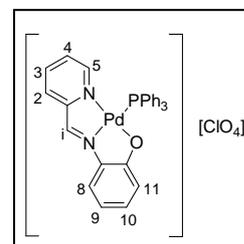
### 3h: [Pd{2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta Rendimiento: 75%.

**An. elem (%)**: experimental. C 53.8, H 3.7, N 3.9; calculado para C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PPd. C 54.1, H 3.6, N 4.2.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.61

[d, 1H, H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J(PHi)=13.2]; 8.16 [dd, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = 7.8, <sup>4</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 1.4]; 7.91 [td, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 7.8, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) = 1.4]; 7.44 [dd, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>) = 8.4, <sup>4</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) = 1.2]; 7.01–6.94 [m, 2H,



H<sub>4</sub>/H<sub>10</sub>]; 6.67 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 6.49 [t, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) = 8.4]; 6.42 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>11</sub>) = 8.4, <sup>4</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) = 0.8]; 1.27 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 25.47 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1595 (m); ν(ClO<sub>4</sub>) = 1133 (f) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 565.1.

**Conductividad molar específica**: Λ<sub>m</sub> = 81.4 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> (en acetonitrilo).

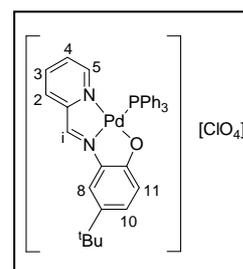
### 3i: [Pd{2-(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido azul. Rendimiento: 65%.

**An. elem (%)**: experimental. C 56.4, H 4.5, N 3.7; calculado para C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PPd. C 56.6, H 4.5, N 3.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.59 [d,

1H, H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J(PHi) = 13.0]; 8.15 [dd, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = 7.8, <sup>4</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 1.4]; 7.91 [td, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 7.8, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) = 1.4]; 7.40 [d, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>4</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) = 2.2]; 7.11 [dd, 1H, H<sub>10</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>11</sub>) = 9.0, <sup>4</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) = 2.2];



6.91 [m, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 7.8, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>) = 5.6, <sup>4</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 1.4]; 6.60 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 6.38 [d, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>11</sub>) = 9.0]; 1.27 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 25.27 (s).

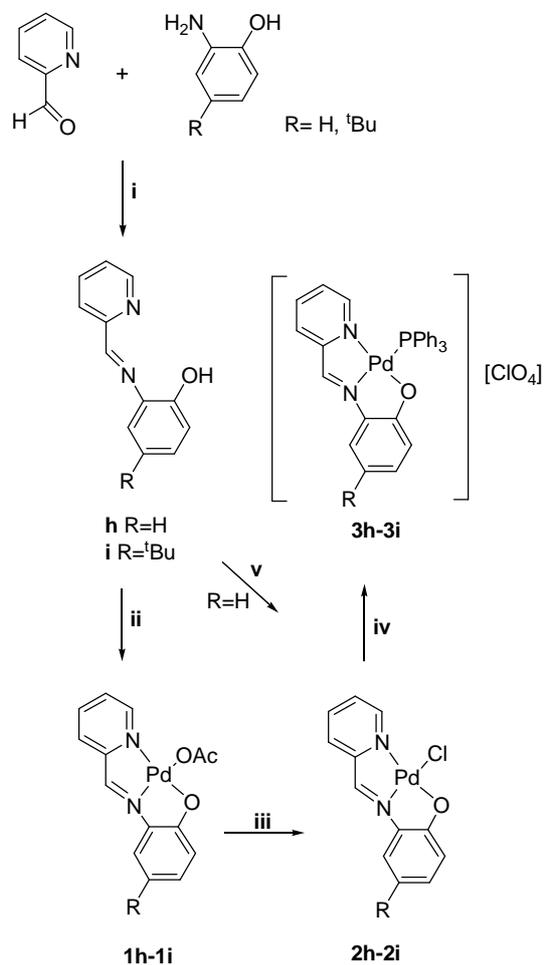
**IR**: ν(C=N) = 1596 (m); ν(ClO<sub>4</sub>) = 1034 (f) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 621.1.

**Conductividad molar específica**: Λ<sub>m</sub> = 101.8 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> (en acetonitrilo).

## EXPERIMENTAL

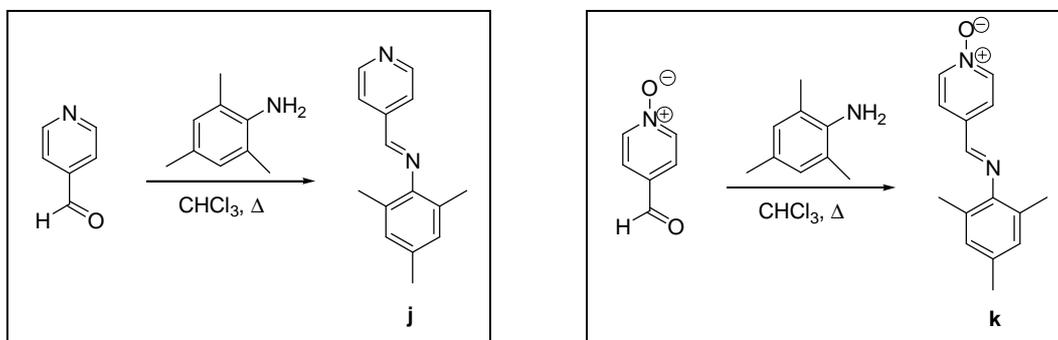
### ESQUEMA IV



**Esquema IV**: i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ;  
 iii)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$ ; iv)  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$  (1:1);  
 v)  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ .

4.3.5. Síntesis de los ligandos j, k y l y de sus complejos derivados

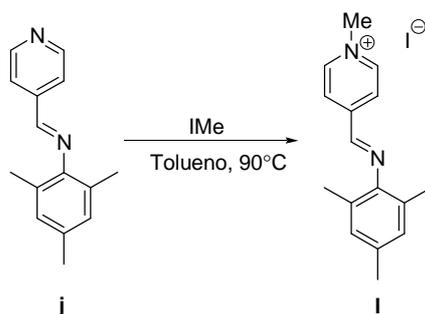
SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS j, k, l.



En un balón de 100 mL se añaden las cantidades especificadas en la tabla inferior de aldehído y de amina junto con 50 cm<sup>3</sup> de cloroformo. La suspensión resultante se refluxe en un Dean Stark modificado durante diez horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido amarillo obtenido se seca a vacío.

	Aldehído		Amina	
	g	mmol	g	mmol
<b>j</b>	0.173	1.611	0.211	1.560
<b>k</b>	0.217	1.761	0.245	1.812

Tabla 16. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.



En un tubo Schlenk se mezcla la base de Schiff j (0.180 g, 0.803 mmoles) con IMe (0.114 g, 0.803 mmoles) en tolueno anhidro (ca. 20 cm<sup>3</sup>). La solución amarilla resultante se burbujea bajo corriente de argón y se calienta con agitación a 90°C durante 24 horas. El sólido naranja obtenido se filtra a succión y se seca a vacío.

## EXPERIMENTAL

j:  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C(H)=N[2',4',6'-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]$

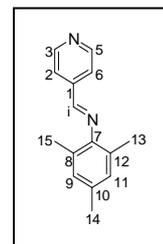
Sólido amarillo. Rendimiento: 93%.

**An. elem (%)**: experimental. C 80.0, H 6.9, N 12.7; calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . C 80.2, H 7.2, N 12.5.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta$  = 8.79 (m, 2H, H3, H5); 8.23 (s, 1H, Hi); 7.78 (m, 2H, H2/H6); 6.91 (s, 2H, H9/H11); 2.30 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 2.12 (s, 6H, -C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

**RMN- $^{13}\text{C}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta$  = 160.67 (s, Ci); 150.31 (s, C3/C5); 147.85 (s, C7); 142.95 (s, C1 ó C10); 133.85 (s, C1 ó C10); 128.89 (s, C9/C11); 126.75 (s, C8/C12); 122.09 (s, C2/C6); 20.75 (s, C14); 18.18 (s, C13/C15).

**IR**:  $\nu(\text{C=N}) = 1605$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



k:  $4\text{-(O)NC}_5\text{H}_4\text{C(H)=N[2',4',6'-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]$

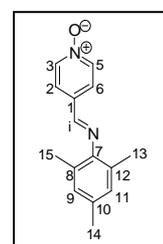
Sólido amarillo. Rendimiento: 93%.

**An. elem (%)**: experimental. C 75.5, H 6.6, N 12.0; calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . C 75.0, H 6.7, N 11.7.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta$  = 8.27 [d, 2H, H3/H5,  $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 7.2$ ]; 8.15 (s, 1H, Hi); 7.78 [d, 2H, H2/H6,  $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 7.2$ ]; 6.90 (s, 2H, H9/H11); 2.29 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 2.11 (s, 6H, -C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

**RMN- $^{13}\text{C}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta$  = 157.76 (s, Ci); 147.57 (s, C7); 139.60 (s, C3/C5); 133.92 (s, C1 ó C10); 132.91 (s, C1 ó C10); 128.89 (s, C9/C11); 126.79 (s, C8/C12); 124.70 (s, C2/C6); 20.70 (s, C14); 18.19 (s, C13/C15).

**IR**:  $\nu(\text{C=N}) = 1603$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



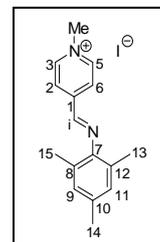
## EXPERIMENTAL

I: [4-(Me)NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N{2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}]

Sólido naranja. Rendimiento: 22%.

**An. elem (%)**: experimental. C 52.6, H 5.4, N 7.6; calculado para C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>I. C 52.5, H 5.2, N 7.6.

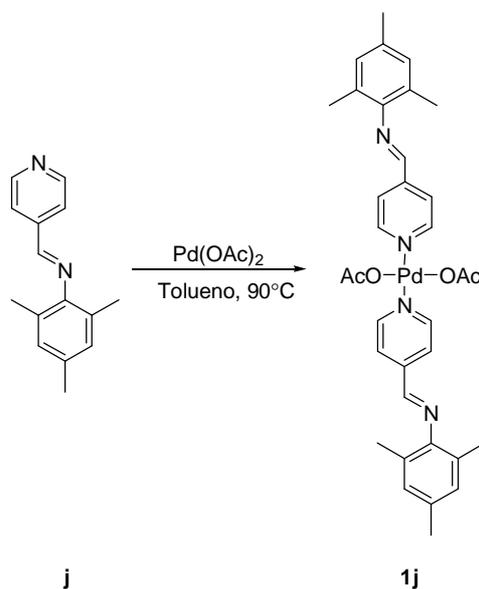
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.31 [d, 2H, H3/H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.6]; 8.47 (s, 1H, Hi); 8.52 [d, 2H, H2/H6, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.6]; 6.93 (s, 2H, H9/H11); 4.77 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.36 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 2.16 (s, 6H, -C13H<sub>13</sub>, -C15H<sub>3</sub>).



**IR**: ν(C=N) = 1610 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Conductividad molar específica**: Λ<sub>m</sub> = 97.5 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>(en acetonitrilo).

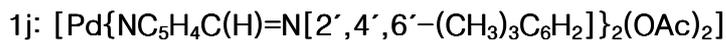
SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS j, k, l



En un tubo Schlenk se prepara una suspensión de **j** (0.150 g, 0.666 mmoles) y de acetato de paladio (0.150 g, 0.668 mmoles) en tolueno anhidro (*ca.* 20 cm<sup>3</sup>). Sellado el tubo se burbujea la suspensión con una corriente de argón durante diez minutos bajo agitación magnética. La solución amarilla resultante se calienta con agitación a 60°C durante 24 horas. Finalmente se obtiene un sólido verde que se filtra y se seca a vacío.

El tratamiento del ligando **l** con acetato de paladio en las mismas condiciones de reacción que las comentadas en el párrafo anterior, conduce igualmente a la obtención del complejo **1j** con un rendimiento similar.

## EXPERIMENTAL



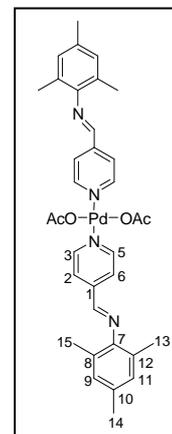
Sólido verde. Rendimiento: 46%.

**An. elem (%):** experimental. C 60.5, H 5.4, N 8.6; calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ .  
C 60.7, H 5.7, N 8.3.

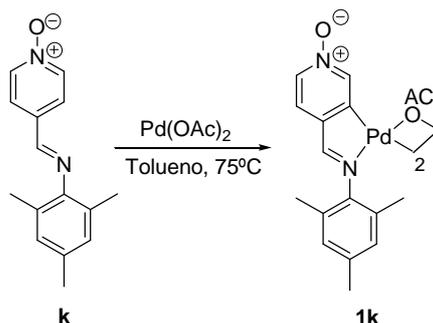
**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):**  $\delta$  = 8.84 [d, 2H, H3/H5,  $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 6.6$ ]; 8.22 (s, 1H, Hi); 7.82 [d, 2H, H2/H6,  $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 6.6$ ]; 6.95 (s, 2H, H9/H11); 2.29 (s, 3H, -OAc); 1.89 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 2.10 (s, 6H, -C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

**RMN- $^{13}\text{C}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):**  $\delta$  = 178.36 (s, - $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 158.76 (s, Ci); 152.13 (s, C3/C5); 147.33, 144.83, 134.25 (s, C1/C7/C10); 129.01 (s, C2/C6); 128.22 (s, C8/C12); 123.03 (s, C9/C11); 23.23 (s, - $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 20.76 (s, C13/C15); 18.22 (s, C14).

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1610$  (f);  $[\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1558$  (f),  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1300$  (f)] $\text{cm}^{-1}$ .



## EXPERIMENTAL



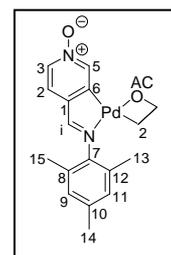
En un tubo Schlenk de 50 mL se prepara una suspensión de **k** (0.196 g, 0.816 mmoles) y de acetato de paladio (0.183 g, 0.816 mmoles) en tolueno anhidro (*ca.* 20 cm<sup>3</sup>). Se sella el tubo y se burbujea la suspensión con una corriente de argón durante diez minutos bajo agitación magnética. A continuación, la solución naranja se calienta con agitación a 75°C durante 48 horas. La solución de color marrón contiene Pd(0) en suspensión, se filtra sobre celita y se elimina el disolvente a presión reducida. El aceite marrón obtenido se purifica del ligando por trituración con éter dietílico. Se filtra el sólido a succión y se seca a vacío.

**1k:** [Pd{4-(O)NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]}](μ-OAc)<sub>2</sub>

Sólido marrón. Rendimiento: 22%.

**An. elem (%):** experimental. C 48.9, H 4.3, N 6.6; calculado para C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>.  
C 50.4, H 4.5, N 6.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.10 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.6, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 7.72 (s, 1H, Hi); 7.48 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 7.14 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.6]; 6.91 (s, 2H, H9/H11); 2.44 (s, 3H, -OAC); 2.34 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 1.63 (s, 6H, -C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

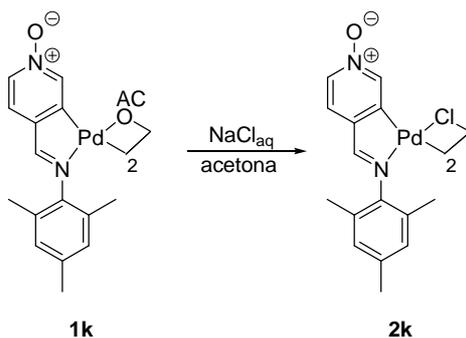


**RMN-<sup>13</sup>C (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 180.96 (s, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 172.89 (s, Ci); 148.34 (s, C7); 142.61 (s, C1 ó C6); 141.89 (s, C1 ó C6); 140.38 (s, C3 ó C5); 137.69 (s, C8/C12); 135.76 (s, C3 ó C5); 131.83 (s, C10); 128.84 (s, C9/C11); 121.97 (s, C2); 22.76 (s, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.80 (s, C13/C15); 18.26 (s, C14).

**IR:** ν(C=N) = 1576 (f); [ν<sub>as</sub>(COO) = 1577 (f), ν<sub>s</sub>(COO) = 1420 (f)]cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB:** m/z = [{(L-H)Pd}<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = 691.1; [{(L-H)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>(OAC)}H]<sup>+</sup> = 751.1; [M]<sup>+</sup> = 809.1.

## EXPERIMENTAL



En un matraz erlenmeyer se disuelven 0.103 g (0.128 mmoles) de **1k** en acetona (*ca.* 20 cm<sup>3</sup>). A la solución marrón oscura se le añade gota a gota y bajo agitación magnética una solución acuosa saturada de cloruro sódico hasta que la solución se aclara. Se agita la solución naranja a temperatura ambiente durante 24 horas, transcurridas las cuales se observa la aparición de un precipitado amarillo que se filtra a succión, se lava con agua destilada y se seca a vacío.

**2k:** [Pd{4-(O)NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]}](μ-Cl)]<sub>2</sub>

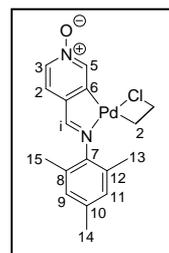
Sólido amarillo. Rendimiento: 82%.

**An. elem (%)**: experimental. C 47.4, H 3.8, N 7.0; calculado para C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>. C 47.3, H 4.0, N 7.3.

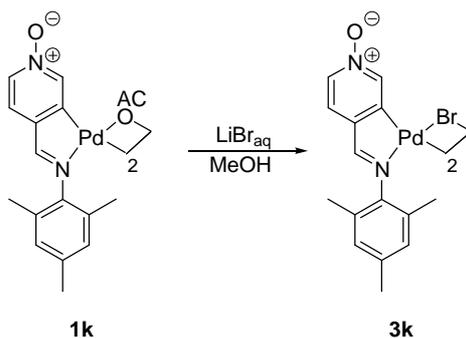
**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 8.28 (s, 1H, H5); 8.26 (s, 1H, Hi); 8.00 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.7]; 7.41 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.7]; 6.92 (s, 2H, H9/H11); 2.23 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 2.19 (s, 6H, -C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

**IR**: ν(C=N) = 1583 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 762.9.



## EXPERIMENTAL



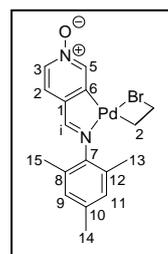
Se disuelven 0.127 g (0.157 mmoles) de **1k** en 15 cm<sup>3</sup> de metanol. A la solución resultante, de color marrón, se le añade gota a gota una solución acuosa saturada de bromuro de litio produciéndose un cambio de color en la mezcla de reacción. Se observa tras una agitación de 24 horas a temperatura ambiente la aparición de un precipitado verde que se filtra y se seca a vacío.

**3k:** [Pd{4-(O)NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]}](μ-Br)]<sub>2</sub>

Sólido verde amarillento. Rendimiento: 85%.

**An. elem (%)**: experimental. C 42.5, H 3.4, N 6.6; calculado para C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>. C 42.3, H 3.5, N 6.6.

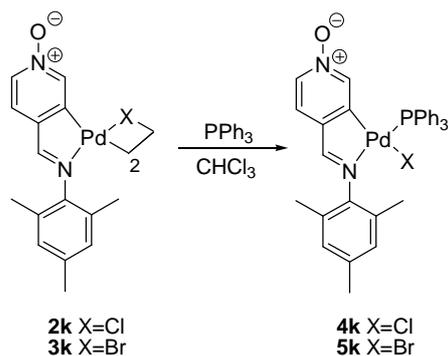
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.38 (sa, 1H, H5); 8.29 (s, 1H, Hi); 7.98 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.6, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 7.40 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.6]; 6.94 (s, 2H, H9/H11); 2.24 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 2.20 (s, 6H, C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).



**IR**: ν(C=N) = 1600 (hm) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M2H]<sup>+</sup> = 853.4.

## EXPERIMENTAL



A una suspensión de **2k/3k** en 15 cm<sup>3</sup> de cloroformo se le añade trifenilfosfina en relación molar complejo:PPh<sub>3</sub> 1:2, respectivamente. Inmediatamente se forma una solución naranja que se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite naranja obtenido se purifica por recristalización en cloroformo/n-hexano, se filtra el sólido amarillo y se seca a vacío.

	2k/3k		PPh <sub>3</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>4k</b>	47.4	0.062	32.6	0.124
<b>5k</b>	41.0	0.049	26.0	0.099

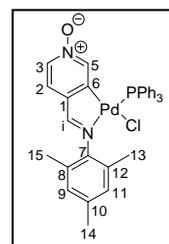
**Tabla 17.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclotalados.

**4k:** [Pd{4-(O)NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]}(Cl)(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido amarillo. Rendimiento: 63%.

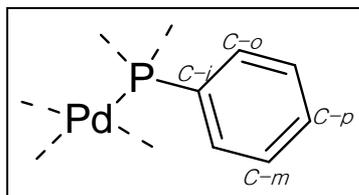
**An. elem (%)**: experimental. C 53.0, H 4.0, N 4.0; calculado para C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>2</sub>OPdP CHCl<sub>3</sub>. C 53.5, H 4.1, N 3.7.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.07 [d, 1H, H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J(PHi) = 7.8]; 7.80 [dd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = 6.3, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) = 1.8]; 7.19 [d, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) = 6.3]; 7.05 [dd, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>4</sup>J(PH<sub>5</sub>) = 3.9, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) = 1.8]; 6.86 (s, 2H, H<sub>9</sub>/H<sub>11</sub>); 2.31 (s, 6H, -C<sub>13</sub>H<sub>3</sub>, -C<sub>15</sub>H<sub>3</sub>); 2.25 (s, 3H, -C<sub>14</sub>H<sub>3</sub>).



## EXPERIMENTAL

**RMN-<sup>13</sup>C** (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 174.34 (s, Ci); 153.61 [d, C7, <sup>3</sup>J(C7P) = 2.5]; 145.30 [d, C5, <sup>3</sup>J(C5P) = 11.2]; 144.98 (s, C1 ó C6); 144.47 (s, C1 ó C6); 136.25 (s, C10); 135.20 [d, C-*o*, <sup>2</sup>J(C-*o*,P) = 11.8]; 135.12 (s, C3); 131.34 [d, C-*p*, <sup>4</sup>J(C-*p*,P) = 2.6]; 129.91 (s, C8/C12); 129.66 (s, C-*i*, <sup>1</sup>J(C-*i*,P) = 43.8); 128.47 [d, C-*m*, <sup>3</sup>J(C-*m*,P) = 11.2]; 128.38 (s, C9/C11); 123.39 (s, C2); 21.0 (s, C14); 19.10 (s, C13/C15).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): δ = 39.66 (s).

IR: ν(C=N) = 1581 (m) cm<sup>-1</sup>.

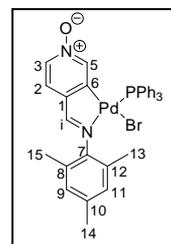
**Masas-FAB:** m/z = [M-Cl]<sup>+</sup> = 607.1, [M]<sup>+</sup> = 643.1.

**5k:** Pd{4-(O)NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]}(Br)(PPh<sub>3</sub>)

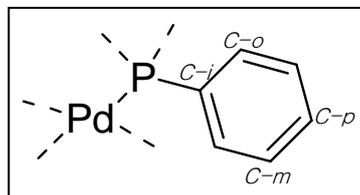
Sólido amarillo claro. Rendimiento: 66%.

**An. elem (%)**: experimental. C 51.0, H 4.3, N 3.7; calculado para C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>BrN<sub>2</sub>OPdP CHCl<sub>3</sub>. C 50.6, H 3.9, N 3.5.

**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 8.09 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 7.8]; 7.82 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.3 Hz, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.5]; 7.19 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.3]; 7.00 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.9, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.5]; 6.88 (s, 2H, H9/H11); 2.32 (s, 6H, -C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>); 2.28 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>).



**RMN-<sup>13</sup>C** (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 174.73 (s, Ci); 154.54 (s, C7); 145.88 (s, C1 ó C6); 144.98 [d, C5, <sup>3</sup>J(C5P) = 11.4]; 144.42 (s, C1 ó C6); 136.15 (s, C10); 135.16 (s, C3); 135.07 [d, C-*o*, <sup>2</sup>J(C-*o*,P) = 11.7]; 131.27 [d, C-*p*, <sup>4</sup>J(C-*p*,P) = 2.5]; 130.62 (s, C8/C12); 129.98 (s, C-*i*, <sup>1</sup>J(C-*i*,P) = 54.9]; 128.38 [d, C-*m*, <sup>3</sup>J(C-*m*,P) = 11.2]; 128.23 (s, C9/C11); 123.20 (s, C2); 20.97 (s, C14); 19.18 (s, C13/C15).

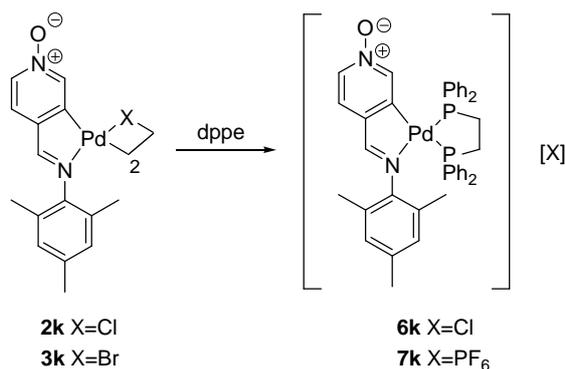


**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): δ = 39.39 (s).

IR: ν(C=N) = 1580 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI:** m/z = [M-Br]<sup>+</sup> = 607.1.

## EXPERIMENTAL



Para la obtención de **6k** se prepara una suspensión de **2k** en cloroformo (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) a la que se le añade la difosfina dppe en relación molar **2k**:dppe 1:2. Una vez agitada la solución amarilla durante 24 horas el disolvente es eliminado a presión reducida. El residuo obtenido se purifica por recristalización en cloroformo/*n*-hexano. Se filtra el sólido y se seca a vacío.

Respecto al compuesto **7k**, éste se obtuvo a partir de una suspensión de **3k** en acetona (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) a la que se le añade la difosfina dppe en relación molar **3k**:dppe 1:2, formándose una solución que se agita a temperatura ambiente durante 45 minutos. A continuación se añade hexafluorofosfato amónico en exceso (*ca.* 1:6). Transcurrida 1 hora la adición de agua destilada provoca la precipitación de **7k** como un sólido amarillo, se agita durante 24 horas y se filtra el sólido a succión, se lava con agua y se seca a vacío.

	2k/3k		dppe	
	g	mmol	g	mmol
<b>6k</b>	0.020	0.026	0.022	0.055
<b>7k</b>	0.032	0.038	0.030	0.075

**Tabla 18.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados.

## EXPERIMENTAL

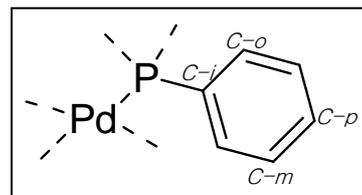
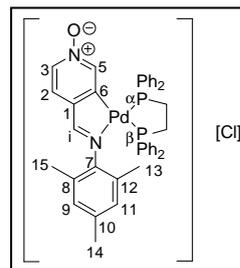
**6k:**  $[\text{Pd}\{4\text{-(O)NC}_5\text{H}_3\text{C(H)=N[2',4',6'-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]\}\{\text{PhP}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}][\text{Cl}]$

Sólido amarillo claro. Rendimiento: 49%.

**An. elem (%)**: experimental. C 63.1, H 4.7, N 3.5; calculado para  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{OP}_2\text{Pd}$ . C 63.2, H 5.0, N 3.6.

**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 8.44$  (s, 1H, Hi); 8.04 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 6.0$ ]; 6.78 (s, 2H, H9/H11); 2.30 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 1.92 (s, 6H, C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

**RMN-<sup>13</sup>C** (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 164.66$  [s, Ci,  $^3J(\text{CiP}) = 2.0$ ]; 161.85 [dd, C6,  $^2J(\text{C6P}_\beta) = 134.4$ ,  $^2J(\text{C6P}_\alpha) = 3.5$ ]; 148.59 (s, C7); 142.67 (m, C5); 140.14 (s, C1); 134.87 (s, C3); 133.13 [d, C-*o*,  $^2J(\text{C-}o, \text{P}_\beta) = 11.4$ ]; 133.02 (s, C10); 132.94 [d, C-*o*,  $^2J(\text{C-}o, \text{P}_\alpha) = 11.2$ ]; 132.29 [d, C-*p*,  $^4J(\text{C-}p, \text{P}_\beta) = 2.3$ ]; 131.43 [d, C-*p*,  $^4J(\text{C-}p, \text{P}_\alpha) = 2.1$ ]; 129.48 [d, C-*m*,  $^3J(\text{C-}m, \text{P}_\beta) = 11.2$ ]; 129.19 [d, C-*i*,  $^1J(\text{C-}i, \text{P}_\alpha) = 38.7$ ]; 129.16 [d, C-*m*,  $^3J(\text{C-}m, \text{P}_\alpha) = 10.2$ ]; 128.60 (s, C9/C11); 127.87 [d, C-*i*,  $^1J(\text{C-}i, \text{P}_\beta) = 53.1$ ]; 127.48 (s, C8/C12); 123.66 [d, C2,  $^4J(\text{C2P}) = 8.4$ ]; 20.82 (s, C14); 18.62 (s, C13/C15).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 55.18$  [d, P<sub>α</sub>,  $^nJ(\text{P}_\alpha, \text{P}_\beta) = 22.7$ ]; 39.98 [d, P<sub>β</sub>,  $^nJ(\text{P}_\alpha, \text{P}_\beta) = 22.7$ ].

**IR**:  $\nu(\text{C=N}) = 1576$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-ESI**:  $m/z = [\text{M}]^+ = 743.1$ .

**Conductividad molar específica**:  $\Lambda_m = 81.2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  (en acetonitrilo).

## EXPERIMENTAL

7k:  $[\text{Pd}\{4\text{-(O)NC}_5\text{H}_3\text{C(H)=N[2',4',6'-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]\}\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$

Sólido amarillo claro. Rendimiento: 21%.

**An. elem (%)**: experimental. C 55.0, H 4.3, N 3.2; calculado para  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{N}_2\text{OP}_3\text{Pd}$ . C 55.4, H 4.4, N 3.1.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 8.10$  [s, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 7.5$ ]; 7.88 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H2H3}) = 6.3$ ]; 6.29 (s, 2H, H9/H11); 2.17 (s, 3H, -C14H<sub>3</sub>); 1.97 (s, 6H, C13H<sub>3</sub>, -C15H<sub>3</sub>).

**RMN- $^{13}\text{C}$  (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 180.11$

[s, Ci,  $^3J(\text{CiP}_\alpha) = 3.1$ ]; 159.48 [d, C6,  $^2J(\text{C6P}_\beta) = 117.2$ ];

145.88 (s, C7); 144.94 [dd, C5,  $^3J(\text{C5P}_\beta) = 11.1$ ,

$^3J(\text{C5P}_\alpha) = 6.3$ ]; 133.93 (s, C3); 133.88 (s, C1 ó C10);

133.66 (s, C1 ó C10); 133.68 [d, C-*o*,  $^2J(\text{C-}o, \text{P}_\beta) =$

11.9]; 133.48 [d, C-*p*,  $^4J(\text{C-}p, \text{P}_\beta) = 2.6$ ]; 133.10 [d, C-*o*,  $^2J(\text{C-}o, \text{P}_\alpha) =$

11.9]; 132.10 [d, C-*p*,  $^4J(\text{C-}p, \text{P}_\alpha) = 2.4$ ]; 130.26 [d, C-*m*,  $^3J(\text{C-}m, \text{P}_\beta) = 11.4$ ];

129.36 [d, C-*m*,  $^3J(\text{C-}m, \text{P}_\alpha) = 10.4$ ]; 129.00 (s,

C9/C11); 127.90 (s, C8/C12); 126.42 [d, C-*i*,  $^1J(\text{C-}$

*i*,  $\text{P}_\alpha) = 41.7$ ]; 125.42 [d, C2,  $^4J(\text{C2P}_\beta) = 5.7$ ];

124.73 [d, C-*i*,  $^1J(\text{C-}i, \text{P}_\beta) = 52.8$ ]; 20.76 (s, C14);

18.62 (s, C13/C15).

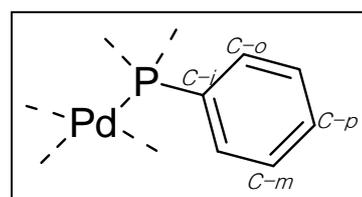
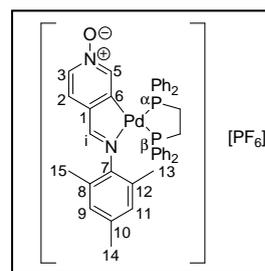
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 61.12$  [d,  $\text{P}_\alpha$ ,  $^2J(\text{P}_\alpha, \text{P}_\beta) = 24.5$ ];

46.47 [d,  $\text{P}_\beta$ ,  $^2J(\text{P}_\alpha, \text{P}_\beta) = 24.5$ ].

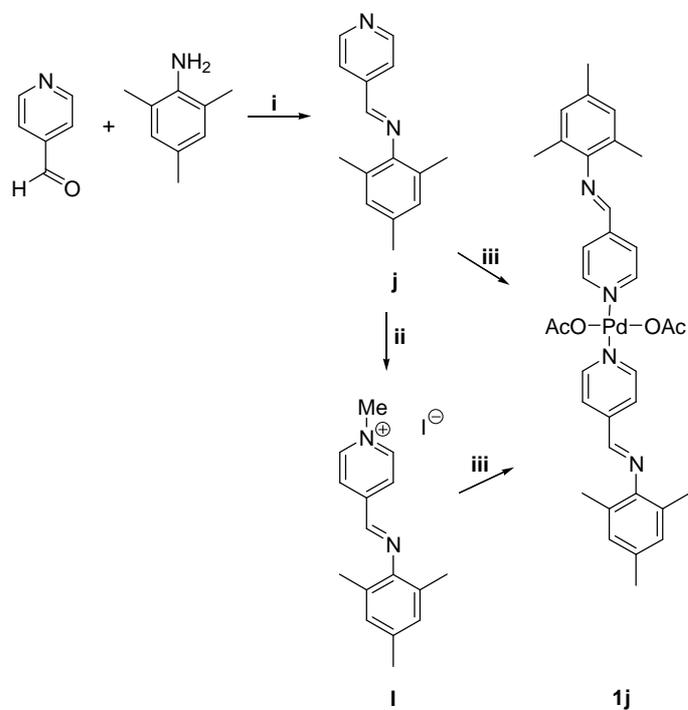
**IR**:  $\nu(\text{C=N}) = 1575$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-ESI**:  $m/z = [\text{M}]^+ = 743.2$ .

**Conductividad molar específica**:  $\Lambda_m = 81.2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  (en acetonitrilo).

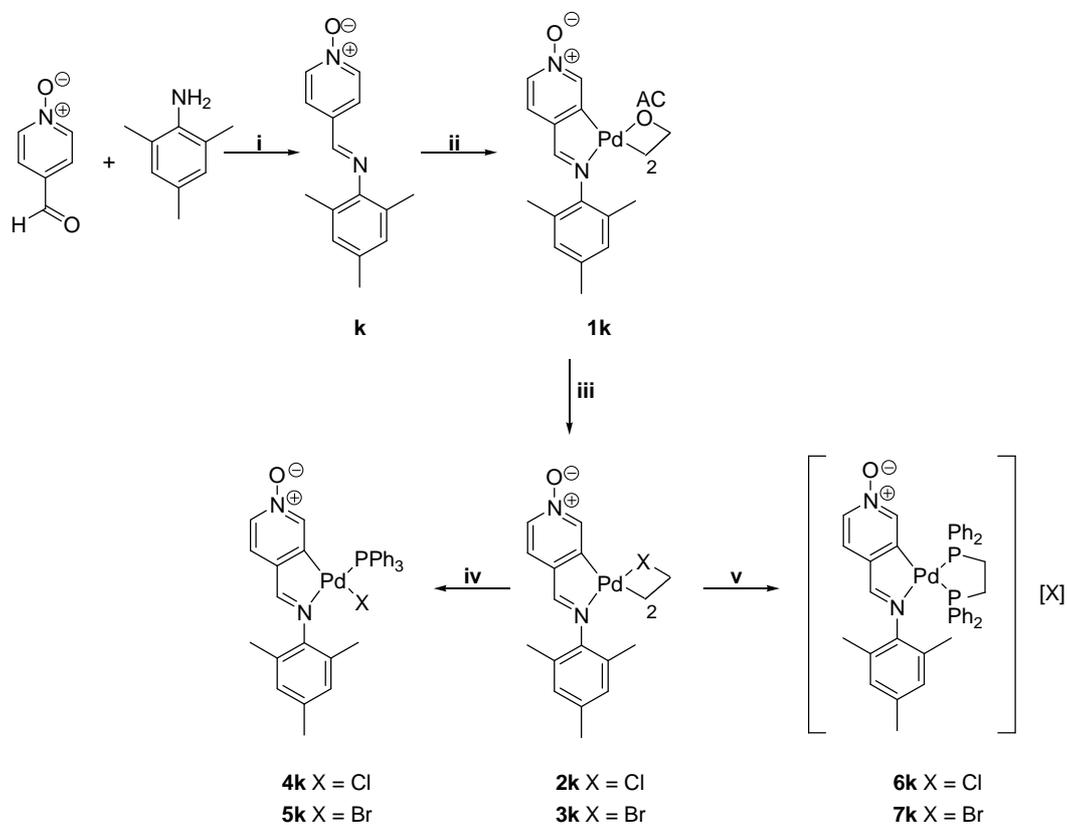


ESQUEMA V



**Esquema V:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{I Me}$ , tolueno,  $90^\circ\text{C}$ ; iii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ .

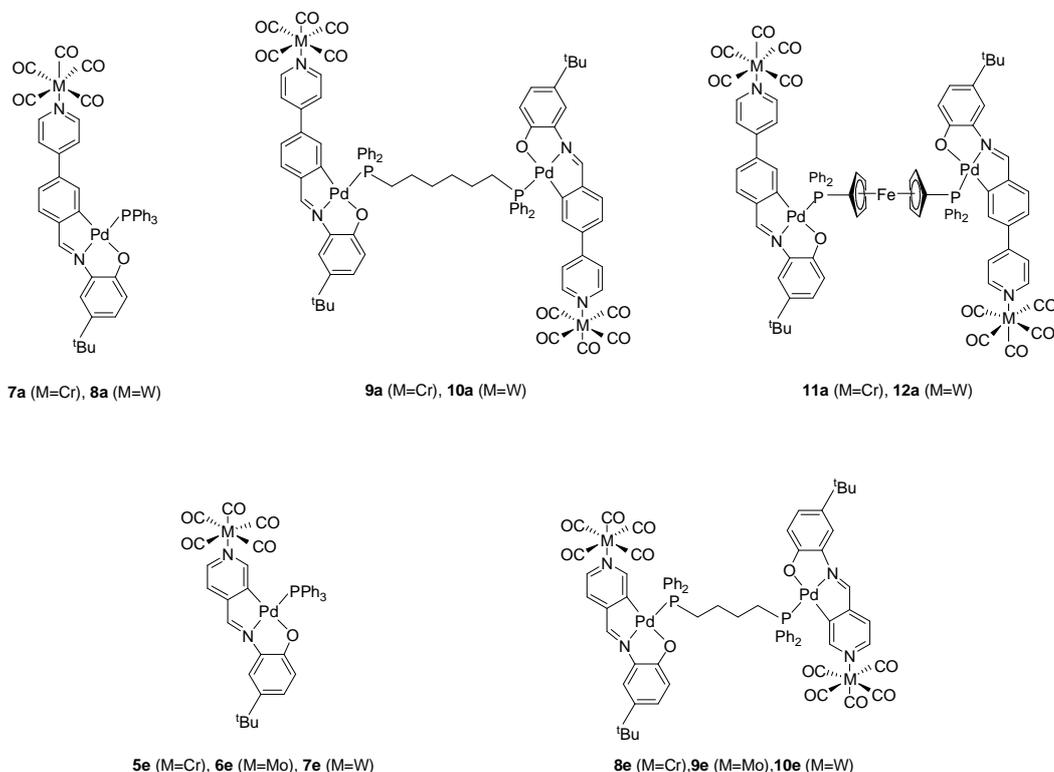
ESQUEMA VI



**Esquema VI:** i)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; ii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $75^\circ\text{C}$ ; iii) **2k**:  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; **3k**:  $\text{LiBr}_{\text{aq}}$ ,  $\text{MeOH}$ ; iv)  $\text{PPh}_3$ , (1:2),  $\text{CHCl}_3$ ; v) **6k**: dppe, (1:2),  $\text{CHCl}_3$ ; **7k**: dppe, (1:2),  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$

4.3.6. Síntesis de los compuestos 7a–12a, 5e–10e

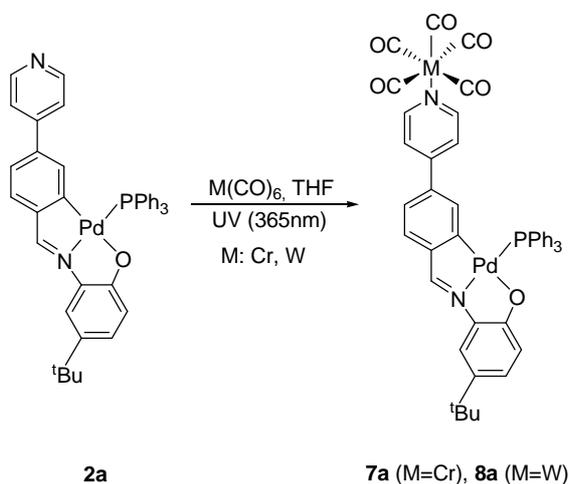
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 7a–12a, 5e–10e



El compuesto  $M(CO)_6$  (siendo  $M = Cr, Mo, W$  según el caso) se disuelve en  $6\text{ cm}^3$  de THF seco bajo corriente de argón en un balón Schlenk de 25 mL. La solución incolora se irradia bajo luz ultravioleta (365 nm) durante 45 minutos, transcurridos los cuales ésta adquiere un color naranja (Cr) o amarillo (Mo, W). A continuación dicha solución se añade gota a gota bajo flujo de argón a una solución ( $8\text{ cm}^3$  de THF seco) del ligando ciclotalado correspondiente en proporción estequiométrica, bajo agitación magnética. Se observa que durante la adición la solución del ligando inicialmente de color violeta adquiere un tono azul oscuro para los complejos derivados de los metaloligandos **7a–12a** y verde para los derivados de **5e–10e**. La solución resultante se deja agitando magnéticamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante un día. Finalizada la reacción, se elimina el disolvente a presión reducida.

## EXPERIMENTAL

El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna en alúmina. Se eluye con diclorometano recogándose la primera fracción que, tras la eliminación de disolvente a presión reducida, se obtiene un aceite azul o verde, el cual es triturado con éter de petróleo y secado a vacío.



	2a		M(CO) <sub>6</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>7a</b>	43.2	0.062	14.4	0.065
<b>8a</b>	88.4	0.127	45.5	0.129

**Tabla 19.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

**7a:** [Pd{4-[(CO)<sub>5</sub>Cr-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido azul. Rendimiento: 13%.

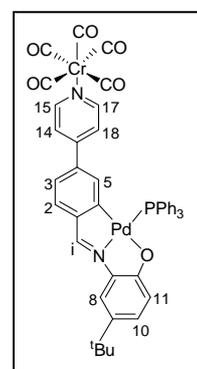
**An. elem (%)**: experimental. C 61.1, H 4.3, N 2.9; calculado para C<sub>45</sub>H<sub>35</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PPd. C 60.8, H 4.0, N 3.1.

**RMN-<sup>1</sup>H (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.32 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.5]; 8.02 (m, 1H, Hi); 7.25 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 6.5]; 7.08–7.10 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.57 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 4.5]; 6.53 (sa, 1H, H11); 6.38 (sa, 1H, H5); 1.27 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 34.50 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1606 (d); ν(CO) = [2065 (d), 1980 (hd), 1924 (f)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 889.1.



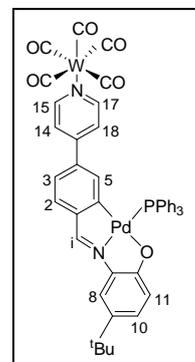
## EXPERIMENTAL

**8a:**  $[\text{Pd}\{4-[(\text{CO})_5\text{W}-\text{NC}_5\text{H}_4]\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}[2'-(\text{O})-5'-\text{tBuC}_6\text{H}_3]\}(\text{PPh}_3)]$

Sólido azul. Rendimiento: 34%.

**An. elem (%)**: experimental. C 52.5, H 4.3, N 2.5; calculado para  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{WN}_2\text{O}_6\text{PPd}$ . C 52.9, H 3.4, N 2.7.

**RMN- $^1\text{H}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta$  = 8.52 [d, 2H, H15/H17,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.5$ ]; 7.98 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.0$ ]; 7.24 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 8.0$ ]; 7.10 [dd, 1H, H3,  $^3J(\text{H2H3}) = 8.0$  Hz,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.75$ ]; 7.08–7.05 (m, 2H, H8/H10); 6.59 [d, 2H, H14/H18,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.5$ ]; 6.49 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H10H11}) = 9.5$ ]; 6.35 [dd, 1H, H5,  $^4J(\text{PH5}) = 3.8$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.75$ ]; 1.29 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

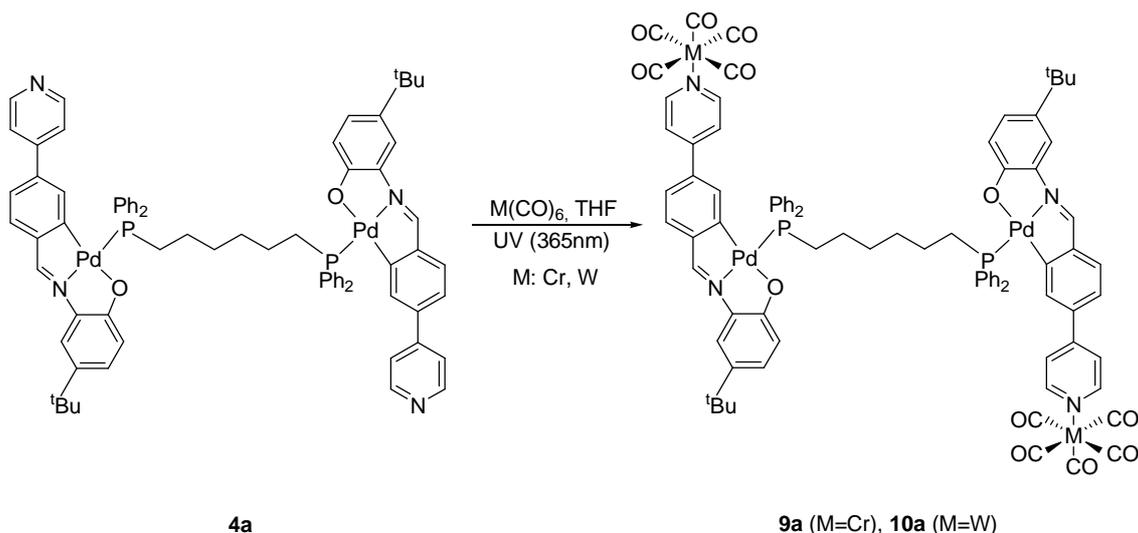


**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta$  = 34.51 (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1608$  (d);  $\nu(\text{CO}) = [2069$  (d),  $1977$  (hd),  $1919$  (f)]  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-ESI**:  $m/z = [\text{M}_2\text{H}]^+ = 1022.1$ .

## EXPERIMENTAL



	4a		M(CO) <sub>6</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol
9a	260.1	0.197	86.5	0.394
10a	21.9	0.016	11.8	0.033

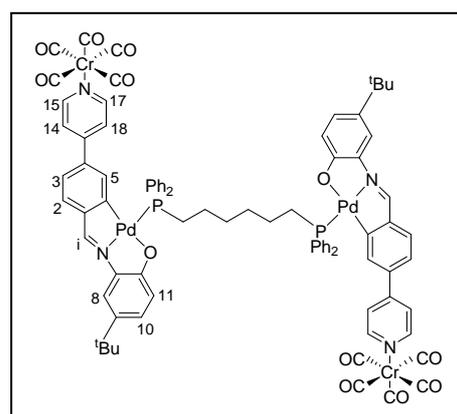
**Tabla 20.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

**9a:**  $[\{Pd[4-[(CO)_5Cr-NC_5H_4]C_6H_3C(H)=N\{2'-(O)-5'-tBuC_6H_3\}]_2\{\mu-PPh_2(CH_2)_6PPh_2\}]_2$

Sólido azul. Rendimiento: 15%.

**An. elem (%)**: experimental. C 58.4, H 4.3, N 3.0; calculado para C<sub>84</sub>H<sub>72</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>. C 59.1, H 4.2, N 3.3.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.27 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.6]; 7.96 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.21 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.07–7.04 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.53 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.6]; 6.47 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.3]; 6.30 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.6, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 1.27 (s, 9H, <sup>1</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 34.53 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1606 (hd); ν(CO) = [2067 (d), 1978 (hd), 1900 (f)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI**: m/z =  $[\{(L-2H)_2Pd_2(dppe)\}H]^+$  = 1324.3;  $[(L-2H)_2Pd_2(dppe)\{Cr(CO)_5\}H]^+$  = 1516.2;  $[M2H]^+$  = 1709.2.

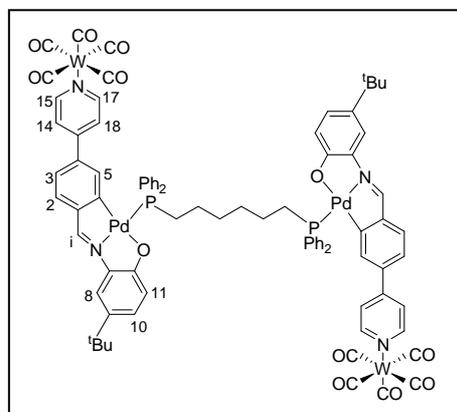
## EXPERIMENTAL

**10a:**  $[\{\text{Pd}[4\text{-(CO)}_5\text{W-NC}_5\text{H}_4]\text{C}_6\text{H}_3\text{C(H)=N}\{2'\text{-(O)-5'-tBuC}_6\text{H}_3}\}]\}_2[\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2]$

Sólido azul. Rendimiento: 73%.

**An. elem (%)**: experimental. C 50.8, H 3.7, N 3.1; calculado para  $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{W}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 51.2, H 3.7, N 2.8.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.50 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.7]; 7.93 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.18 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.06–7.03 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.59 [d, 2H, H14/H18, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.7]; 6.49 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.6]; 6.32 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.6, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.8]; 1.27 (s, 9H, tBu).

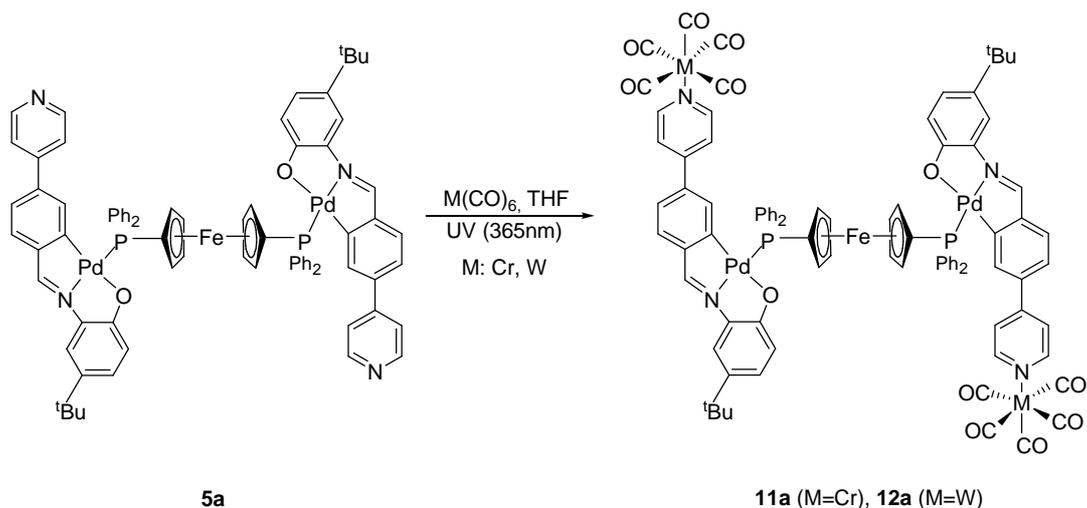


**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 30.30 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1607 (d); ν(CO) = [2069 (d), 1975 (hd), 1887 (f)] cm<sup>-1</sup>.

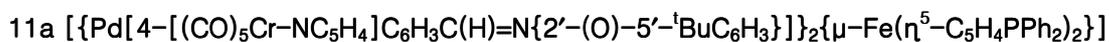
**Masas-FAB**: m/z =  $[\{(L-2H)_2\text{Pd}_2(\text{dpph})\}2\text{H}]^+ = 1325.0$ ;  $[\{(L-2H)_2\text{Pd}_2(\text{dpph})\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}3\text{H}]^+ = 1650.0$ ;  $[M-H]^+ = 1969.4$ .

## EXPERIMENTAL



	5a		M(CO) <sub>6</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol
11a	186	0.131	58.0	0.263
12a	116.4	0.082	57.6	0.164

*Tabla 21.* Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.



Sólido azul. Rendimiento: 32%.

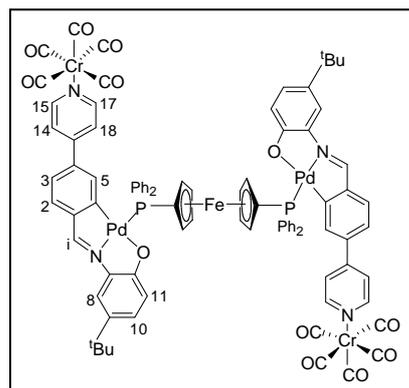
**An. elem (%)**: experimental. C 58.0, H 4.0, N 2.9; calculado para  $\text{C}_{88}\text{H}_{68}\text{Cr}_2\text{FeN}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 58.4, H 3.8, N 3.1.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.26 [d, 2H, H15/H17, <sup>3</sup>J(H14H15) = 6.6]; 7.92 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.19 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 7.8]; 7.06–7.01 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.52–6.47 (m, 3H, H11/H14/H18); 6.25 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 4.1, <sup>4</sup>J(H3H5) = 1.7]; CH<sub>ferroceno</sub> = [5.20 (a, 2H), 4.31 (a, 2H)]; 1.27 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 24.68 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1605 (d); ν(CO) = [2065 (d), 1980 (hd), 1916 (f)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M2H]<sup>+</sup> = 1809.3.



## EXPERIMENTAL

**12a** [ $\{\text{Pd}[4\text{-}[(\text{CO})_5\text{W-NC}_5\text{H}_4]\text{C}_6\text{H}_3\text{C(H)=N}\{2'\text{-}(O)\text{-}5'\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_3}\}\}_2\{\mu\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}$ ]

Sólido azul. Rendimiento: 68%.

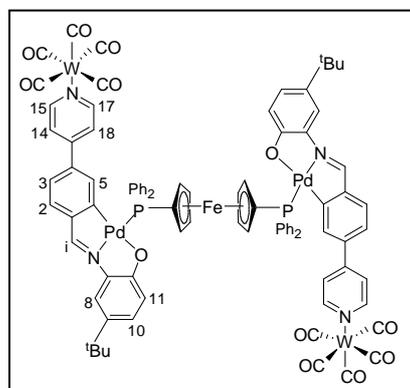
**An. elem (%)**: experimental. C 50.8, H 3.5, N 2.5; calculado para  $\text{C}_{88}\text{H}_{68}\text{W}_2\text{FeN}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 51.0, H 3.3, N 2.7.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta$  = 8.48 [d, 2H, H15/H17,  $^3J(\text{H14H15}) = 6.6$ ]; 7.92 [d, 1H, Hi,  $^4J(\text{PHi}) = 10.5$ ]; 7.21 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H2H3}) = 7.8$ ]; 7.09–7.01 (m, 3H, H3/H8/H10); 6.53–6.48 (m, 3H, H11/H14/H18); 6.28 [dd, 1H, H5,  $^4J(\text{PH5}) = 3.9$ ,  $^4J(\text{H3H5}) = 1.5$ ];  $\text{CH}_{\text{ferroceno}} = [5.22$  (a, 2H), 4.31 (a, 2H)]; 1.27 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

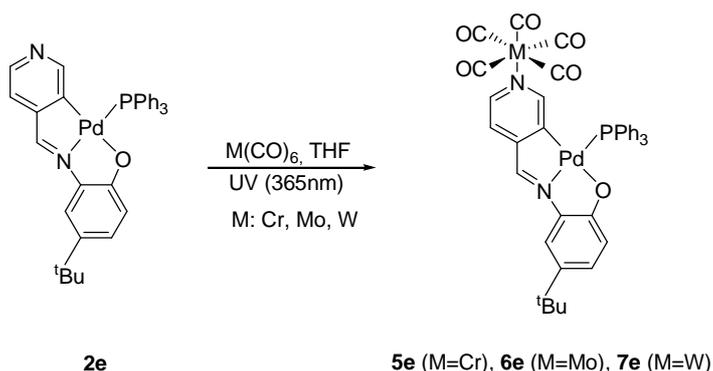
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta = 24.67$  (s).

**IR**:  $\nu(\text{C=N}) = 1607$  (d);  $\nu(\text{CO}) = [2069$  (d), 1974 (hd), 1883 (f)]  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 2070.7$ .



## EXPERIMENTAL



	<b>2e</b>		<b>M(CO)<sub>6</sub></b>	
	mg	mmol	mg	mmol
<b>5e</b>	40.3	0.065	14.5	0.066
<b>6e</b>	33.0	0.053	14.5	0.055
<b>7e</b>	95.8	0.154	55.2	0.148

**Tabla 22.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

**5e:** [Pd{4-[(CO)<sub>5</sub>Cr-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido verde. Rendimiento: 6%.

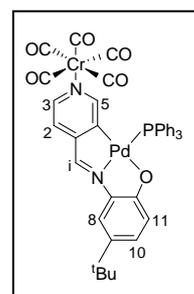
**An. elem (%)**: experimental. C 57.0, H 4.0, N 3.2; calculado para C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PPd. C 57.6, H 3.8, N 3.4.

**RMN-<sup>1</sup>H** (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 8.15 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.5]; 7.83 [d, 1H, H1, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.0]; 7.23 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 2.0]; 7.11 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 5.4, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 7.01 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.82 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.5]; 6.41 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 5.4]; 1.29 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): δ = 33.57 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1522 (hd); ν(CO) = [2061 (d), 1949 (hd), 1894 (f)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 813.0.



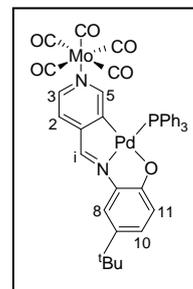
## EXPERIMENTAL

**6e:** [Pd{4-[(CO)<sub>5</sub>Mo-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido verde. Rendimiento: 12%.

**An. elem (%)**: experimental. C 54.1, H 3.9, N 3.2; calculado para C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PPd. C 54.6, H 3.6, N 3.3.

**RMN-<sup>1</sup>H (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.20 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.5]; 7.85 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.0]; 7.27 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 2.0]; 7.11 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.0, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.0]; 7.01 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.0]; 6.83 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(H2H3) = 5.5]; 6.42 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9]; 1.24 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 33.56 (s) ppm.

**IR**: ν(C=N) = 1519 (hd); ν(CO) = [2069 (d), 1981 (hd), 1902 (f)] cm<sup>-1</sup>.

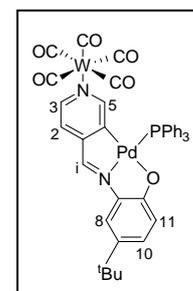
**Masas-FAB**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 858.0

**7e:** [Pd{4-[(CO)<sub>5</sub>W-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]C(H)=N[2'-(O)-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido verde. Rendimiento: 48%.

**An. elem (%)**: experimental. C 49.0, H 3.5, N 3.1; calculado para C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>WN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PPd. C 49.6, H 3.3, N 3.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.32 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.7]; 7.79 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.9]; 7.38 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 2.1]; 7.07 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.0, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 7.01 [d, 1H, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.82 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.7]; 6.41 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.0]; 1.24 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

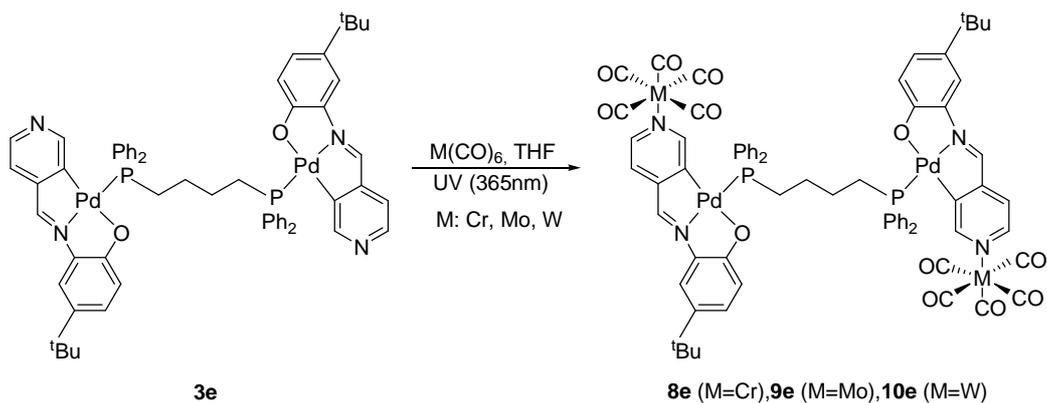


**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 33.46 (s) ppm.

**IR**: ν(C=N) = 1520 (hd); ν(CO) = [2067 (d), 1984 (hd), 1910 (f)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 945.0

## EXPERIMENTAL



	3e		M(CO) <sub>6</sub>	
	mg	mmol	mg	mmol
8e	102.8	0.089	40.1	0.182
9e	76.7	0.067	35.9	0.136
10e	57.0	0.049	35.2	0.100

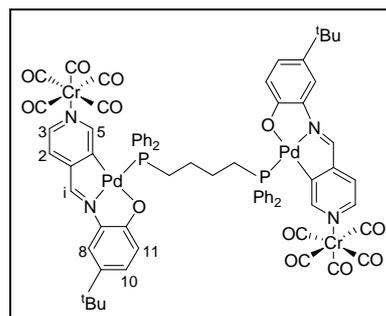
**Tabla 23.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

**8e:**  $[\{\text{Pd}[4-\{(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{NC}_5\text{H}_3\}\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})-5'-\text{tBuC}_6\text{H}_3\}]\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$

Sólido verde. Rendimiento: 11%.

**An. elem (%)**: experimental. C 54.8, H 4.1, N 3.7; calculado para  $\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 55.0, H 3.9, N 3.7.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.07 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.7]; 7.03 [dd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.0, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.4]; 6.94 [d, H8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 2.4]; 6.67 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 5.7]; 6.30 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 9.0]; 1.26 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 28.46 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1519 (hd); ν(CO) = [2063 (d), 1978 (hd), 1925 (f)] cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI**: m/z = [(L-2H)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>(dpppb){Cr(CO)<sub>5</sub>}H]<sup>+</sup> = 1336.1;

[MH]<sup>+</sup> = 1527.0.

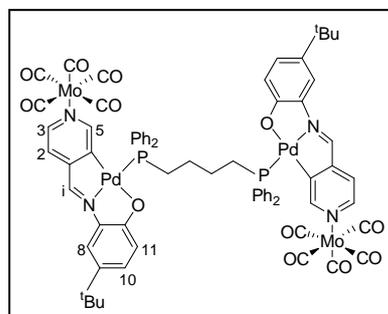
## EXPERIMENTAL

**9e:**  $[\{\text{Pd}[4-\{(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{NC}_5\text{H}_3\}\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})-5'-\text{tBuC}_6\text{H}_3\}]\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$

Sólido verde. Rendimiento: 4%.

**An. elem (%)**: experimental. C 52.4, H 4.0, N 3.6; calculado para  $\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 52.0, H 3.7, N 3.5.

**RMN- $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.12 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 5.4$ ]; 7.04 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.1$ ]; 6.95 [d, H8,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.1$ ]; 6.73 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 5.4$ ]; 6.33 [d, 1H, H11 d,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ]; 1.26 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$  = 28.59 (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1517$  (hd);  $\nu(\text{CO}) = [2069$  (d), 1982 (hd), 1902 (f)]  $\text{cm}^{-1}$ .

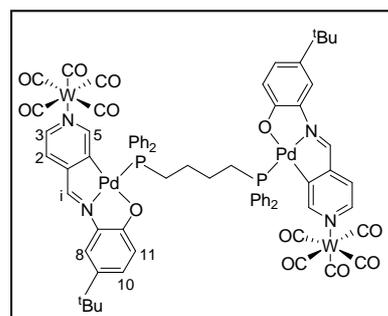
**Masas-ESI**:  $m/z = [(\text{L}-2\text{H})_2\text{Pd}_2(\text{dppb})\text{H}]^+ = 1144.2$ ;  $[(\text{L}-2\text{H})_2\text{Pd}_2(\text{dppb})\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}\text{H}]^+ = 1380.1$ ;  $[\text{MH}]^+ = 1616.0$ .

**10e:**  $[\{\text{Pd}[4-\{(\text{CO})_5\text{W}-\text{NC}_5\text{H}_3\}\text{C}(\text{H})=\text{N}\{2'-(\text{O})-5'-\text{tBuC}_6\text{H}_3\}]\}_2\{\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$

Sólido verde. Rendimiento: 19%.

**An. elem (%)**: experimental. C 46.7, H 3.5, N 3.3; calculado para  $\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{W}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2$ . C 46.9, H 3.4, N 3.1.

**RMN- $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.29 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 5.7$ ]; 7.04 [dd, 1H, H10,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.4$ ]; 6.95 [d, H8,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.4$ ]; 6.71 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 5.7$ ]; 6.31 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ]; 1.26 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

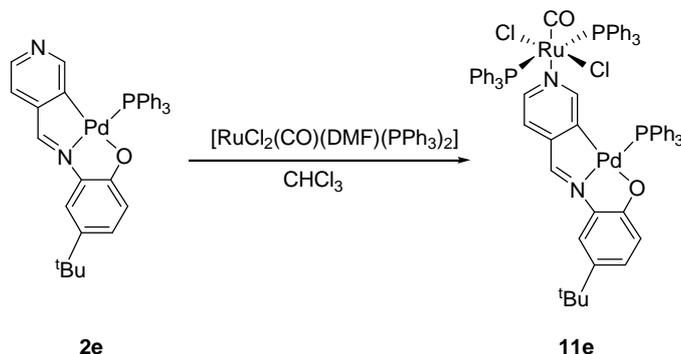


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$  = 28.41 (s).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1517$  (hd);  $\nu(\text{CO}) = [2067$  (d), 1971 (hd), 1890 (f)]  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-ESI**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1791.1$ .

## 4.3.7. Síntesis del complejo 11e



En un balón Schlenk de 50 mL se disuelven 20.2 mg (0.0325 mmoles) de **2e** en  $\text{CHCl}_3$  seco (*ca.* 15  $\text{cm}^3$ ). A la solución violeta resultante se le añade bajo atmósfera de argón 10  $\text{cm}^3$  de una solución en  $\text{CHCl}_3$  seco del complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]^2$  (26.0 mg, 0.033 mmoles). La adición realizada gota a gota y bajo agitación magnética conduce a la obtención de una solución azul oscuro. La mezcla de reacción resultante se deja agitando a temperatura ambiente durante 48 horas, transcurridos las cuales se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna de alúmina y la elución con diclorometano al 2% de metanol permite aislar el producto como una segunda banda verde. Recogida la banda, se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite verde obtenido se seca a vacío.

<sup>2</sup> El complejo precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  fue preparado siguiendo el procedimiento publicado en: B.R.James, L.D.Markham, B.C.Hui, G.L.Rempel, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1973**, 2247.

## EXPERIMENTAL

**11e:**  $[\text{Pd}\{4-[\{(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Ru}\}-\text{NC}_5\text{H}_3]\text{C}(\text{H})=\text{N}[2'-(\text{O})-5'-\text{tBuC}_6\text{H}_3]\}(\text{PPh}_3)]$

Aceite verde. Rendimiento: 23%.

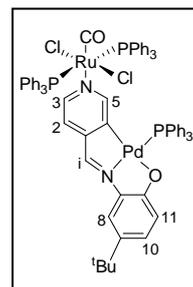
**An. elem (%)**: experimental. C 62.5, H 4.0, N 2.6; calculado para  $\text{C}_{71}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{RuPd}$ . C 63.7, H 4.6, N 2.1.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 8.09$  [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 6.1$ ]; 6.95 [d, 1H, H8,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 2.1$ ]; 6.31 [d, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 9.0$ ]; 5.47 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 6.1$ ]; 1.26 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)**:  $\delta = 31.31$  (s); 22.49 (s).

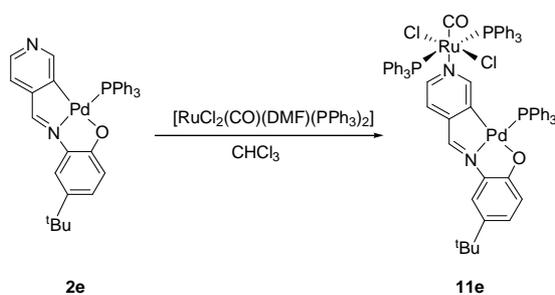
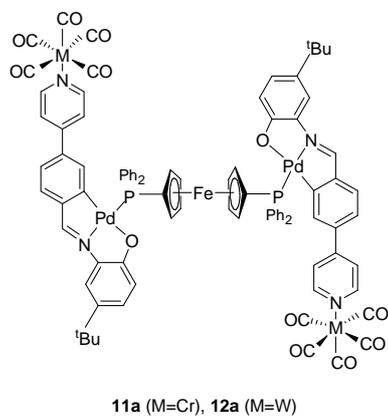
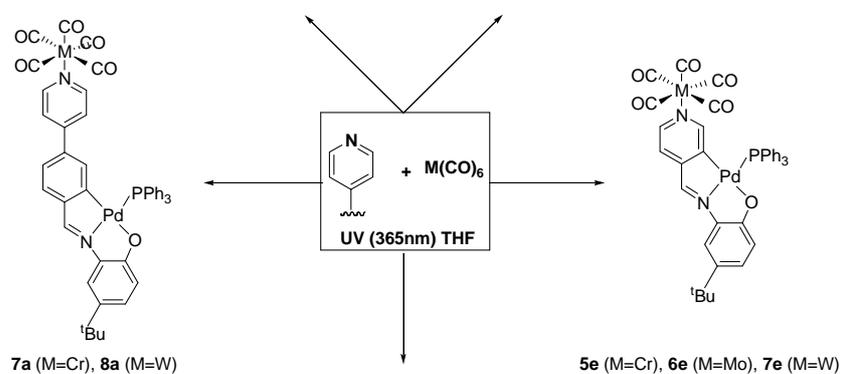
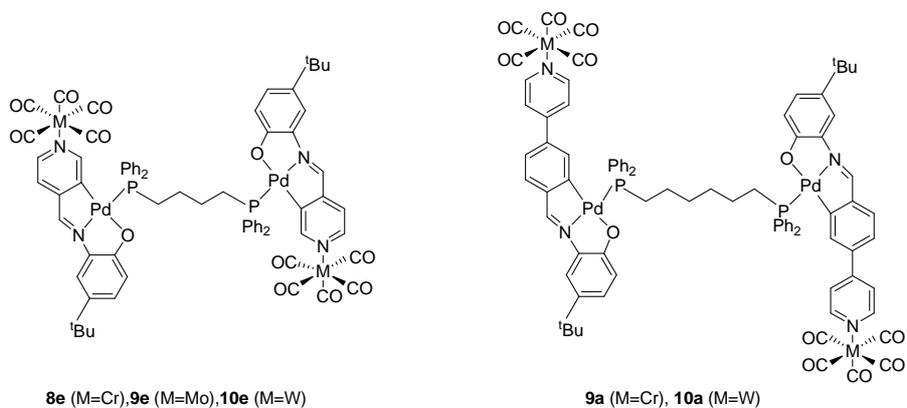
**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1587$  (f);  $\nu(\text{CO}) = 1943$  (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-ESI**:  $m/z = [\text{M}]^+ = 1310.2$ .

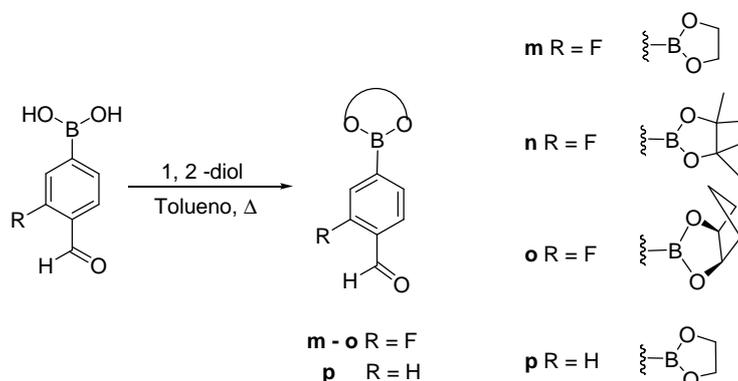


# EXPERIMENTAL

## ESQUEMA VII



4.3.8. Síntesis de los ligandos m-p



En un balón de 50 mL se mezclan las cantidades especificadas de aldehído y el 1,2-diol correspondiente en tolueno (*ca.* 25 cm<sup>3</sup>). La suspensión resultante se refluje con agitación magnética durante ocho horas. Finalizado el reflujo, se deja enfriar y se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se seca a vacío.

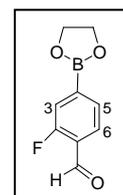
	Aldehído		1,2-diol	
	g	mmol	g	mmol
<b>m</b>	0.304	1.811	0.112	1.807
<b>n</b>	0.305	1.817	0.216	1.827
<b>o</b>	0.204	1.216	0.124	1.216
<b>p</b>	0.462	3.080	0.190	3.069

Tabla 24. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

**m:** 2-F-4-[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=O

Sólido amarillo claro. Rendimiento: 81%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, *J* Hz): δ = 10.40 (s, 1H, CHO); 7.88 [t, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) = 7.6, <sup>3</sup>*J*(H<sub>6</sub>F) = 6.9]; 7.67 [d, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) = 7.6]; 7.58 [d, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>3</sub>F) = 10.8]; 4.42 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).



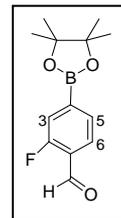
**IR:** ν(C=N) = 1622 (hd) cm<sup>-1</sup>; ν(HCO) = 1687 (f) cm<sup>-1</sup>.

## EXPERIMENTAL

### n: 2-F-4-[(O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=O

Sólido amarillo claro. Rendimiento: 82%

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 10.41 (s, 1H, CHO); 7.85 [t, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5, <sup>4</sup>J(H6F) = 6.9]; 7.68 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5]; 7.58 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.8]; 1.37 (s, 12H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O).

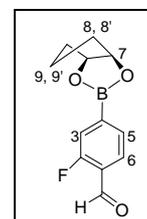


**IR:** ν(C=N) = 1626 (hd) cm<sup>-1</sup>; ν(HCO) = 1697 (f) cm<sup>-1</sup>.

### o: 2-F-4-[(OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=O

Sólido amarillo claro. Rendimiento: 73%

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 10.39 (s, 1H, CHO); 7.84 [t, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5, <sup>4</sup>J(H6F) = 6.9]; 7.65 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5]; 7.56 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.8]; 5.03 (m, 2H, H7, H11); 2.03 (m, 2H, H8/H10); 1.65 (m, 4H, H8'/H10'/H9/H9').

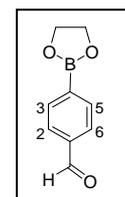


**IR:** ν(C=N) = 1620 (hm) cm<sup>-1</sup>; ν(HCO) = 1695 (f) cm<sup>-1</sup>.

### p: 4-[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=O

Sólido amarillo claro. Rendimiento: 43%.

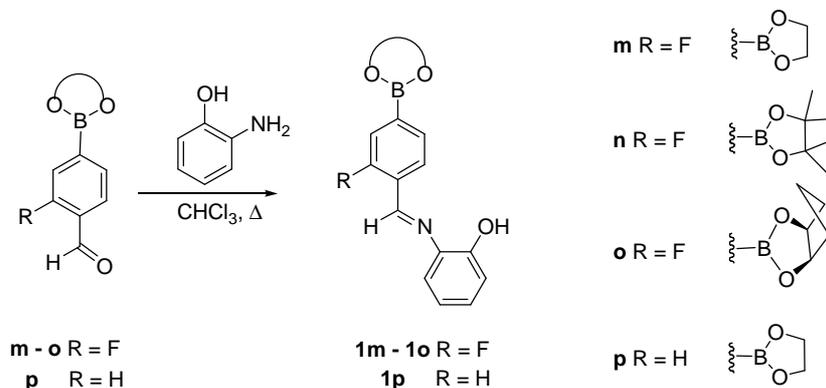
**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 10.05 (s, 1H, CHO); 7.98 [d, 2H, H2, H6 ó H3, H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.1]; 7.87 [d, 2H, H2, H6 ó H3, H5, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.1y]; 4.41 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).



**IR:** ν(C=N) = 1679 (hm) cm<sup>-1</sup>; ν(HCO) = 1698 (f) cm<sup>-1</sup>.

4.3.9. Síntesis de los ligandos tridentados [C,N,O] 1m-1p y de sus complejos derivados

SINTESIS DE LOS LIGANDOS 1m-1p



En un balón de 100 mL se mezclan las cantidades correspondientes de aldehído y de amina en cloroformo (*ca.* 50 cm<sup>3</sup>). La solución resultante se refluye con agitación magnética durante 9 horas en un aparato Dean–Stark modificado para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la formación del ligando. Finalizado el reflujo, se deja enfriar y se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se deja secar a vacío.

	Aldehído		Amina	
	g	mmol	g	mmol
<b>1m</b>	0.188	0.968	0.106	0.968
<b>1n</b>	0.312	1.251	0.137	1.254
<b>1o</b>	0.201	0.859	0.095	0.868
<b>1p</b>	0.154	0.878	0.096	0.878

**Tabla 25.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

## EXPERIMENTAL

### 1m: 2-F-4-[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido naranja. Rendimiento: 90%.

**An. elem (%):** experimental. C 63.3, H 4.3, N 5.2; calculado para C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>FB. C 63.2, H 4.6, N 4.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.03 (s, 1H, Hi);

8.17 [t, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5, <sup>4</sup>J(H6F) = 7.2]; 7.68 [d, 1H,

H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5]; 7.58 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.8]; 7.36

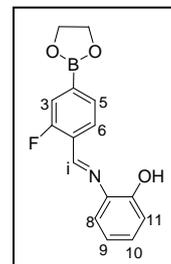
[dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.0, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.24 [td, 1H,

H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.0, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.04

[dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.0, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.4]; 6.93 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) =

<sup>3</sup>J(H9H10) = 8.0, <sup>3</sup>J(H9H11) = 1.4]; 4.43 (s, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-).

**IR:** ν(C=N) = 1620 (m) cm<sup>-1</sup>.



### 1n: 2-F-4-[(O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido amarillo. Rendimiento: 74%.

**An. elem (%):** experimental. C 66.7, H 6.4, N 3.9; calculado para C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>FB. C 66.9, H 6.2, N 4.1.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.02 (s, 1H,

Hi); 8.13 [t, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5, <sup>4</sup>J(H6F) = 7.2]; 7.66 [d,

1H, H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5]; 7.57 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.8];

7.34 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 7.25 [td,

1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 7.03

[dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2]; 6.90 [td,

1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.8, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2]; 1.37 (s, 12H,

O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O).

**RMN-<sup>13</sup>C (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 163.92 (s, C2); 160.54 (s, C4);

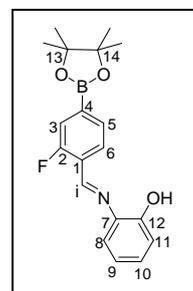
152.47 (s, C12), 149.79 [d, Ci, <sup>3</sup>J(CiF) = 5.1]; 135.17 (s, C7); 130.26 [d, C5,

<sup>4</sup>J(C5,F) = 3.5]; 129.37 (s, C10); 126.62 [d, C6, <sup>3</sup>J(C6F) = 1.7]; 125.61 [d, C1,

<sup>2</sup>J(C1F) = 9.0]; 121.64 [d, C3, <sup>2</sup>J(C3,F) = 19.4]; 119.99 (s, C9); 115.77 (s, C8);

115.00 (s, C11); 84.23 (s, C13/C14), 24.70 (s, 4CH<sub>3</sub>).

**IR:** ν(C=N) = 1621 (hm) cm<sup>-1</sup>.



## EXPERIMENTAL

### 1o: 2-F-4-[(OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido naranja. Rendimiento: 82%.

**An. elem (%):** experimental. C 66.7, H 5.0, N 4.4; calculado para C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>FB. C 66.5, H 5.2, N 4.3.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 9.03 (s, 1H, Hi);

8.15 [t, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5, <sup>4</sup>J(H6F) = 7.2]; 7.65 [d, 1H, H5,

<sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5]; 7.56 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.8]; 7.35 [dd, 1H,

H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 7.23 [td, 1H, H10,

<sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 7.04 [dd, 1H,

H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2]; 6.93 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) =

<sup>3</sup>J(H9H10) = 8.1, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2]; 5.04 (m, 2H, H13/H17); 2.03 (m, 2H,

H14/H16); 1.69 (m, 4H, H14'/H16'/H15/H15').

**RMN-<sup>13</sup>C (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 164.10 (s, C2); 160.72 (s, C4);

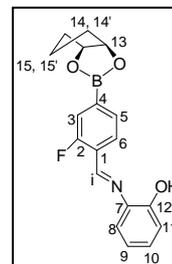
152.67 (s, C12), 149.90 [d, Ci, <sup>3</sup>J(CiF) = 5.1]; 135.32 (s, C7); 130.57 [d, C5,

<sup>4</sup>J(C5F) = 3.5]; 129.62 (s, C10); 126.91 [d, C6, <sup>3</sup>J(C6F) = 1.7]; 126.91 [d, C1,

<sup>2</sup>J(C1F) = 9.0]; 121.93 [d, C3, <sup>2</sup>J(C3F) = 19.5]; 120.21 (s, C9); 115.98 (s, C8);

115.21 (s, C11); 83.22 (s, C13/C17); 34.66 (s, C14/C16); 21.59 (s, C15).

**IR:** ν(C=N) = 1622 (m) cm<sup>-1</sup>.



### 1p: 4-[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N[2'-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

Sólido naranja. Rendimiento: 82%.

**An. elem (%):** experimental. C 67.3, H 5.4, N 5.0; calculado para C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>B. C 67.5, H 5.2, N 5.2.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 8.72 (s, 1H, Hi);

7.94 (s, 4H, H2/H3/H5/H6); 7.33 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1,

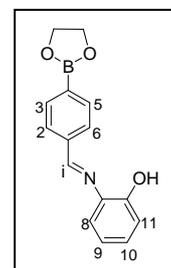
<sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.22 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) =

8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.4]; 7.04 [dd, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1,

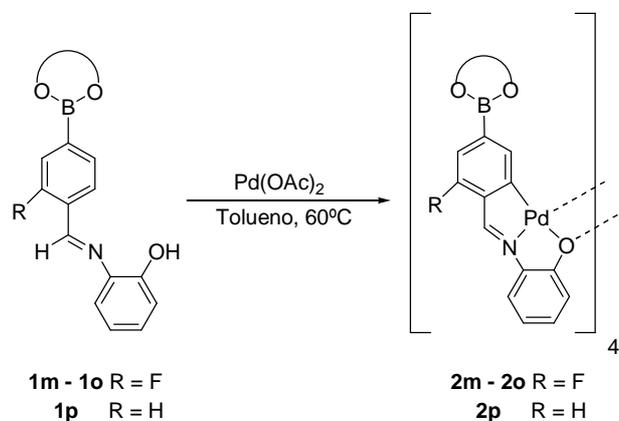
<sup>4</sup>J(H9H11) = 1.4]; 6.92 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>4</sup>J(H9H10) = 8.1,

<sup>3</sup>J(H9H11) = 1.4]; 4.43 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

**IR:** ν(C=N) = 1622 (m) cm<sup>-1</sup>.



SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS TRIDENTADOS [C,N,O] 1m-1p



En un tubo Schlenk de 50 mL se mezclan las cantidades correspondientes de ligando y de acetato de paladio anhidro (*ca.* 20 cm<sup>3</sup>). A la suspensión resultante se le hace burbujear una corriente de argón durante diez minutos, se sella el tubo y se calienta a 60°C durante 24 horas bajo agitación magnética. Finalizada la reacción, se deja enfriar y el sólido rojo formado se aísla por filtración y se deja secar a vacío.

La formación del tetrámero **2o** transcurrió sin la formación de precipitado en el medio de reacción. Eliminado el disolvente a presión reducida se purificó el residuo por recristalización en diclorometano/n-hexano. Se filtra a succión y se seca a vacío.

	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>2m</b>	0.167	0.586	0.132	0.589
<b>2n</b>	0.272	0.797	0.179	0.798
<b>2o</b>	0.219	0.675	0.152	0.677
<b>2p</b>	0.144	0.538	0.122	0.543

**Tabla 26.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

## EXPERIMENTAL

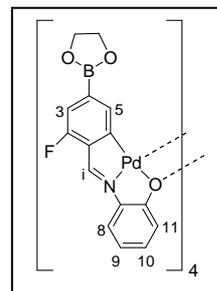
El complejo **2o** también fue obtenido por el siguiente método: a una solución de **2m** (0.102 g, 0.066 mmoles) en cloroformo seco (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) se añade *cis*-ciclopentanodiol en relación molar tetrámero:diol 1:4 (0.027 g, 0.263 mmoles). A continuación se burbujea la solución roja con corriente de argón durante cinco minutos. Un seguimiento de la reacción por TLC pone de manifiesto la transesterificación a los diez minutos quedando producto de partida sin reaccionar. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna de sílica gel. El producto eluye como una primera banda con una mezcla acetato de etilo:hexano 1:1. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido rojo se seca a vacío. Rendimiento: 37%.



Sólido rojo. Rendimiento: 69%.

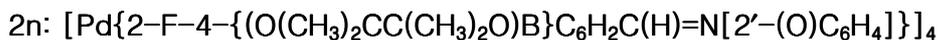
**An. elem (%)**: experimental. C 46.4, H 2.8, N 3.5; calculado para C<sub>60</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>F<sub>4</sub>B<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>. C 46.3, H 2.8, N 3.6.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 7.57 (s, 1H, Hi); 7.46 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1]; 6.92 (m, 2H, H3/H10); 6.56 (s, 1H, H5); 6.49 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.2]; 6.24 [td, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.1, <sup>4</sup>J(H9H11) = 1.2]; 4.30 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).



**IR**: ν(C=N) = 1590 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [{(L-2H)Pd}<sub>2</sub>2H]<sup>+</sup> = 779.9; [{(L-2H)Pd}<sub>3</sub>H]<sup>+</sup> = 1167.9; [M]<sup>+</sup> = 1557.0.

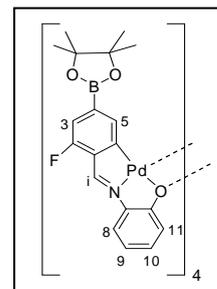


Sólido rojo. Rendimiento: 79%.

**An. elem (%)**: experimental. C 51.3, H 4.4, N 3.2; calculado para C<sub>76</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>F<sub>4</sub>B<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>. C 51.2, H 4.3, N 3.1.

**IR**: ν(C=N) = 1573 (hm) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 1782.0.



El complejo **8k** no pudo ser caracterizado por **RMN** por su baja solubilidad.

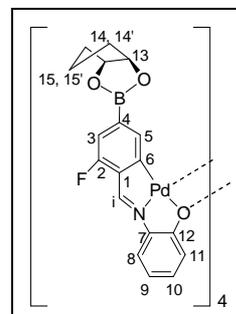
## EXPERIMENTAL



Sólido rojo. Rendimiento: 62%.

**An. elem (%)**: experimental. C 50.4, H 3.6, N 3.4; calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{F}_4\text{B}_4\text{Pd}_4$ . C 50.3, H 3.5, N 3.3.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 7.61$  (s, 1H, Hi); 7.44 [d, 1H, H11,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.1$ ]; 6.91 (m, 2H, H3/H10); 6.51 (s, 1H, H5); 6.48 [dd, 1H, H8,  $^3J(\text{H}8\text{H}9) = 8.1$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 1.2$ ]; 6.21 [td, 1H, H9,  $^3J(\text{H}8\text{H}9) = ^3J(\text{H}9\text{H}10) = 8.1$ ,  $^4J(\text{H}9\text{H}11) = 1.2$ ]; 4.92 (m, 2H, H13/H17); 1.99 (m, 2H, H14/H16); 1.67 (m, 4H, H14'/H16'/H15/H15').



**RMN- $^{13}\text{C}$  (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 168.35$  (s, C12); 159.73 (s, C2); 157.66 (s, C4), 155.31 (s, C7); 152.62 (s, Ci); 139.43 [d, C1,  $^2J(\text{C}1\text{F}) = 6.5$ ]; 135.93 (s, C6); 133.9 (s, C5); 131.40 (s, C10); 124.41 (s, C9); 117.03 (s, C8); 115.90 [d, C3,  $^2J(\text{C}3\text{F}) = 17.5$ ]; 115.19 (s, C11); 82.82 (s, C13/C17); 34.65 (s, C14/C16); 21.69 (s, C15).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1592$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

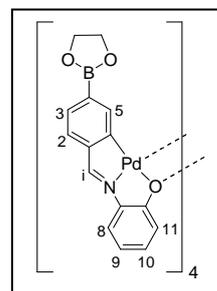
**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{M}]^+ = 1717.9$ .



Sólido rojo. Rendimiento: 63%.

**An. elem (%)**: experimental. C 48.6, H 3.4, N 3.7; calculado para  $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{B}_4\text{Pd}_4$ . C 48.5, H 3.3, N 3.8.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta = 7.49$  [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H}10\text{H}11) = 8.4$ ]; 7.25 [d, 1H, H2,  $^3J(\text{H}2\text{H}3) = 8.4$ ]; 7.12 (s, 1H, Hi); 6.96–6.87 (m, 2H, H10/H11); 6.80 (s, 1H, H5); 6.38 [dd, 1H, H8,  $^3J(\text{H}8\text{H}9) = 8.1$ ,  $^4J(\text{H}8\text{H}10) = 1.2$ ]; 6.21 [t, 1H, H9,  $^3J(\text{H}8\text{H}9) = ^3J(\text{H}9\text{H}10) = 8.1$ ]; 4.29 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).



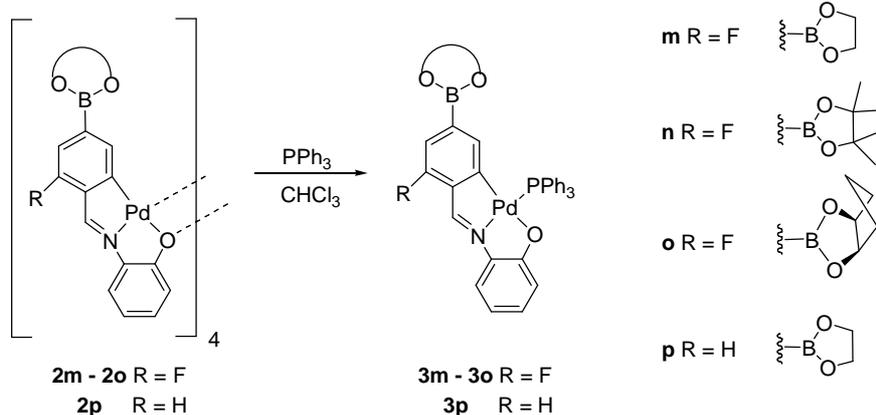
**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1590$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH}]^+ = 1485.7$ .

## EXPERIMENTAL

A continuación se describen dos de los métodos empleados para obtener la siguiente familia de compuestos.

a) Método 1:

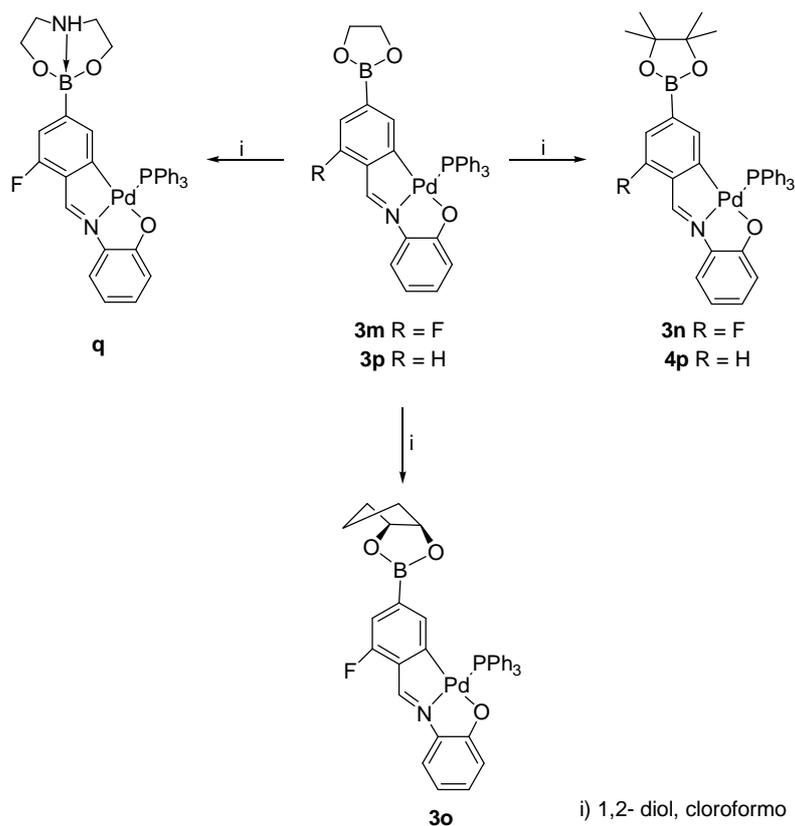


A una disolución del complejo ciclometalado en cloroformo seco (ca. 15 cm<sup>3</sup>) se añade trifenilfosfina en relación molar compuesto ciclometalado:fosfina 1:4. La solución violeta resultante se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 24 horas, transcurridas las cuales se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo violeta se purifica por recristalización en diclorometano/n-hexano y el sólido formado se separa por filtración a vacío resultando ser el producto de reacción excepto en el caso del complejo **3n**, el cual estaba presente en las aguas madres.

	Tetrámero		PPh <sub>3</sub>	
	g	mmol	g	mmol
<b>3m</b>	0.147	0.095	0.099	0.379
<b>3n</b>	0.254	0.143	0.150	0.574
<b>3o</b>	0.136	0.079	0.083	0.318
<b>3p</b>	0.105	0.071	0.074	0.282

*Tabla 27.* Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

b) Método 2:



En un balón Schlenk de 25 mL se disuelve **3m** ó **3p** en 15 cm<sup>3</sup> de cloroformo anhidro. A la solución violeta resultante se le añade el 1,2-diol correspondiente en exceso (entre 5–32%). Se burbujea la solución con argón durante cinco minutos y se agita a temperatura ambiente. Un seguimiento de cada una de las reacciones por TLC pone en evidencia la transesterificación a los diez minutos. El disolvente se elimina a presión reducida y en el caso de los complejos **3o** y **q**, el residuo resultante se purifica por recristalización en diclorometano/n-hexano. El sólido violeta obtenido se filtra a succión y se seca a vacío.

La transesterificación hacia los complejos **3n** y **4p** no fue total, quedando producto de partida (**3m** ó **3p**) sin reaccionar de forma que se procedió a purificar el residuo por cromatografía en columna empaquetada ésta con sílica gel. Una elución con una mezcla acetato de etilo:hexano 1:1 permitió aislar sendos productos. Del eluato obtenido se elimina el disolvente a presión reducida y se recristaliza el residuo en diclorometano/n-hexano. Precipita un sólido violeta que se filtra a succión y se seca a vacío.

## EXPERIMENTAL

	3m/3p		1,2-diol	
	g	mmol	g	mmol
<b>3n</b>	0.115	0.176	0.022	0.185
<b>3o</b>	0.131	0.201	0.030	0.294
<b>4p</b>	0.115	0.182	0.021	0.182
<b>q</b>	0.082	0.126	0.018	0.176

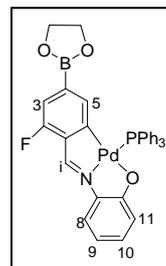
*Tabla 28.* Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.

**3m:** [Pd{2-F-4-((OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)B)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido violeta. Rendimiento: 56%.

**An. elem (%)**: experimental. C 60.6, H 4.2, N 3.4; calculado para C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub>FPBPd. C 60.6, H 4.3, N 2.1.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.20 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.9]; 7.12 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.96 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.88 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.2]; 6.53 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8]; 6.36 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.8]; 6.30 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.6]; 4.11 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 34.01 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1575 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB (N-POE)**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 651.1.

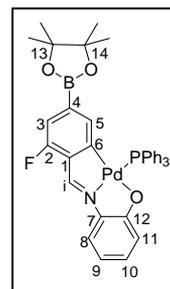
## EXPERIMENTAL

**3n:** [Pd{2-F-4-[(O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)

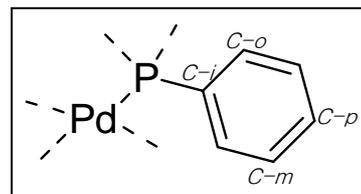
Sólido violeta. Rendimiento: (método 1. 29%; método 2. 55%).

**An. elem (%)**: experimental. C 62.6, H 4.7, N 1.8; calculado para C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>3</sub>FPBPd. C 62.8, H 4.8, N 1.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.18 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.9]; 7.11 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.95 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.88 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.5]; 6.55 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 7.8]; 6.37 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.8]; 6.31 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 3.6]; 1.13 (s, 12H, O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O).



**RMN-<sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 174.24 (s, C12); 160.15 (s, C2); 158.08 (s, C4); 156.45 (s, C7); 150.74 (sa, Ci); 143.82 (s, C1); 139.08 [dd, <sup>3</sup>J(C5P) = 7.3, <sup>4</sup>J(C5F) = 2.4]; 135.59 (s, C6); 134.97 [d, C-*o*, <sup>2</sup>J(C-*o*,P) = 12.6]; 132.28 (s, C10); 130.85 [d, C-*p*, <sup>4</sup>J(C-*p*,P) = 2.4]; 129.45 [d, C-*i*, <sup>1</sup>J(C-*i*,P) = 48.3]; 128.56 [d, C-*m*, <sup>3</sup>J(C-*m*,P) = 10.8]; 122.14 (s, C9); 117.22 [d, C3, <sup>2</sup>J(C3F) = 18.2]; 116.22 (s, C8); 114.15 (s, C11); 83.61 (s, C13/C14), 24.76 (s, 4CH<sub>3</sub>).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 37.77 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1573 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 707.1.

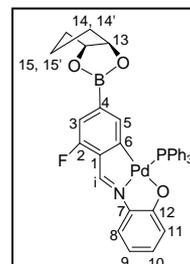
## EXPERIMENTAL

**3o:** [Pd{2-F-4-[(OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)B]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

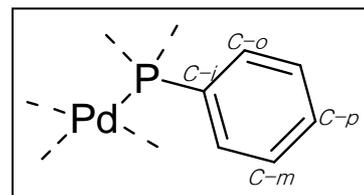
Sólido violeta. Rendimiento: (método 1. 48%; método 2. 50%).

**An. elem (%)**: experimental. C 62.6, H 4.3, N 1.9; calculado para C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>FPBPd. C 62.5, H 4.4, N 2.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 8.19 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.11 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.95 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.86 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.5]; 6.53 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1]; 6.37 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.1]; 6.28 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PHi) = 3.6]; 4.74 (m, 2H, H13/H17); 1.86 (m, 6H, H14/H16/H14'/H16'/H15/H15').



**RMN-<sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 174.28 [d, C12, <sup>3</sup>J(C12P) = 2.8]; 160.11 (s, C2); 158.04 (s, C4), 156.64 (s, C7); 150.69 (sa, Ci); 143.94 (s, C1); 139.20 [dd, C5, <sup>3</sup>J(C5P) = 7.3, <sup>4</sup>J(C5F) = 2.5]; 135.59 (s, C6); 135.00 [d, C-o, <sup>2</sup>J(C-o,P) = 12.7]; 132.33 (s, C10); 130.86 [d, C-p, <sup>4</sup>J(C-p,P) = 2.4]; 129.95 [d, C-i, <sup>1</sup>J(C-i,P) = 48.5]; 128.56 [d, C-m, <sup>3</sup>J(C-m,P) = 10.8]; 122.15 (s, C9); 117.37 [d, C3, <sup>2</sup>J(C3F) = 18.2]; 116.22 (s, C8); 114.18 (s, C11); 82.56 (s, C13/C17); 34.56 (s, C14/C16); 21.35 (s, C15).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 34.02 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1573 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 691.1.

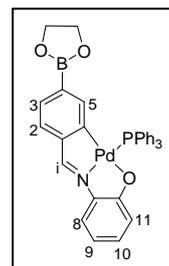
## EXPERIMENTAL

### 3p: [Pd{4-[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido granate. Rendimiento: 86%.

**An. elem (%)**: experimental. C 62.6, H 4.4, N 2.1; calculado para C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>PBPd. C 62.5, H 4.3, N 2.2.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 7.93 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.9]; 7.24 [d, 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.4]; 7.10 (m, 2H, H3/H8); 6.95 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.57–6.52 (m, 2H, H5/H11); 6.35 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.1]; 4.11 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 34.38 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1581(m) cm<sup>-1</sup>.

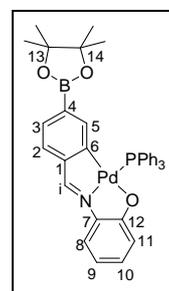
**Masas-FAB**: m/z = [M]<sup>+</sup> = 633.1.

### 4p: [Pd{4-[(O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

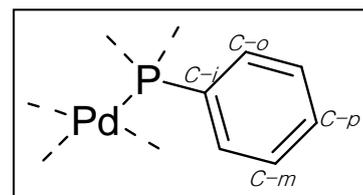
Sólido violeta. Rendimiento: 42%.

**An. elem (%)**: experimental. C 64.3, H 5.2, N 1.9; calculado para C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>PBPd. C 64.4, H 5.1, N 2.0.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 7.90 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 9.9]; 7.23 [d; 1H, H2, <sup>3</sup>J(H2H3) = 8.4]; 7.09–7.06 (m, 2H, H3/H8); 6.94 [ddd, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.1, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.4, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.57 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(PH5) = 3.9]; 6.54 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.4]; 6.34 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.1]; 1.13 (s, 12H, O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O).



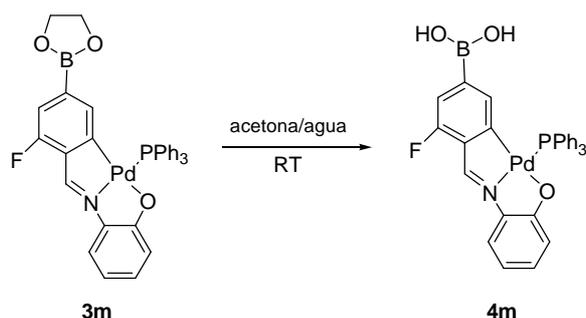
**RMN-<sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 173.65 [d, C12, <sup>3</sup>J(C12P) = 3.3]; 157.21 (s, C4); 156.25 (s, C2); 154.50 [d, C7, <sup>3</sup>J(C7P) = 7.5]; 143.46 [d, Ci, <sup>3</sup>J(CiP) = 7.4]; 135.33 (s, C6); 134.91 [d, C-o, <sup>2</sup>J(C-o,P) = 12.7]; 131.96 (s, C5); 130.92 (s, C10); 130.67 [d, C-p, <sup>4</sup>J(C-p,P) = 2.3]; 130.19 [d, C-i, <sup>1</sup>J(C-i,P) = 47.9]; 128.44 [d, C-m, <sup>3</sup>J(C-m,P) = 10.8]; 126.75 (s, C3); 122.04 (s, C9); 115.87 (s, C8); 113.77 (s, C11); 83.27 (s, C13/C14), 24.69 (s, 4CH<sub>3</sub>).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 34.20 (s).



## EXPERIMENTAL



Se disuelven (0.179 g, 0.275 mmoles) de **3m** en acetona (*ca.* 15 cm<sup>3</sup>). A la solución violeta resultante se le añade bajo agitación magnética agua destilada hasta la aparición de un precipitado rojo. Transcurridas 48 horas de agitación a temperatura ambiente se filtra el sólido y se seca a vacío.

**4m:** [Pd{[2-F-4-((HO)<sub>2</sub>B]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

Sólido rojo. Rendimiento: 84%.

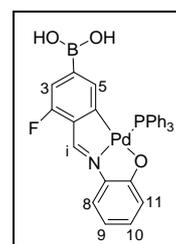
**An. elem (%)**: experimental. C 59.4, H 3.7, N 2.3; calculado para C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>PFBPd. C 59.5, H 3.9, N 2.2.

**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J/Hz): δ = 8.51 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.5]; 7.41 [dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.95 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 11.1]; 6.86 [td, 1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.38 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PHi) = 3.9]; 6.26 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.1]; 6.20 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1].

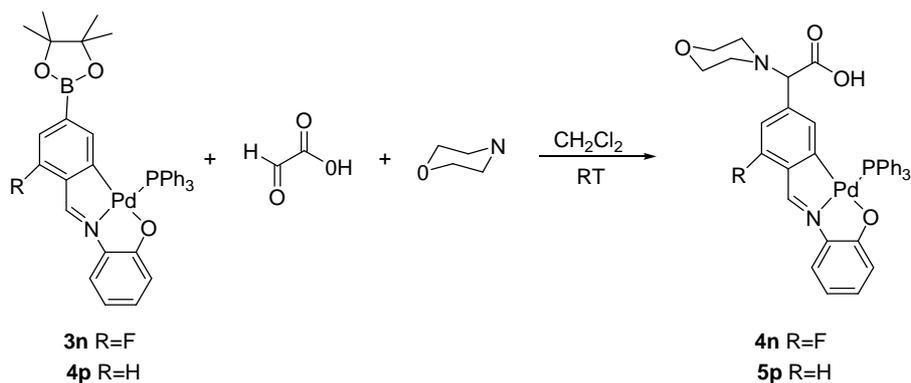
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): δ = 34.69 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1574 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI**: m/z = [MH]<sup>+</sup> = 626.07.



## EXPERIMENTAL



A una suspensión de ácido glioxílico en diclorometano seco (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) se le añade en proporción estequiométrica la morfolina y el complejo ciclometalado correspondiente. A continuación se burbujea sobre la solución violeta resultante una corriente de argón durante 10 minutos y se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante siete días. Se elimina el disolvente a presión reducida y se purifica el producto por recristalización en diclorometano/*n*-hexano. Precipita un sólido rosa que se filtra y se seca a vacío.

	COMPLEJO CICLOMETALADO		ÁCIDO GLIOXÍLICO		MORFOLINA	
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
<b>4n</b>	30.5	0.043	4.0	0.043	3.7	0.042
<b>5p</b>	18.9	0.027	2.5	0.027	2.4	0.027

**Tabla 29.** Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis.



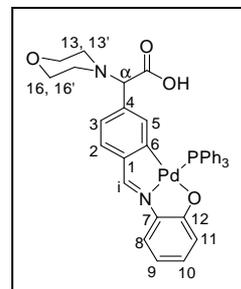
## EXPERIMENTAL

**5p:** [Pd{4-[{O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N}C(H)(CO<sub>2</sub>H)]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(PPh<sub>3</sub>)]

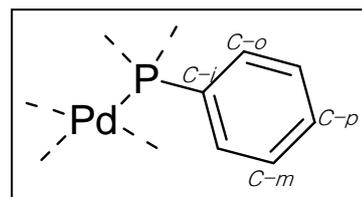
Sólido rosa. Rendimiento: 37%.

**An. elem (%):** experimental. C 62.8, H 4.6, N 3.8; calculado para C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PPd.  
C 62.9, H 4.7, N 3.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 7.93 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.10 (m, 2H, H2, H8)]; 6.99–6.92 (m, 2H, H3/H10); 6.52 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.4]; 6.37 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 7.4]; 6.03 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 2.7]; 3.83 (sa, 4H, H14/H14'/H16,/H16'); 3.35 (s, 1H, H<sub>α</sub>); 2.23 (s, 4H, H13/H13'/H17/H17').



**RMN-<sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz):** δ = 172.05 (s, C12); 156.5–153.6 (C2/C4/C7/Ci); 139.63 [d, C5, <sup>3</sup>J(C5P) = 3.5 Hz]; 137.5 (s, C1); 135.20 (s, C6); 134.97 [d, C-*o*, <sup>2</sup>J(C-*o*,P) = 12.8]; 132.14 (s, C10); 131.11 (s, C-*p*); 129.87 [d, C-*i*, <sup>1</sup>J(C-*i*,P) = 48.2]; 128.65 [d, C-*m*, <sup>3</sup>J(C-*m*,P) = 10.7]; 121.97 (s, C3); 118.64 (s, C9); 116.18 (s, C8); 114.39 (s, C11); 75.32 (s, C<sub>α</sub>); 64.68 (s, C14/C16), 51.03 (s, C13/C17).

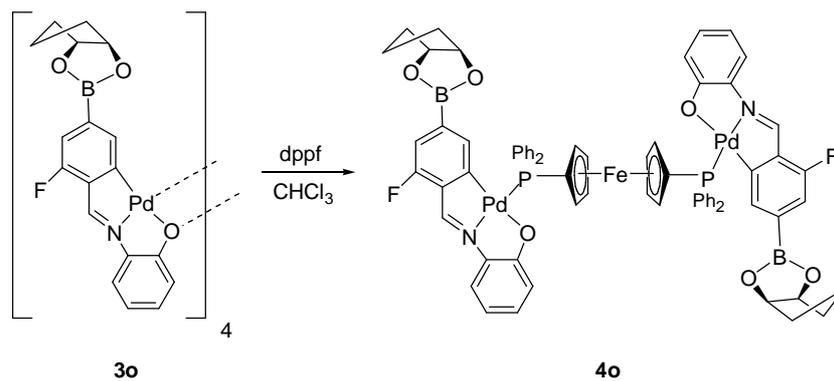


**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm):** δ = 34.88 (s).

**IR:** ν(CO<sub>2</sub>H) = 1731 (d), ν(C=N) = 1581 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-ESI:** m/z = [MH]<sup>+</sup> = 707.1.

## EXPERIMENTAL



En un matraz erlenmeyer de 25 mL se disuelve 0.028 g (0.016 mmoles) de **3o** en 10 cm<sup>3</sup> de cloroformo seco. A la solución roja resultante se le añade la difosfina dppf (0.018 g, 0.033 mmoles) en relación molar tetrámero:dppf 1:2. Se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 24 horas, transcurridas las cuales la solución inicialmente roja pasa a ser violeta. Se elimina el disolvente a presión reducida y se recristaliza el residuo en cloroformo/n-hexano. Precipita un sólido violeta que se filtra y se seca a vacío.

## EXPERIMENTAL

**4o:** [Pd{2-F-4-[(OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)B]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(H)=N[2'-(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}]{μ-Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}

Sólido violeta. Rendimiento: 71%.

**An. elem (%)**: experimental. C 59.6, H 4.3, N 2.0; calculado para C<sub>70</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>. C 59.5, H 4.1, N 1.9.

**RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ =

8.14 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 10.2]; 7.12 [dd, 1H,

H8, <sup>3</sup>J(H8H9) = 8.1, <sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.98 [td,

1H, H10, <sup>3</sup>J(H9H10) = <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1,

<sup>4</sup>J(H8H10) = 1.5]; 6.86 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) =

10.2]; 6.58 [d, 1H, H11, <sup>3</sup>J(H10H11) = 8.1];

6.37 [t, 1H, H9, <sup>3</sup>J(H8H9) = <sup>3</sup>J(H9H10) = 8.1]; 6.21 [d, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PHi) = 3.9];

CH<sub>ferroceno</sub> = [5.19 (a, 2H), 4.28 (a, 2H)]; 4.73 (m, 2H, H13/H17).

**RMN-<sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz)**: δ = 174.52 [d, C12, <sup>3</sup>J(C12P) = 3.0];

160.15 (s, C2); 159.20 (s, C4), 156.95 (s, C7); 150.56 [d, Ci, <sup>3</sup>J(CiP) = 4.6];

143.82 (s, C1); 139.23 [d, C5, <sup>3</sup>J(C5P) = 7.3]; 135.13 (s, C6); 134.20 [d, C-*o*,

<sup>2</sup>J(C-*o*,P) = 12.3]; 132.28 (s, C10); 131.22 [d, C-*i*, <sup>1</sup>J(C-*i*,P) = 49.3]; 130.52 [d,

C-*p*, <sup>4</sup>J(C-*p*,P) = 2.1]; 128.23 [d, C-*m*, <sup>3</sup>J(C-*m*,P) =

10.7]; 122.00 (s, C9); 117.25 [d, C3, <sup>2</sup>J(C3F) =

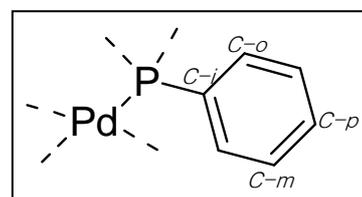
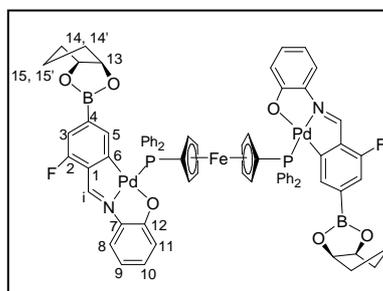
18.1]; 116.17 (s, C8); 113.84 (s, C11); 82.58 (s,

C13/C17); 34.53 (s, C14/C16); 21.51 (s, C15).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)**: δ = 24.31 (s).

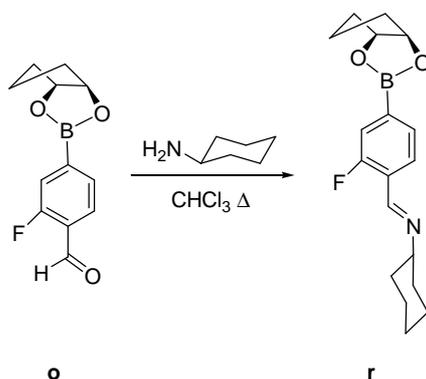
**IR**: ν(C=N) = 1575 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Masas-FAB**: m/z = [M2H]<sup>+</sup> = 1414.0.



4.3.10. Síntesis del ligando bidentado [C,N] r y de sus complejos derivados

SÍNTESIS DEL LIGANDO r



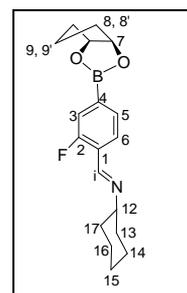
En un balón de 100 mL se disuelve o (0.296 g, 1.265 mmoles) y la amina ciclohexilamina (0.126 g, 1.271 mmoles) en 30 cm<sup>3</sup> de cloroformo. La solución incolora resultante se refluxa en un Dean Stark modificado durante 10 horas. El disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose r como un sólido blanco.

r: 2-F-4-[(OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)B]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N[C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]

Sólido blanco. Rendimiento: 85%.

An. elem (%): experimental. C 68.8, H 7.1, N 4.6; calculado para C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>FB. C 68.6, H 7.3, N 4.5.

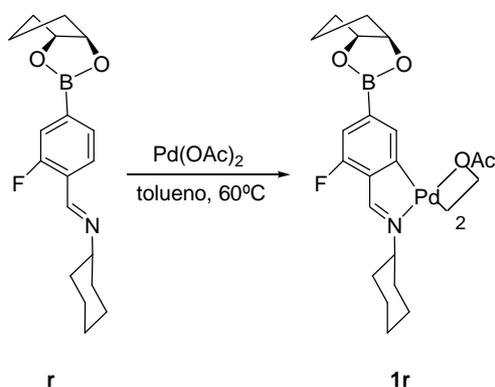
RMN-<sup>1</sup>H (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 8.63 (s, 1H, Hi); 7.98 [t, 1H, H6, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5, <sup>3</sup>J(H6F) = 6.9]; 7.56 [d, 1H, H5, <sup>3</sup>J(H5H6) = 7.5]; 7.47 [d, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 10.8]; 5.01 (s, 2H, H7/H11); 3.26 (m, 1H, H12), 2.01 (m, 2H, H8/H10); 1.36 (m, 4H, H8'/H10'/H9/H9').



RMN-<sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 163.37 (s, C2); 160.03 (s, C4); 152.03 [d, Ci, <sup>3</sup>J(CiF) = 7.9]; 130.36 [d, C5, <sup>4</sup>J(C5F) = 5.6]; 127.11 [d, C6, <sup>3</sup>J(C6F) = 4.0]; 126.49 [d, C1, <sup>2</sup>J(C1F) = 16.0]; 121.49 [d, C3, <sup>2</sup>J(C3F) = 32.7]; 83.04 (s, C7/C11); 70.36 (s, C12); 34.60 (s, C8/C10); 34.26 (s, C13/C17); 25.59 (s, C15), 24.72 (s, C14/C16); 21.53 (s, C9).

IR: ν(C=N) = 1621 (hd) cm<sup>-1</sup>.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO  
BIDENTADO [C,N], **r**



En un tubo Schlenk se prepara una suspensión de **r** (0.287 g, 0.912 mmoles) y acetato de paladio (0.204 g, 0.911 mmoles) en tolueno anhidro (*ca.* 20 cm<sup>3</sup>). Se sella el tubo y se hace pasar una corriente de argón a la suspensión de color marrón durante diez minutos. A continuación se calienta a 60°C bajo agitación magnética durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo el medio de reacción se presenta como una solución marrón claro con paladio reducido. Se filtra el Pd(0) sobre celita y a la solución resultante se le elimina el disolvente a presión reducida. El aceite naranja obtenido se tritura con éter dietílico obteniéndose un sólido amarillo que se filtra y se seca a vacío.

## EXPERIMENTAL

**1r:**  $[\text{Pd}\{2\text{-F-4-}\{(\text{OCH}(\text{CH}_2)_3\text{CHO})\text{B}\}\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{N}[\text{C}_6\text{H}_{11}]\}\{\mu\text{-OAc}\}]_2$

Sólido amarillo. Rendimiento: 59%.

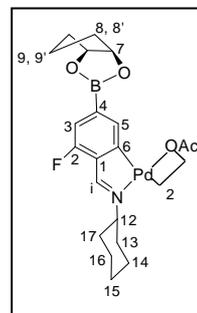
**An. elem (%)**: experimental. C 49.9, H 5.3, N 2.8; calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}_2\text{F}_2\text{B}_2$ . C 50.0, H 5.3, N 2.9.

**RMN- $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta$  = 7.62 (s, 1H, Hi); 7.24 (s, 1H, H5); 7.03 [d, 1H, H3,  $^3J(\text{H3F}) = 10.2$ ]; 4.96 (m, 2H, H7/H11); 3.02 (1H, H12), 2.16 (s, 3H, -OAc).

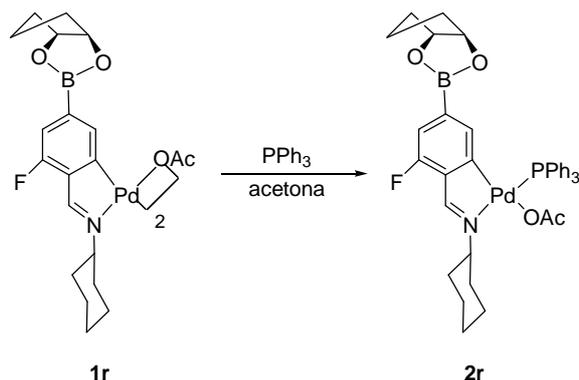
**RMN- $^{13}\text{C}$  (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz)**:  $\delta$  = 181.08 (s, - $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 162.99 (s, Ci); 159.07 (s, C2); 156.99 (s, C4); 155.60 [d, C1,  $^2J(\text{C1F}) = 1.9$ ]; 135.89 [d, C6,  $^3J(\text{C6F}) = 7.0$ ]; 133.57 [d, C5,  $^4J(\text{C5F}) = 2.8$ ]; 116.1 [d, C3,  $^2J(\text{C3F}) = 17.7$ ]; 82.91 (s, C7/C11); 65.22 (s, C12); [34.65 (s), 34.55 (s), (C8, C10, C13 ó C17)]; 30.14 (s, C13 ó C17); [25.89 (s), 25.6 (s), 25.09 (s), (C14/C15/C16)], 24.41 (s, - $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 21.42 (s, C9).

**IR**:  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1610$  (hd); [ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1580$  (f),  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1417$  (f)] $\text{cm}^{-1}$ .

**Masas-FAB**:  $m/z = [\text{MH-OAc}]^+ = 900.0$ ;  $[\text{MH}]^+ = 958.9$ .



## EXPERIMENTAL



A una suspensión de **1r** (0.136 g, 0.142 mmoles) en acetona (*ca.* 10 cm<sup>3</sup>) se le añaden 0.075 g (0.285 mmoles) de trifenilfosfina en relación molar 1:2 (**1r**:PPh<sub>3</sub>). De forma inmediata se forma una solución amarilla oscura que se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante seis horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo naranja resultante se recristaliza en cloroformo/*n*-hexano. El sólido amarillo formado se filtra y se purifica por cromatografía en columna (en sílica gel) permitiendo aislar el producto deseado como una tercera fracción incolora a través de una elución en diclorometano al 2% de etanol.

**2r:** [Pd{2-F-4-((OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)B)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(H)=N[C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]}(OAc)(PPh<sub>3</sub>)]

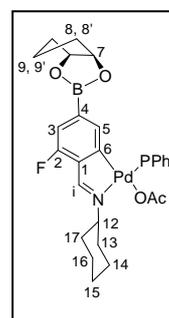
Sólido blanco. Rendimiento: 12%.

**An. elem (%)**: experimental. C 61.4, H 5.3, N 1.8; calculado para C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>4</sub>PdBFP. C 61.5, H 5.4, N 1.9.

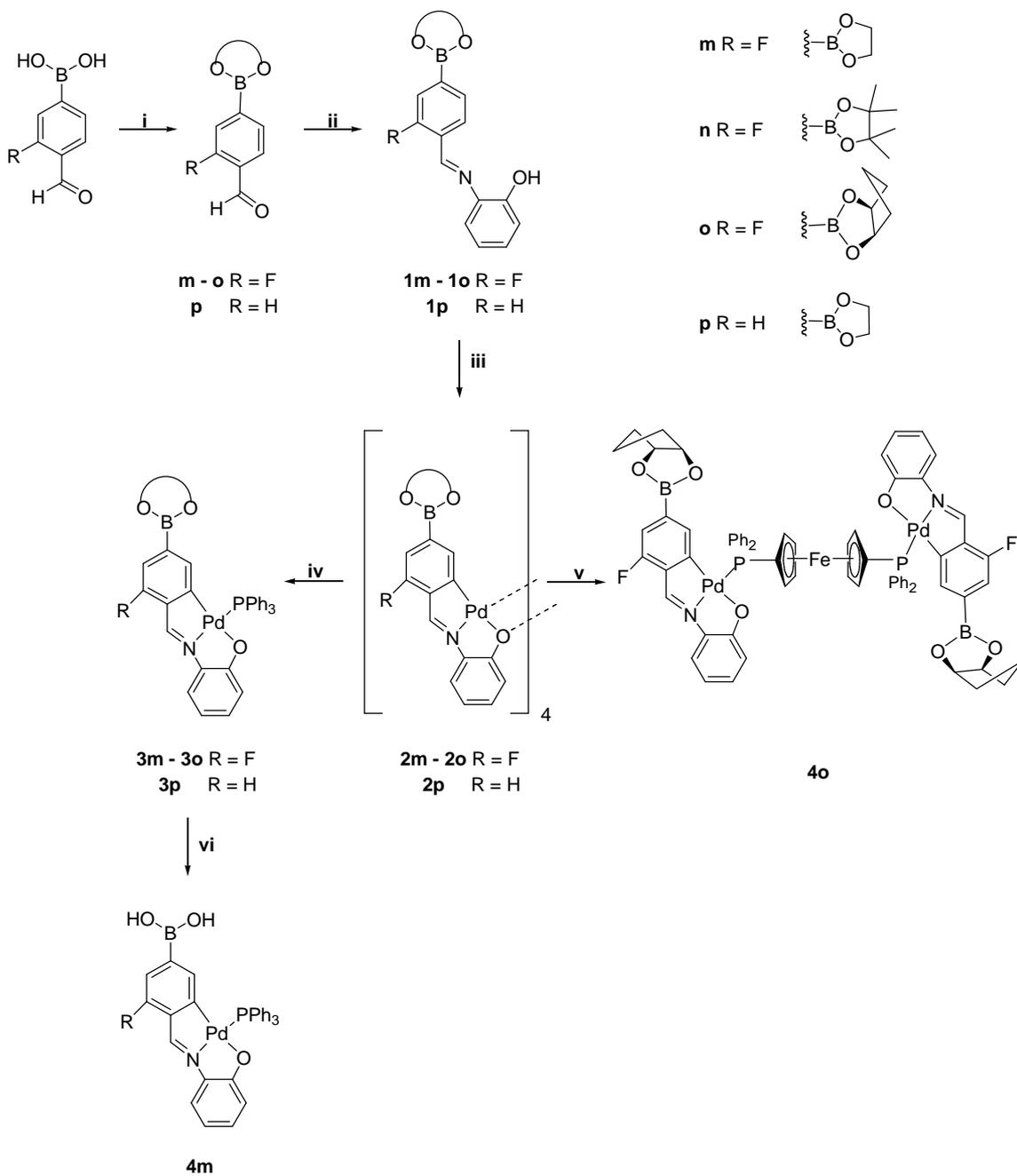
**RMN-<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, J Hz): δ = 8.33 [d, 1H, Hi, <sup>4</sup>J(PHi) = 8.7]; 6.08 [dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J(H3F) = 11.4, <sup>4</sup>J(H3H5) = 2.1]; 5.48 [dd, 1H, H5, <sup>4</sup>J(PH5) = 6.0, <sup>4</sup>J(H3H5) = 2.1]; 4.59 (m, 1H, H7 ó H11); 4.41 (m, 1H, H12), 2.26 (m, 2H, H8/H10); 2.18 (s, 3H, -OAc).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): δ = 42.04 (s).

**IR**: ν(C=N) = 1600 (m); [ν<sub>as</sub>(COO) = 1555 (m), ν<sub>s</sub>(COO) = 1300 (m)] cm<sup>-1</sup>.

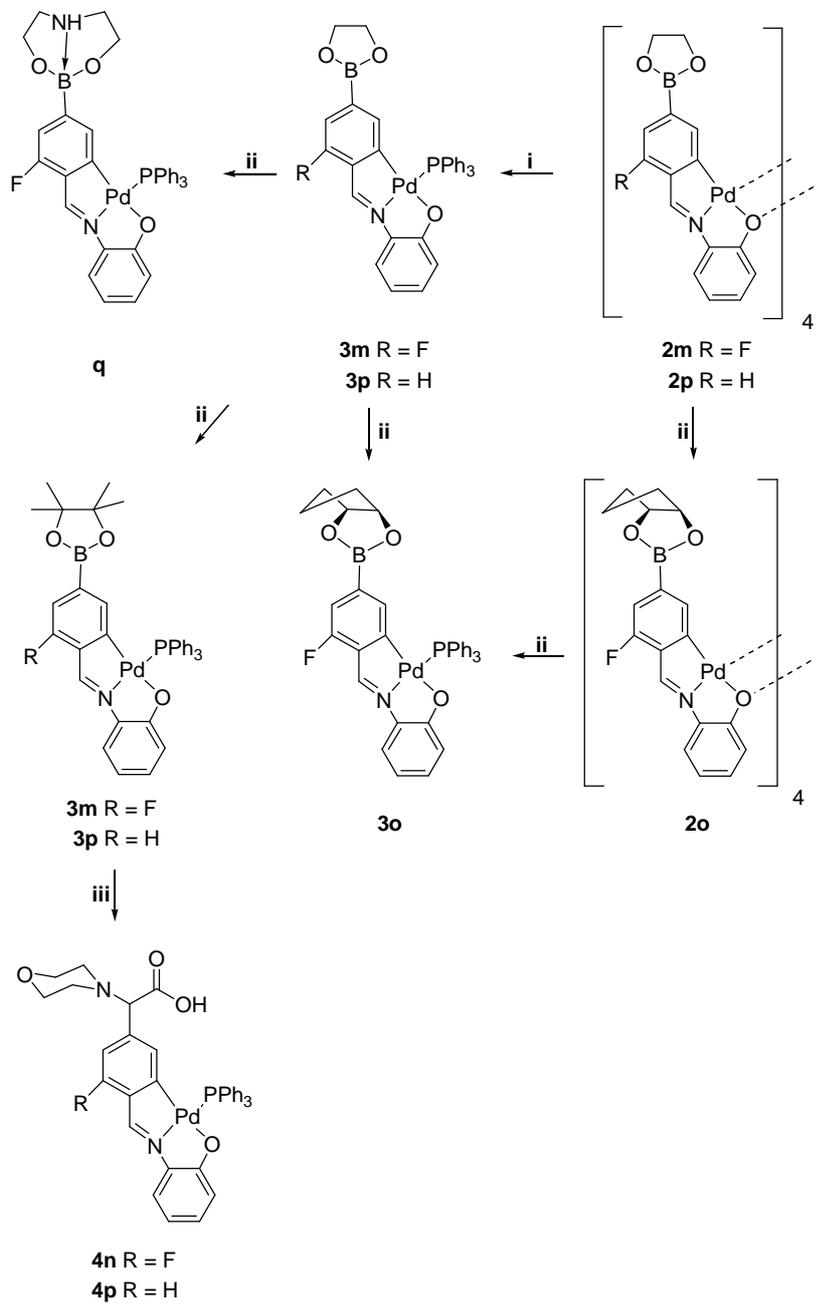


ESQUEMA VIII



**Esquema VIII:** i) 1,2-diol, tolueno,  $\Delta$ ; ii) 2-aminofenol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\Delta$ ; iii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , tolueno,  $60^\circ\text{C}$ ; iv)  $\text{PPh}_3$ , (1:4),  $\text{CHCl}_3$ ; v) dppf, (1:2),  $\text{CHCl}_3$ ; vi) acetona/agua

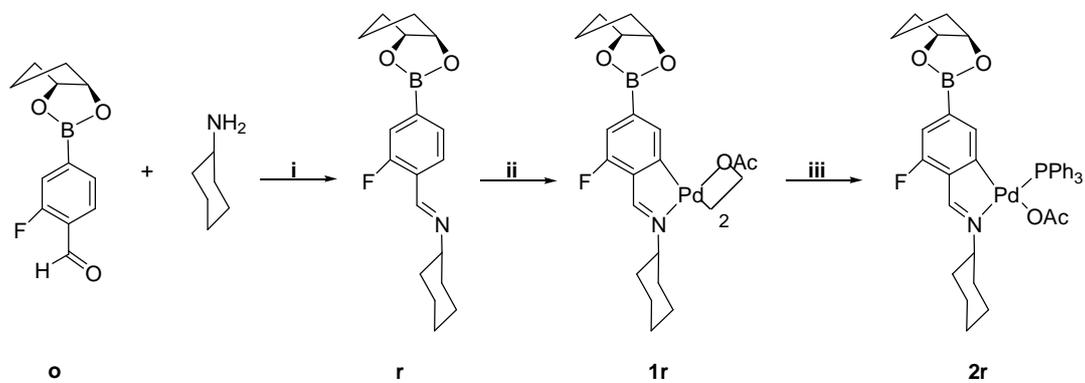
ESQUEMA IX



Esquema IX: i)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ , (1:4); ii) 1, 2-diol,  $\text{CHCl}_3$ ; iii)  $\text{HCOCO}_2\text{H}$ , morfolina,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## EXPERIMENTAL

### ESQUEMA X



**Esquema X:** i) CHCl<sub>3</sub>, Δ; ii) Pd(OAc)<sub>2</sub>, tolueno, 60°C; iii) PPh<sub>3</sub>, (1:2), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO..

### 5.1. CONSIDERACIONES GENERALES

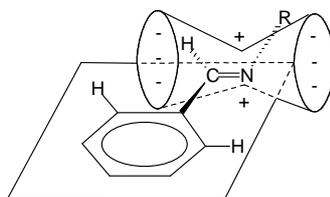
A continuación se aborda la información más relevante que puede ser extraída de las técnicas empleadas para la elucidación estructural de los complejos sintetizados en esta memoria.

#### 5.1.1. Estudio de RMN de $^1\text{H}$

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

El estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  nos permitirá obtener la siguiente información:

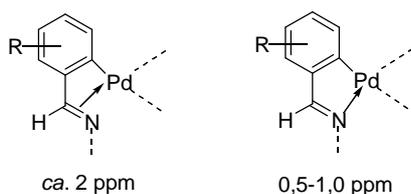
1. La formación del ligando base de Schiff a través de la señal del protón imínico, el cual resuena en torno a 8.7 ppm. Este valor a campo bajo es debido a que dicho protón cae en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico<sup>1</sup>, tal y como se puede apreciar en la siguiente figura, donde se representan la zona de apantallamiento (+) y la zona de desapantallamiento (-) del doble enlace C=N.



La presencia en los ligandos de otros grupos funcionales de interés (tales como grupos fenol, esteres borónicos...) también se logra identificar fácilmente bajo la aplicación de esta técnica.

<sup>1</sup> A. van Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3007.

2. La coordinación del átomo de paladio al grupo imino, que queda confirmada por el desplazamiento que experimenta la señal del protón imínico hacia campo alto con respecto a su posición en el ligando libre, desplazamiento que en virtud de su magnitud permite determinar si la unión tiene lugar a través del doble enlace ( $\Delta\delta > 2$  ppm) o a través del átomo de nitrógeno ( $\Delta\delta \sim 0.5-1.0$  ppm)<sup>2</sup> :



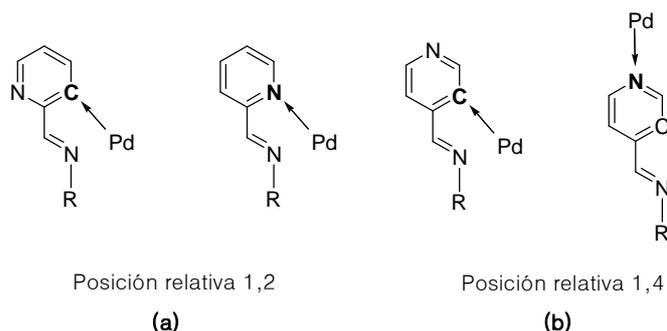
En los compuestos sintetizados en el presente trabajo la señal del protón imínico aparece apantallada en torno a 1–1.5 ppm con respecto a su posición en los correspondientes ligandos libres, excepto en los complejos derivados de los ligandos **h**, **i** y **k**, cuyo apantallamiento es de tan sólo *ca.* 0.4 ppm. Esto indica que la unión con el paladio se produce a través del átomo de nitrógeno imínico.

3. La formación del enlace  $\sigma$  Pd–C o bien Pd–N<sub>py</sub> para aquellos ligandos que presenten en su estructura un anillo de piridina (tales como: **a**, **b**, **e–g**, **h**, **i** y **j**). La distinción entre ambas situaciones es sencilla: en el caso de que se forme el enlace  $\sigma$  Pd–C cabría esperar cambios notables en el número, la posición y el desdoblamiento de las señales de los protones aromáticos de la piridina mientras que si tiene lugar la coordinación a través del átomo de nitrógeno de la piridina, el patrón de señales del ligando coordinado no puede variar, pero el desplazamiento

<sup>2</sup> Y. A. Ustynyuk, V. A. Chertov, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, C53.

químico de dichas señales debe de cambiar de una manera apreciable.

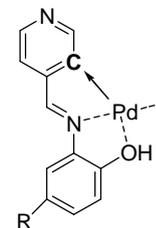
En el presente trabajo se ha observado que la posición del átomo de nitrógeno de la piridina respecto al grupo imino C=N, es un factor clave que determina, bajo unas idénticas condiciones de reacción, la formación de un compuesto ciclotmetalado o bien de coordinación. Se intenta esquematizar estas dos posibilidades en la figura:



Así, si la posición relativa es 1,2 (situación **a**), la formación del enlace Pd-N prevalece frente a la metalación Pd-C, obteniéndose un compuesto de coordinación tal y como sucede en los ligandos **h** e **i** (ver bibliografía<sup>3</sup>). Por el contrario, si la posición relativa es 1,4 (situación **b**), caso de los ligandos **a**, **b**, **e-g** y **j** se ha llegado a observar que las dos posibilidades son dependientes de la naturaleza del sustituyente R del grupo imino:

*Si R = 2-aminofenol:*

La formación del enlace Pd-C se ve favorecida frente a la coordinación Pd-N, observándose que la metalación sobre el ligando va acompañada de la formación de un quelato inorgánico [NO], el cual contribuye al armazón de una estructura tetranuclear

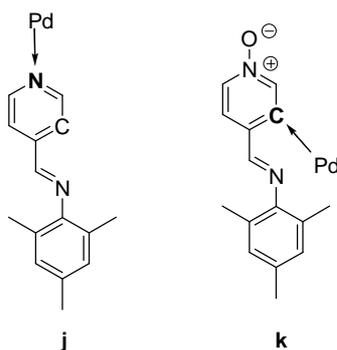


<sup>3</sup> **(a)** A. Bacchi, M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Pelagatti, S. Ugolotti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2179. **(b)** I. Angurell, I. Martínez-Ruiz, O. Rossell, M. Seco, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3882. **(c)** A. M. Arnaiz, A. Carbayo, J. V. Cuevas, V. Diez, G. García-Herbosa, R. González, A. Martínez, A. Muñoz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4637.

particularmente estable. Como resultado de la mencionada metalación se produce un desplazamiento de sus señales hacia campo alto respecto a su situación como ligando libre, que llega a oscilar entre 0.3–1 ppm. Esto puede achacarse a la retrodonación de carga  $\pi$  del átomo de Pd(II), una especie  $d^8$  rica en electrones, al anillo metalado.

*Si R = 1,3,5-trimetilanilina:*

En este caso el ligando exhibiendo una menor denticidad provoca que la coordinación Pd–N prevalezca frente a la metalación, caso del ligando **j**. No obstante, protegido adecuadamente el átomo de nitrógeno de la piridina (ej. en forma de N-óxido, ligando **k**) se logra forzar la metalación.



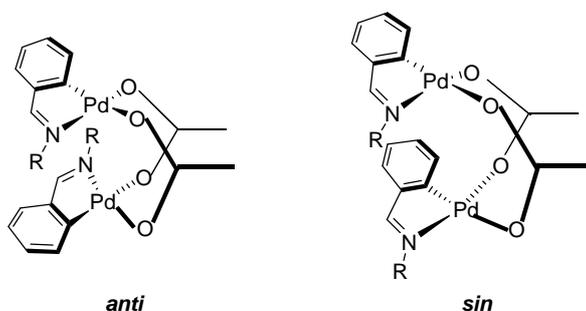
4. La coordinación del ligando al átomo de paladio a través del oxígeno fenólico se ha puesto de manifiesto para todos aquellos ligandos que presentan en su estructura dicho grupo, por lo que éstos se encontrarían actuando como tridentados. De hecho en los espectros de estos complejos se aprecia la desaparición de la señal del protón del grupo fenol, lo que muestra que al producirse la coordinación del átomo de oxígeno al paladio, tiene lugar la desprotonación de dicho grupo. Sí bien es cierto que la desprotonación del grupo fenol no es una prueba concluyente de la actuación de estos ligandos como tridentados [C,N,O] ó [N,N,O], la presencia de un grupo fenolato desprotonado y no coordinado es extraordinariamente infrecuente y más cuando,

como en este caso, su enlace al paladio supondría la formación de un anillo quelato de cinco miembros.

De cualquier modo, la resolución de las estructuras cristalinas obtenidas en el presente trabajo para los complejos **4a**, **2h-2i** y **2o-3o**, no deja ninguna duda a este respecto.

5. Presencia de coligandos en la esfera de coordinación del átomo de paladio Pd(II), tales como ligandos acetato y/o fosfinas terciarias.

En lo que se refiere al ligando acetato, cuando éste actúa como monodentado da lugar a una señal singlete, *ca.*  $\delta$  2 ppm, que integra por tres protones. En caso de que se encuentre actuando como ligando puente, se ha observado que, de manera general, el complejo ciclometalado dímero resultante presenta una estructura de “libro semiabierto”, con los ligandos situados cuasiparalelos de manera que son posibles dos conformaciones, *sin* y *anti*, distinguibles por uso de esta técnica y que se muestran a continuación:

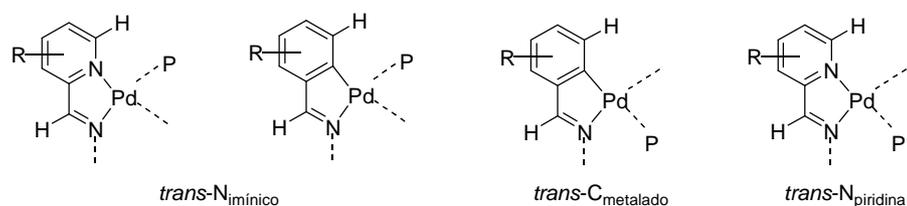


En la estructura *anti*, los grupos metilo de los ligandos acetato presentan el mismo entorno químico y, por tanto, en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H deberá aparecer una única señal singlete, que integrará por seis protones. Por el contrario, en la estructura *sin*, los grupos metilo tienen distinto entorno químico y, por tanto, en el espectro aparecerán dos señales, cada una de las cuales integrará por tres protones.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Respecto a la coordinación del ligando fosfina al átomo de paladio, ésta queda reflejada en los espectros de resonancia de  $^1\text{H}$  a través tanto del acoplamiento que experimenta el núcleo de  $^{31}\text{P}$  con el protón imínico y/o con el protón en *orto* al carbono metalado, así como en un desplazamiento apreciable en algunas señales.

En los complejos con un único átomo de fósforo coordinado al metal, caso de los derivados de ligandos monofosfina y difosfinas puente, son posibles dos disposiciones, ya que el átomo de fósforo puede situarse *trans*- $\text{N}_{\text{imínico}}$  o *trans*- $\text{N}_{\text{piridina}}/\text{C}_{\text{metalado}}$ , tal y como se representa en la figura:

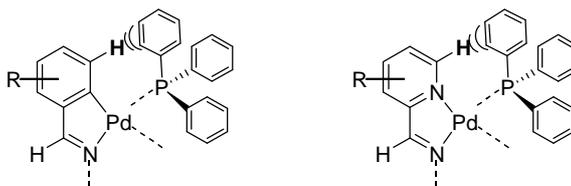


En la disposición *trans*- $\text{N}_{\text{imínico}}$ , ha de observarse un acoplamiento del núcleo de fósforo con el protón del grupo imino, mientras que el que tiene lugar con el protón en *orto* al  $\text{N}_{\text{piridina}}$  o al  $\text{C}_{\text{metalado}}$  es de menor magnitud y, en general no llega a observarse. En cambio, en el caso de una disposición *trans*- $\text{C}_{\text{metalado}}/\text{trans}$ - $\text{N}_{\text{piridina}}$ , la situación sería justo la inversa.

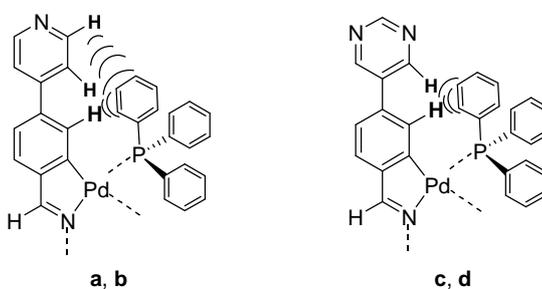
Para todos los compuestos preparados en este trabajo, los espectros indican que el ligando fosfina se sitúa en *trans*- $\text{N}_{\text{imínico}}$ , observándose en la mayor parte de los casos tanto un acoplamiento con el protón imínico [ $^4J(\text{PH}_{\text{imínico}}) \sim 7-10\text{Hz}$ ] así como un sutil acoplamiento con el protón en *orto* al  $\text{C}_{\text{metalado}}$  [ $^4J(\text{PH}_{\text{orto}}) \sim 4\text{Hz}$ ].

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta disposición se ve corroborada, por otra parte, por la posición de la señal de resonancia del protón en *orto* al átomo de nitrógeno de la piridina o bien al carbono metalado, notablemente apantallada en estos compuestos *ca.* 1.4 ppm respecto al ligando metalado sin fosfina. Este apantallamiento es debido a las corrientes de los anillos fenílicos de los ligandos fosfina<sup>4,5</sup>.



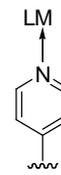
A la misma causa obedece el apantallamiento que experimentan los protones situados en el anillo de piridina/pirimidina de los ligandos **a-d**, siendo más acusado para aquellos protones que se encuentran más próximos al átomo de fósforo de la fosfina (*ca.* 1ppm respecto al ligando libre).



<sup>4</sup> J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. Camino Rodríguez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 37.

<sup>5</sup> J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Romar, J. J. Fernández, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 401, 385.

6. La coordinación del átomo de N<sub>piridina</sub> a un centro metálico puede ser detectada fácilmente por RMN de <sup>1</sup>H. De esta forma cuando se aborda la actuación de ciertos compuestos ciclometalados portadores de un anillo de piridina como metaloligandos, la N-coordinación se evidencia tanto por el desplazamiento químico que experimentan los protones más próximos del átomo de N<sub>piridina</sub> ( $\Delta\delta = 0.1-0.25$  ppm) así como por el incremento en sus constantes de acoplamiento de *ca.* 1Hz. También se observan modificaciones en las señales cuando se producen las reacciones de transesterificación y de Petasis sobre los grupos ester borónicos.

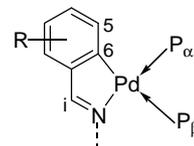


### 5.1.2. Estudio de RMN de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}

Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} resultan de gran utilidad en la caracterización estructural de especies organometálicas. La asignación de las señales suele ser sencilla por comparación con las especies precursoras y por la posibilidad de realizar experimentos DEPT-135, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, se invierten las de los carbonos secundarios y no sufren alteración alguna las de los carbonos primarios o terciarios.

Al producirse la ciclometalación del ligando, éste ve modificada su densidad electrónica, de modo que varía notablemente la posición de las señales de su espectro. En particular, se observa un desplazamiento hacia campo bajo de las señales del carbono metalado (C6), del átomo que se encuentra en *orto* a éste (C5), y del carbono imínico (Ci), en una magnitud que varía según el ligando metalado en cuestión. Por otra parte, el carbono que se metalata, se convierte en cuaternario, lo que implica la desaparición de su señal en el DEPT-135.

Esta técnica permite también confirmar, a través del acoplamiento que se observa entre los núcleos de fósforo y algunos carbonos (principalmente: C<sub>i</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>), la coordinación de los ligandos fosfina al átomo de paladio. De esta forma, es frecuente que la señal de resonancia del carbono imínico aparezca como un doblete por acoplamiento con el núcleo de <sup>31</sup>P *trans* al nitrógeno con un valor  $^3J(C_iP_\alpha) = 2-3$  Hz. Por otra parte la magnitud del acoplamiento entre el átomo de carbono C<sub>5</sub> y el átomo de fósforo depende no sólo del número de enlaces que separaran a los átomos acoplados, sino también de la disposición relativa del átomo de fósforo *trans*-C (P<sub>β</sub>) o *trans*-N (P<sub>α</sub>) en el entorno de coordinación del paladio [ $^3J(C5P_\beta) \sim 11$ ,  $^3J(C5,P_\alpha) \sim 6.3$  Hz]. Por último el acoplamiento entre el carbono C<sub>6</sub> con los núcleos de fósforo se observa solo en aquellos casos en los que la fosfina se encuentre actuando como ligando quelato [ $^2J(C6P_\beta) \sim 120-135$ ,  $^2J(C6P_\alpha) \sim 4$ Hz].



En los espectros de los derivados de los ligandos con anillo fenólico se observa un desplazamiento a campo bajo del carbono C-OH, lo que aporta una prueba complementaria de la formación del segundo anillo quelato.

### 5.1.3. Estudio de RMN de <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}

El estudio de los espectros de RMN de <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} de los complejos que presentan en su estructura una fosfina permite demostrar la coordinación del átomo de fósforo al de paladio mediante la evaluación del desplazamiento a campo bajo de la/s señal/es de resonancia con respecto a su posición en el espectro de la fosfina sin coordinar<sup>6,7</sup>. Además, pone de manifiesto la posición que el átomo de fósforo ocupa en la esfera de coordinación del paladio (*trans*-C o *trans*-N, *vide supra*) por comparación con los espectros obtenidos en complejos similares. Respecto a este último punto se encuentra que la señal del núcleo de fósforo aparece a campo tanto más bajo cuanto menor es la “influencia *trans*” del átomo dador al que se encuentra enfrentado<sup>8</sup>.

<sup>6</sup> S. P. Molnar, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 16, 196.

<sup>7</sup> P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.

<sup>8</sup> H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 202, 183.

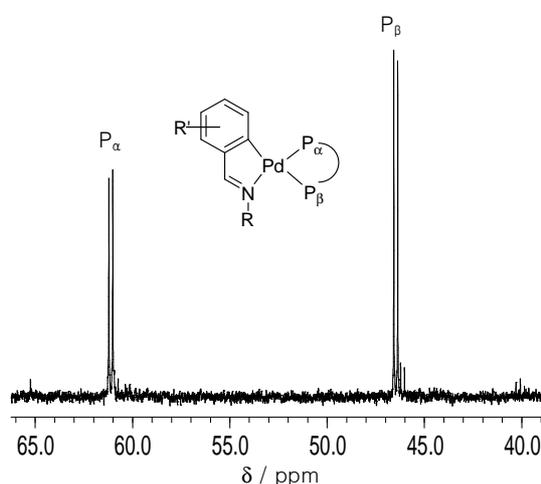
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con objeto de comparar las señales de las fosfinas libres con las de las coordinadas, en la siguiente tabla se aportan los datos de las señales de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  de los diversos ligandos empleados:

Fosfinas	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$
$\text{PPh}_3$	-4,8 s
<i>t</i> -dppe	-9,3 s
dppe	-12,0 s
dppb	-15,3 s
dpph	-15,4 s
dppf	-16,5 s

Tal y como se puede observar en la tabla anterior, en las difosfinas libres ambos átomos de fósforo son equivalentes. Cuando éstas se coordinan, pueden darse dos situaciones diferentes: una en la que el ligando difosfina actúa como puente entre dos centros metálicos idénticos, para la que se mantiene la equivalencia de ambos átomos de fósforo y por tanto, es de esperar una única señal singlete en el espectro; y otra en la que actúa como quelato, situación en la que ambos átomos de fósforo pierden dicha equivalencia, y por consiguiente darán lugar a dos señales doblete en el espectro<sup>9</sup>.

Respecto a esta última situación, de acuerdo con el hecho de que la *influencia trans* del átomo de carbono es mayor que la del átomo de nitrógeno, la señal a campo más alto se asigna al átomo *trans* al carbono ( $\text{P}_\beta$ ) y la señal a campo más bajo al *trans* al átomo de nitrógeno ( $\text{P}_\alpha$ ).



<sup>9</sup> J. M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N. A. Bailey, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 448, 233.

#### 5.1.4. Estudio de IR

El estudio de la espectroscopia infrarroja (IR), en lo que a los complejos ciclotmetalados se refiere, es una técnica que se utiliza únicamente de forma cualitativa.

Los espectros de IR aportan información sobre la coordinación del paladio al grupo imino a través de la posición de la banda debida a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , observable en el intervalo de 1680–1600  $\text{cm}^{-1}$ <sup>10</sup>.

Se han llegado a publicar numerosos trabajos sobre los factores que influyen en la posición de esta banda en el espectro<sup>11</sup>. En cualquier caso, la identificación de la banda debida a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  es compleja, ya que no sólo puede encontrarse solapada con otras bandas, como por ejemplo las de vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de anillos aromáticos, sino que su intensidad y posición presentan notables variaciones en función de los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo imino, como se puede comprobar en la siguiente tabla:

IMINA	GRADO DE CONJUGACIÓN	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$
R-CH=N-R	no conjugada (alifático)	1674–1664
Ar-CH=N-R	monoconjugada (un anillo aromático)	1656–1629
Ar-CH=N-Ar	diconjugada (dos anillos aromáticos)	1637–1613

Como se puede deducir de la tabla, es evidente que la conjugación aromática tanto del átomo de carbono como en el de nitrógeno produce una disminución de la fortaleza del enlace C=N y un desplazamiento de la banda hacia números de onda inferiores.

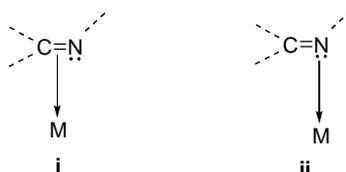
---

<sup>10</sup> (a) L. E. Clougherty, J. A. Sousa, G. M. Wyman, *J. Organomet. Chem.*, **1957**, 22, 462. (b) F. H. Suydam, *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 193. (c) J. Fabian, M. Legrand, P. Porier, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 1499.

<sup>11</sup> L. J. Bellamy, “*The Infra-Red spectra of complex molecules*” 1<sup>a</sup> Ed; John Wiley & Sons, **1968**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por otra parte, la posición de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  depende del modo de unión del grupo imino al átomo metálico<sup>12</sup>, unión que puede efectuarse a través del doble enlace o a través del par electrónico del átomo de nitrógeno, dando lugar a dos situaciones posibles que podemos representar del siguiente modo:



En la situación **i**, la donación de carga al metal se produce por parte del orbital  $\pi(\text{C}=\text{N})$  enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace y, consecuentemente, un desplazamiento de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  hacia números de onda inferiores en el espectro de IR. A su vez, este efecto se puede ver incrementado si el ión metálico es capaz de retrodonar carga electrónica al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  del grupo imino.

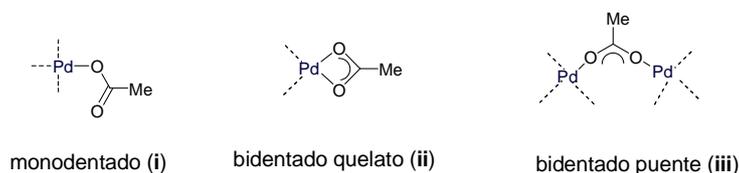
Respecto a la situación **ii**, la donación de carga al metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, el cual se encuentra alojado en un orbital no enlazante de éste y, por lo tanto, no influye en la constante de fuerza del enlace  $\text{C}=\text{N}$ . Sin embargo, como en el caso anterior, también en esta situación es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  que se traduce en un desplazamiento hacia números de onda menores en la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , aunque en esta situación no será tan acusada como el caso **i**.

Es decir, que aunque la unión del átomo metálico a la agrupación  $\nu(\text{C}=\text{N})$  produce el mismo efecto, la disminución de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en ambas situaciones, este desplazamiento resulta más importante en el caso **i** (ca.  $150\text{ cm}^{-1}$ ) que en el caso **ii** (ca.  $15\text{--}35\text{ cm}^{-1}$ ). En los compuestos sintetizados en este trabajo la unión del átomo de paladio al grupo  $\text{C}=\text{N}$  se produce tal y como se esquematiza en la situación **ii**, con una disminución de  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , respecto al ligando libre, en torno a  $20\text{--}35\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>12</sup> (a) H. Onue, M. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431. (b) D. P. Powell, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1960**, 2519. (c) H. Onue, K. Minamí, K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 3480.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio de la banda de vibración  $\nu(\text{COO})$  para aquellos complejos que presentan en la esfera de coordinación del Pd(II) un ligando acetato, permite determinar su modo de coordinación al paladio dado que cuando el ligando acetato se coordina a un átomo metálico, puede hacerlo de acuerdo a tres modos distintos:



De acuerdo con Nakamoto<sup>13</sup>, se puede decidir entre estas tres posibilidades, examinando la separación entre las bandas de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  en los espectros de IR de los complejos, y comparándola con lo observado en el caso del ligando acetato libre. Así, en este último, aparecen a 1560 y 1416  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, siendo la diferencia de número de onda entre ambas de 144  $\text{cm}^{-1}$ . De esta forma:

- Si el ligando acetato actúa como ligando monodentado (situación i), las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  se desplazan, en comparación con su posición en el ligando libre, a números de onda superiores e inferiores, respectivamente, aumentando la diferencia entre ellas hasta un valor de 230–290  $\text{cm}^{-1}$ .
- Cuando actúa como ligando bidentado quelato (situación ii), ocurre a la inversa, disminuyendo la diferencia entre ellas con respecto al ligando libre hasta un margen de 40–80  $\text{cm}^{-1}$ .
- En la situación iii, en el que actúa como ligando bidentado puente, la diferencia oscila entre 140–170  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, es aproximadamente la misma que en el ión libre.

<sup>13</sup> N. Kawamoto, *Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc; 1997, New York.

En este trabajo fueron detectadas las bandas de vibración  $\nu_{as}(\text{COO})$  y  $\nu_s(\text{COO})$  debidas tanto a la actuación del ligando acetato como monodentado terminal (complejos: **1h**, **1i**, **1j** y **2r**) así como ligando bidentado puente (complejos: **1k** y **1r**).

En la región comprendida  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  se localiza la banda  $\nu(\text{OH})$  debida al grupo fenol, que debe estar ausente en los espectros de los complejos ciclometalados como consecuencia de la desprotonación del ligando. No obstante, en algunos de los espectros se observa una banda ancha debida al agua que impurifica tanto a los complejos como al KBr empleado como soporte, que no se ha conseguido eliminar completamente y que dificulta la determinación inequívoca de la ausencia de la banda  $\nu(\text{OH})$ .

Por último, dicha técnica ha sido de gran importancia en este trabajo para identificar grupos carbonilo a través de sus intensas bandas, las cuales presentan unas características frecuencias de absorción  $\nu(\text{CO})$  en torno a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Además, el número de bandas de absorción que corresponden a la tensión asimétrica del carbonilo viene determinado por la simetría local en torno al metal central  $\text{M}(\text{CO})_n$ . Así para los complejos abordados en esta memoria derivados  $\text{L-M}(\text{CO})_5$  de simetría  $\text{C}_{4v}$  se registran tres bandas  $\nu(\text{CO})$  debidas a las vibraciones de tensión C–O ( $2A_1 + E$ ) y una banda  $\nu(\text{CO})$  para el complejo  $\text{L-Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$  de simetría  $\text{C}_{2v}$  ( $A_1$ ).

### 5.1.5. Estudio de espectrometría de masas (FAB/ESI)

El empleo de esta técnica es común en Química Inorgánica, sin embargo, no son muchos los trabajos que se conocen con datos de este tipo sobre complejos ciclometalados, probablemente debido a que no es frecuente que se llegue a observar el ión molecular, siendo común que los picos de mayor masa que se registren correspondan a fragmentos pequeños de la molécula.

En el presente trabajo, la mayor parte de los espectros de masas se han obtenido mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos con la posterior detección de los iones positivos, denominada FAB (Fast Atom Bombardement).

La determinación estructural se ha hecho de acuerdo con la observación de los iones moleculares  $[M]^+$  y pseudomoleculares  $[MH]^+$ , y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. No obstante, cuando la detección del ión molecular no ha sido posible por aplicación de FAB, ya sea por la fragmentación que dicho ión molecular experimenta o bien, por tratarse de complejos térmicamente lábiles y de elevado peso molecular (ej. complejos: **7a-12a**), se recurrió como alternativa al empleo de otra técnica de ionización menos agresiva conocida con el nombre de ElectroSpray Ionization(ESI).

El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas propuestas y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos<sup>14</sup>. A esto hay que añadirle el hecho de que las señales de los iones que contienen al átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones isotópicos característicos, debido a la presencia de los numerosos isótopos de este elemento, de hecho, el isótopo más abundante es el <sup>106</sup>Pd, con un 27,3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa al 10%<sup>15</sup>.

Por último es de esperar que, en algunos casos, se observen picos a valores mayores de los correspondientes al del ión molecular, producto de la recombinación de fragmentos de la molécula, si bien estos picos serán de muy baja intensidad.

---

<sup>14</sup> L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg.Chim.Acta*, **1997**, 254, 49.

<sup>15</sup> D. R. Lide (ed.), *"Handbook of Chemistry and Physics"*, CRC Press. **2008**, 89<sup>a</sup> Ed.

### 5.1.6. Estudio de conductividad

El estudio de la conductividad es una técnica que permite determinar si un compuesto se comporta, o no, como electrolito y en este último caso, determinar la carga de los iones constituyentes.

Existen dos factores que determinan la conductividad: la carga de los iones disueltos y la movilidad de éstos en el seno de la disolución. Ahora bien, puesto que éste último factor es de menor peso específico, no resulta difícil determinar la carga del ión comparando los valores de conductividad medida con los tabulados para diversos electrolitos en un disolvente adecuado<sup>16</sup>.

Para una asignación correcta del tipo de electrolito a partir de una sola medida es preciso trabajar con una disolución de concentración similar a la que se usó en la medida de los datos tabulados, así como referir los datos a la misma temperatura.

Teniendo esto en cuenta, las medidas de conductividad molar se llevaron a cabo en disoluciones *ca.*  $10^{-3}$  M en acetonitrilo, empleando un conductímetro provisto de un sistema de compensación de temperatura. Para este tipo de disoluciones, los intervalos de conductividad para distintos electrolitos se reflejan en la siguiente tabla:

Electrolito	Conductividad Molar $\Lambda_m/S.cm^2.mol^{-1}$
1:1	120-160
2:1	220-300
3:1	340-420

Es necesario indicar que en el presente trabajo no se ha aplicado esta técnica para una caracterización sistemática de todos los compuestos, sino que se han realizado medidas puntuales de conductividad molar sobre complejos para los que es de esperar que esta técnica aporte información sustancial sobre su estructura, al permitir determinar su carácter neutro o iónico.

---

<sup>16</sup> W. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

### 5.1.7. Estudio de difracción de RX

La técnica de difracción de rayos X de monocristal es una poderosa herramienta a la hora de dilucidar la estructura molecular de las especies químicas, pudiéndose considerar casi como definitiva. Esta reserva es debida a algunas limitaciones importantes ya que exige disponer de un monocristal adecuado, entendiéndose como tales aquellos cuyas dimensiones oscilan entre 0.2–0.4 mm, que no se encuentran fracturados ni maclados y que no sean opacos. Este hecho no es siempre posible, ya que la obtención de un monocristal es difícil y éstos son, a menudo, inestables en condiciones ordinarias; pueden reaccionar con oxígeno o vapor de agua, pueden eflorescer, es decir, experimentar la pérdida de disolvente de cristalización originándose un polvo no cristalino y, por último, pueden delicuescer, esto es, tomar agua de la atmósfera originando una disolución.

La segunda de las limitaciones que presenta la técnica de difracción de rayos X es que la información que ofrece es sobre la estructura de la especie en estado sólido, la cual no siempre es coincidente con la que ésta presenta en disolución.

Otra de las limitaciones de la técnica es que no permite detectar la posición exacta de átomos ligeros (en particular del hidrógeno) en la proximidad de otros más pesados, si bien este problema puede solventarse en parte mediante adecuados programas de refinamiento que los suponen situados en posiciones razonables.

Debido a la baja solubilidad y, en algunos casos de inestabilidad en disolución, que caracteriza a una gran parte de los compuestos expuestos en este trabajo, solo se han conseguido obtener un número muy limitado de monocristales en relación a los complejos sintetizados. No obstante, puesto que se ha observado, al menos para compuestos ciclotometalados, que la estructura elucidada por difracción de rayos X coincide con la que proporciona las diversas técnicas espectroscópicas, la información extraída de la resolución de sus

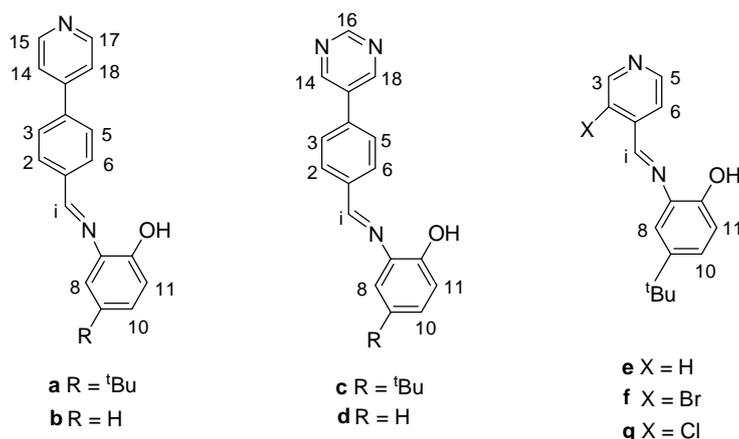
estructuras puede extrapolarse a aquellos compuestos que, no pudiéndose analizar su estructura por esta vía, han mostrado en disolución evidencias espectroscópicas similares. De esta forma, los datos proporcionados por las técnicas de espectroscopia, en especial de RMN, cobran, para los complejos estudiados en esta memoria, tanta fiabilidad en la predicción de sus estructuras moleculares como la técnica de difracción de rayos X.

En el presente trabajo se han conseguido obtener monocristales de los compuestos **4a**, **2h**, **3h**, **5k**, **2o**, **3o** y **1r**. Esto ha permitido elucidar sus correspondientes estructuras por difracción de rayos X, las cuales permitieron confirmar las evidencias propuestas por las otras técnicas. Sus correspondientes datos cristalográficos, recogidos en las **tablas RX**, se discutirán en el siguiente apartado.

5.2. ESTUDIO DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE  
LIGANDOS TRIDENTADOS [C,N,O]

5.2.1. Ligandos a-g

Los ligandos **a-g** se obtienen por condensación de las cantidades adecuadas del aldehído con la amina correspondiente, a reflujo en cloroformo.



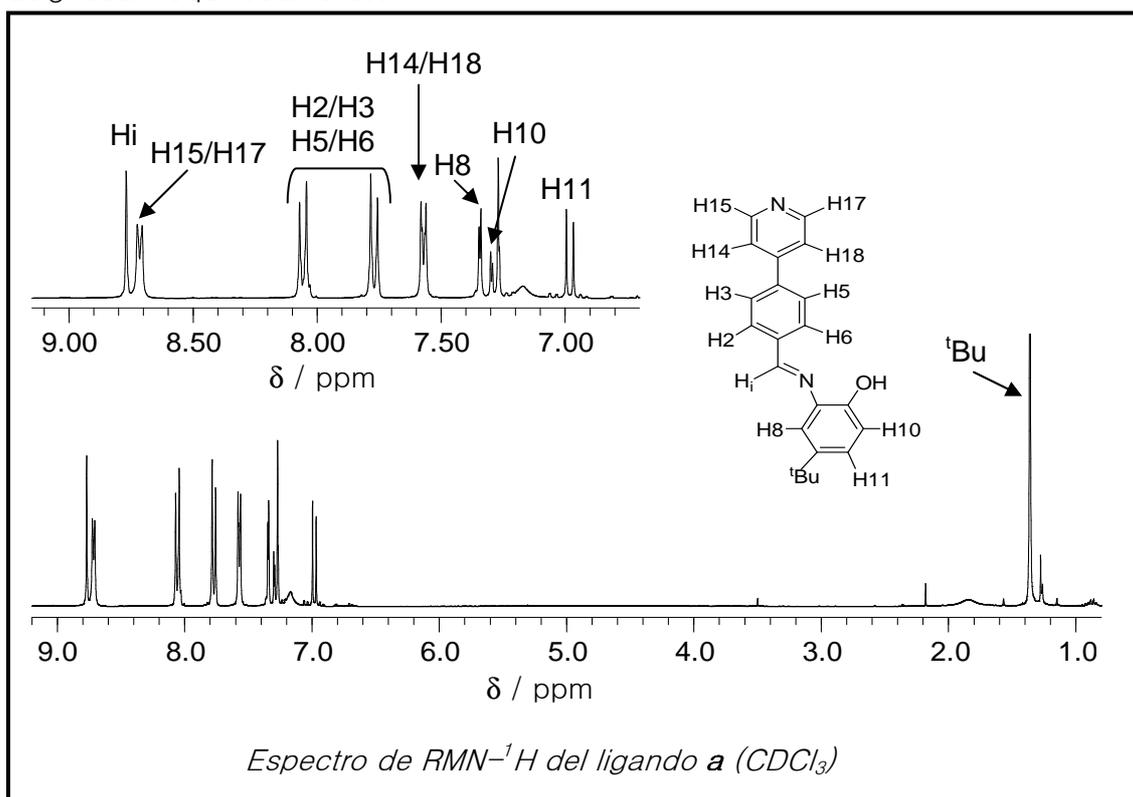
En los espectros de RMN<sup>-1</sup>H de estos ligandos se observan las siguientes señales:

- La resonancia correspondiente al protón imínico (HC=N) que aparece como un singlete *ca.* 8.8 ppm. La señal del grupo -OH (en espectros realizados en DMSO-d<sub>6</sub>) se observa como una señal ancha entre 7.8 y 9.4 ppm.
- Para los ligandos **a-d**, los pares de protones equivalentes H3/H5 y H2/H6 aparecen como dos dobletes en el intervalo de 8.1-7.7 ppm. En el ligando **e**, se observa una situación análoga pero en este caso los protones H3/H5 se encuentran menos apantallados (8.8 ppm) debido al efecto inductivo -/que genera el átomo de nitrógeno de la piridina.

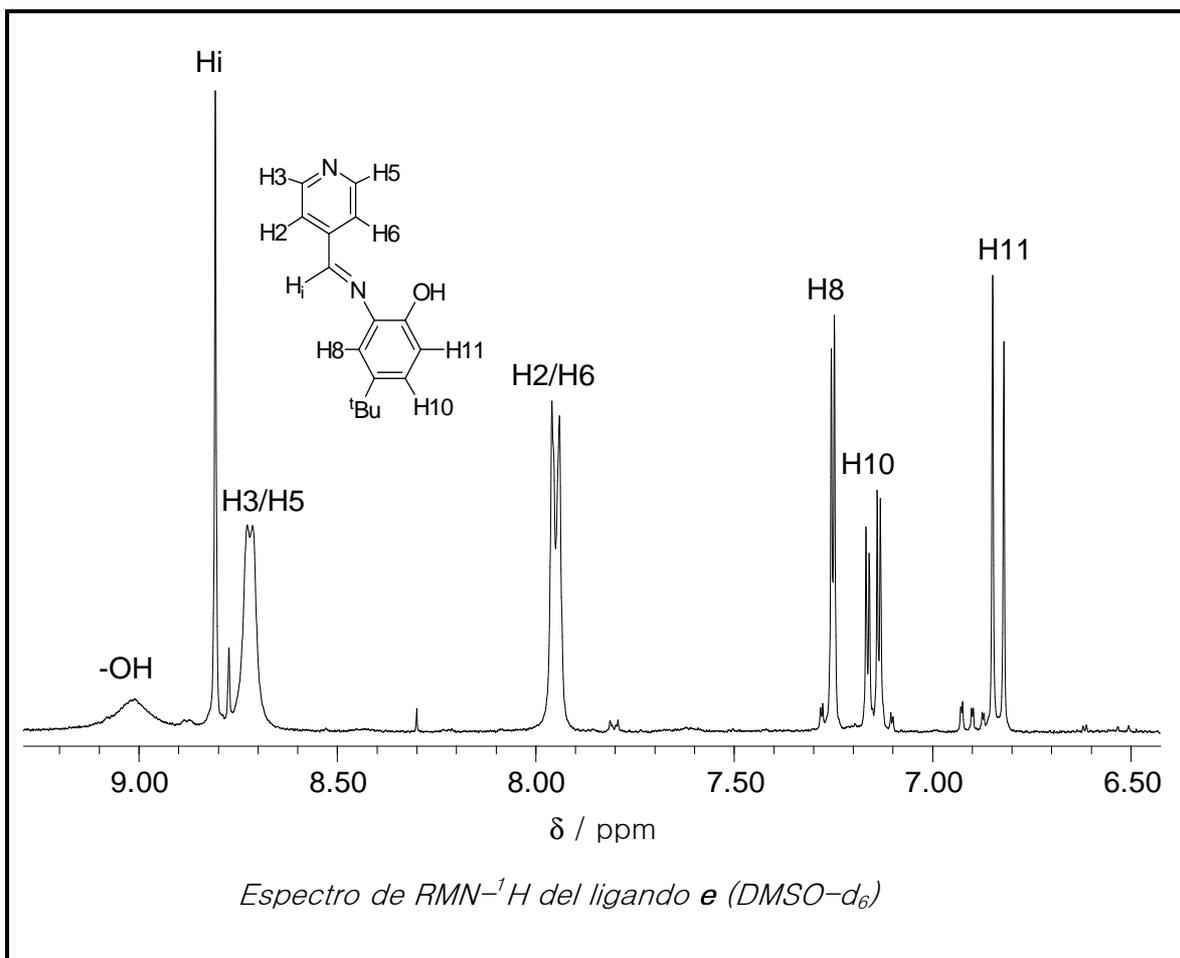
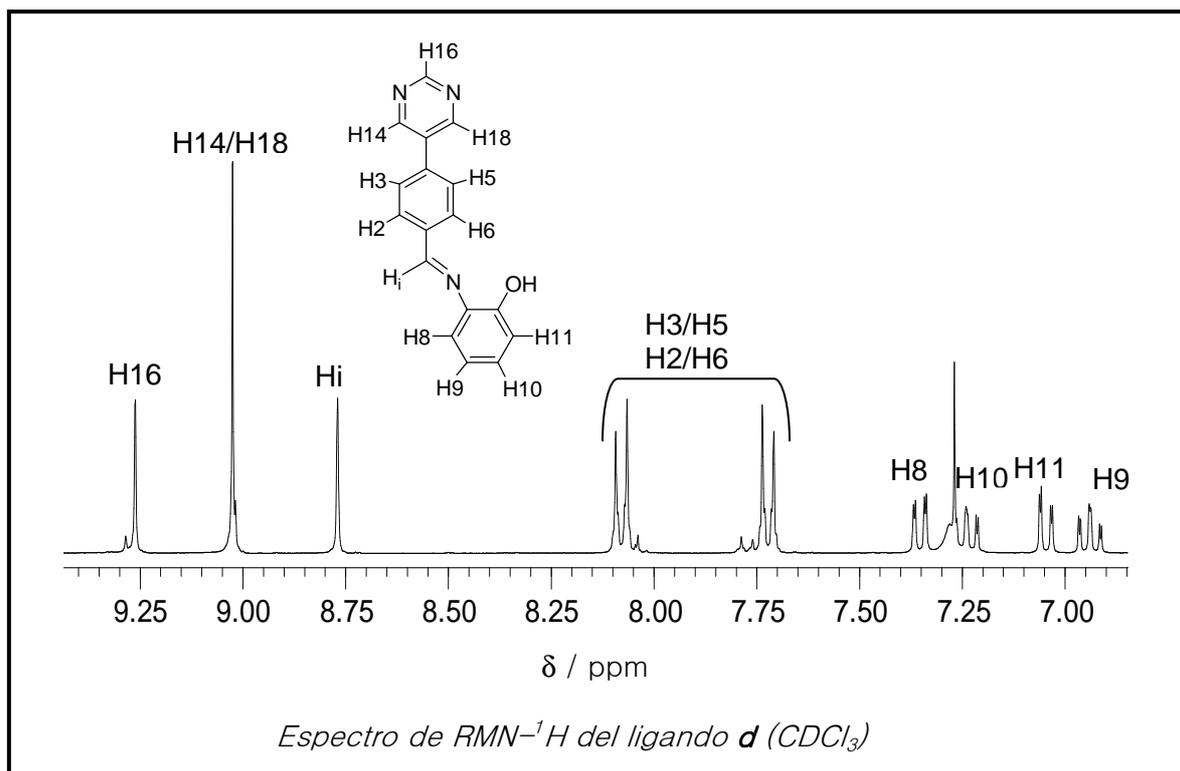
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Los protones H14/H18 se observan como un doblete a 7.6 ppm en los espectros de los ligandos **a** y **b** mientras que, en los ligandos **c** y **d** aparecen como un singlete a campo más bajo (*ca.* 9.0 ppm) debido a la proximidad de los dos átomos de nitrógeno del anillo de pirimidina que contribuyen a reducir el apantallamiento. Por otro lado, los protones equivalentes H15/H17 de los ligandos **a** y **b** se presentan como un doblete a 8.7 ppm. En los ligandos **c** y **d**, tal y como era de esperar, a campo bajo resuena el protón H16, presentándose como un singlete a 9.3 ppm.
- Para los ligandos **a**, **c** y **e-g** el patrón de señales debido al anillo fenólico es idéntico, observándose un doblete para H11 a 7.0 ppm. En torno a 7.3 ppm resuenan H8 y H10, que aparecen como un doblete (d) y un doble doblete (dd), respectivamente, aunque en algunos casos sus señales se llegan a solapar. A similares desplazamientos químicos pero con distintas multiplicidades aparecen las señales de los protones del anillo fenólico de los ligandos **b** y **d** (H8, dd; H9, td; H10, td; H11, dd).

En los espectros IR de los ligandos **a-g** se puede observar tanto la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , que aparece entre  $1600\text{--}1622\text{ cm}^{-1}$ , como la banda  $\nu(\text{OH})$  que se observa en torno a  $3360\text{ cm}^{-1}$ , salvo en el ligando **e** donde no ha podido ser asignada inequívocamente.

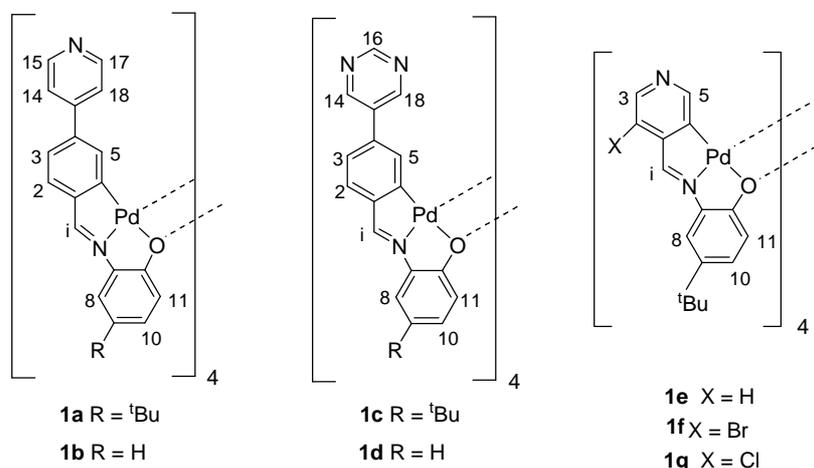


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



### 5.2.2. Complejos tetranucleares

Los ligandos **a-g** reaccionan con acetato de paladio en tolueno anhidro dando lugar a los complejos **1a-1e**, cuyas estructuras moleculares, como se discutirá a continuación, son las siguientes:



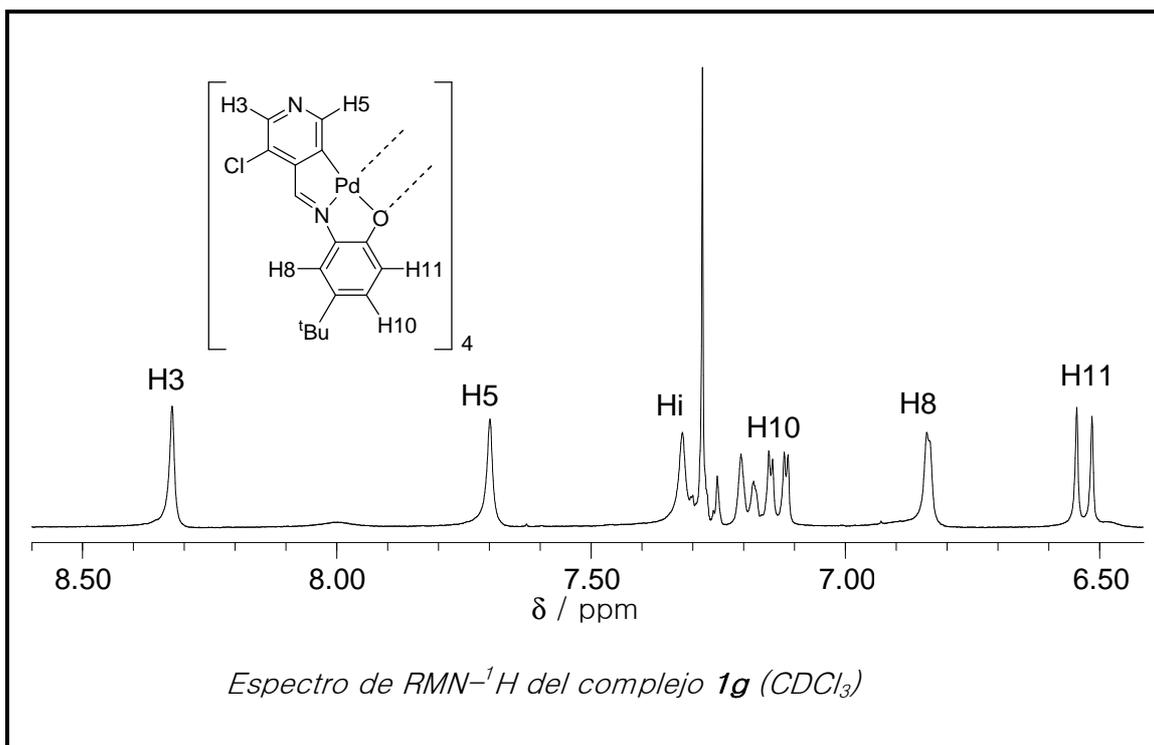
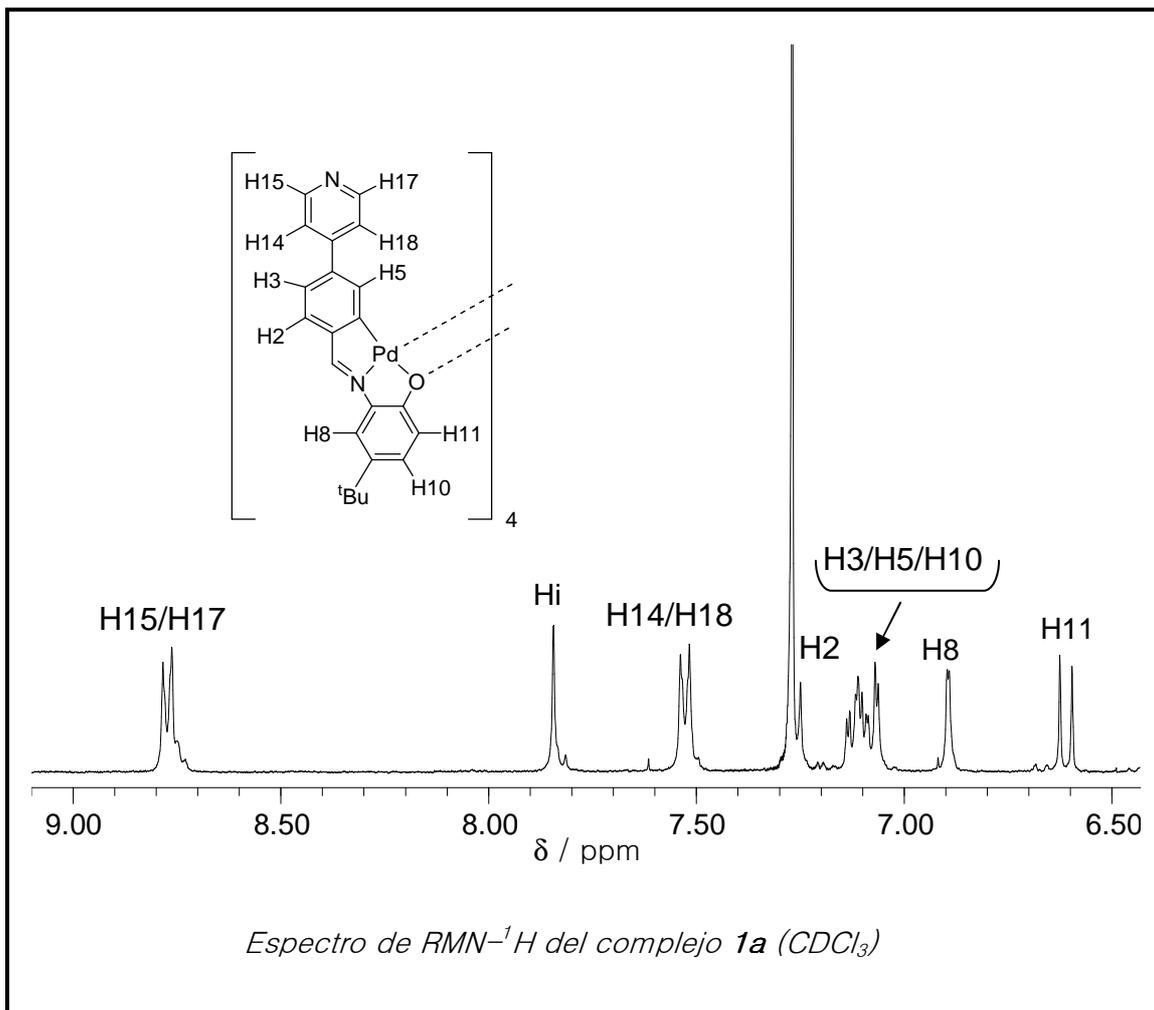
La formación del enlace N<sub>imínico</sub>-Pd a través del par electrónico del átomo de nitrógeno se confirma por la existencia de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  desplazada entre 21 y 41  $\text{cm}^{-1}$  hacia números de onda menores con respecto a los espectros de los ligandos libres. Además, en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se encuentra la señal del protón imínico notablemente desplazada hacia campo alto, entre 1 y 1.4 ppm respecto a su posición en el espectro del ligando libre.

La formación del enlace Pd-C6 viene demostrada por la ausencia de la señal de H6 en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los complejos, así como por la variación del patrón de acoplamiento del resto de los protones presentes en el anillo que se ha metalado. En consecuencia, H3 y H5 dejan de ser equivalentes observándose en algunos casos un acoplamiento entre ellos con una constante  $^4J(\text{H3H5})$  *ca.* 2 Hz.

Además, la coordinación del ligando al paladio se ve corroborada por un desplazamiento hacia campo alto de las señales debidas a los protones del anillo metalado (de hasta 1 ppm para H2 y H5).

Debido a la baja solubilidad de estos compuestos no se pudieron caracterizar por RMN de <sup>1</sup>H los complejos **1b** y **1d**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

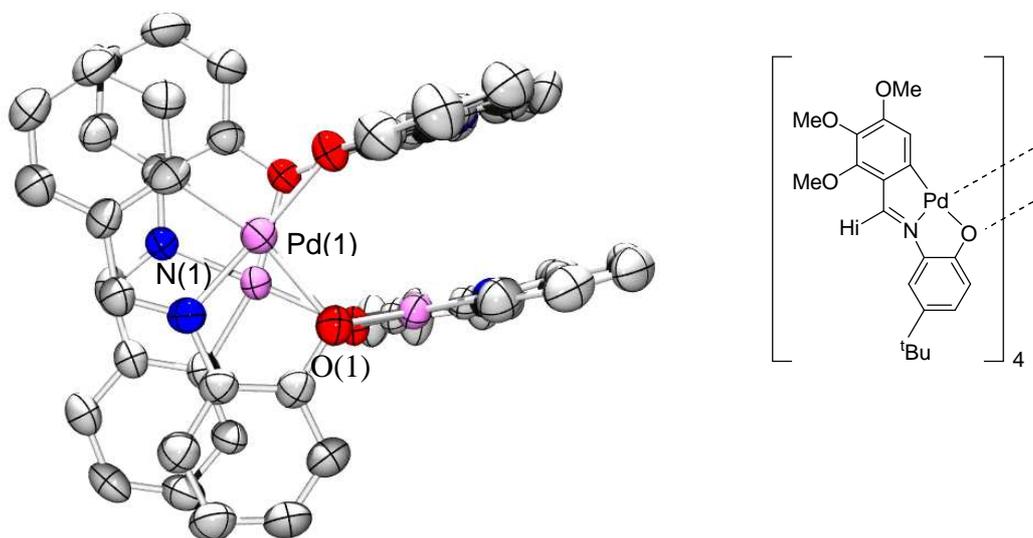


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Dada la gran tendencia del Pd(II) a formar complejos planocuadrados quedarían dos posiciones de coordinación aún por asignar. Una posibilidad a tener en cuenta sería la existencia de ligandos acetato puente en una estructura dinuclear, tal y como es común en complejos ciclometalados preparados por reacción con acetato de paladio; pero los espectros de IR y de RMN-<sup>1</sup>H, no muestran la presencia de dicho ligando.

Por otro lado, en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los complejos **1a** y **1e** no aparece la señal del protón del grupo -OH de lo que se deduce que el fenol se ha desprotonado. De acuerdo con esto y teniendo en cuenta la posibilidad de que el ligando actúe como tridentado [C,N,O], el tercer enlace debería formarse a expensas de un par de electrones no enlazante del oxígeno fenolato (Pd-O).

Respecto a la cuarta posición de coordinación, una posibilidad es que el átomo de oxígeno esté actuando como puente entre dos subunidades ciclometaladas (L-2H)Pd, tal y como se ha observado en otros derivados de ligandos [C,N,O] análogos<sup>1-3</sup> ya que la resolución de la estructura cristalina de algunos de estos complejos demuestra que son tetrámeros que se mantienen por la existencia de dichos enlaces puente<sup>3</sup>.



<sup>1</sup> A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.

<sup>2</sup> (a) C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Soláns, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82. (b) C. Chen, Y. Liu, S. Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1806.

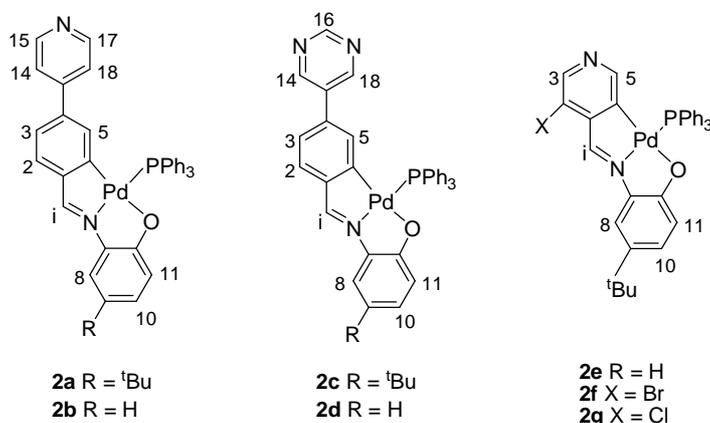
<sup>3</sup> J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

Este tipo de estructura tetramérica será comentada con mayor detalle más adelante (apartado 5.7.3.) pero su formación es coherente con el desplazamiento que experimentan algunas señales en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . Por ejemplo, la resonancia de los protones imínico y H2 se encuentra notablemente apantallada (en torno a 1–1.4 ppm con respecto al caso de los ligandos libre) lo que se achaca al hecho de que dichos protones se encuentran en la zona de apantallamiento originada por las corrientes de anillo de los anillos fenílicos de otro de los ligandos ciclometalados del tetrámero (tal y como se muestra en la figura de la página anterior, los ligandos ciclometalados se encuentran enfrentados dos a dos en una situación casi paralela).

En los espectros de masas FAB de la mayoría de los complejos, se observa la presencia de un cluster de picos cuya masa molecular y patrón isotópico concuerda con la del ión molecular  $[\text{M}]_4^+$ .

### 5.2.3. Complejos mononucleares con trifenilfosfina

La reacción de los compuestos **1a-1g** con trifenilfosfina en relación molar tetrámero:fosfina 1:4, ha permitido obtener los compuestos **2a-2g**.



La posición de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en los espectros IR de los compuestos muestra que se mantiene el enlace Pd-N, hecho que se ve confirmado por el desplazamiento de la señal del protón imínico a campo alto (*ca.* 0.8 ppm) respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres. Por otra parte, el hecho de que el protón imínico se observe menos apantallado que en los tetrámeros de partida indica que ha desaparecido el apantallamiento al que estaba sometido por la disposición paralela entre dos unidades ciclometaladas, de lo que se deduce que la naturaleza de estos compuestos debe ser monomérica.

La coordinación del átomo de paladio a la fosfina se ve confirmada por el acoplamiento que experimenta los protones H<sub>i</sub> y H5 con el núcleo de <sup>31</sup>P [<sup>4</sup>J(PH<sub>i</sub>) ~ 10 Hz; <sup>4</sup>J(PH5) ~ 4 Hz]. A su vez este último acoplamiento prueba que se mantiene el enlace Pd-C6.

Además, el apantallamiento que experimenta H5 (*ca.* 0.7 ppm respecto al tetrámero de partida) y los protones H14 y H18 (*ca.* 1 ppm) es el ejercido por las corrientes de anillo de los anillos fenílicos de la fosfina lo que muestra que ésta se encuentra coordinada en *cis* al carbono; coordinación que también queda reflejada en los valores de los desplazamientos químicos de la señal de la fosfina en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, en torno a 33 ppm.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

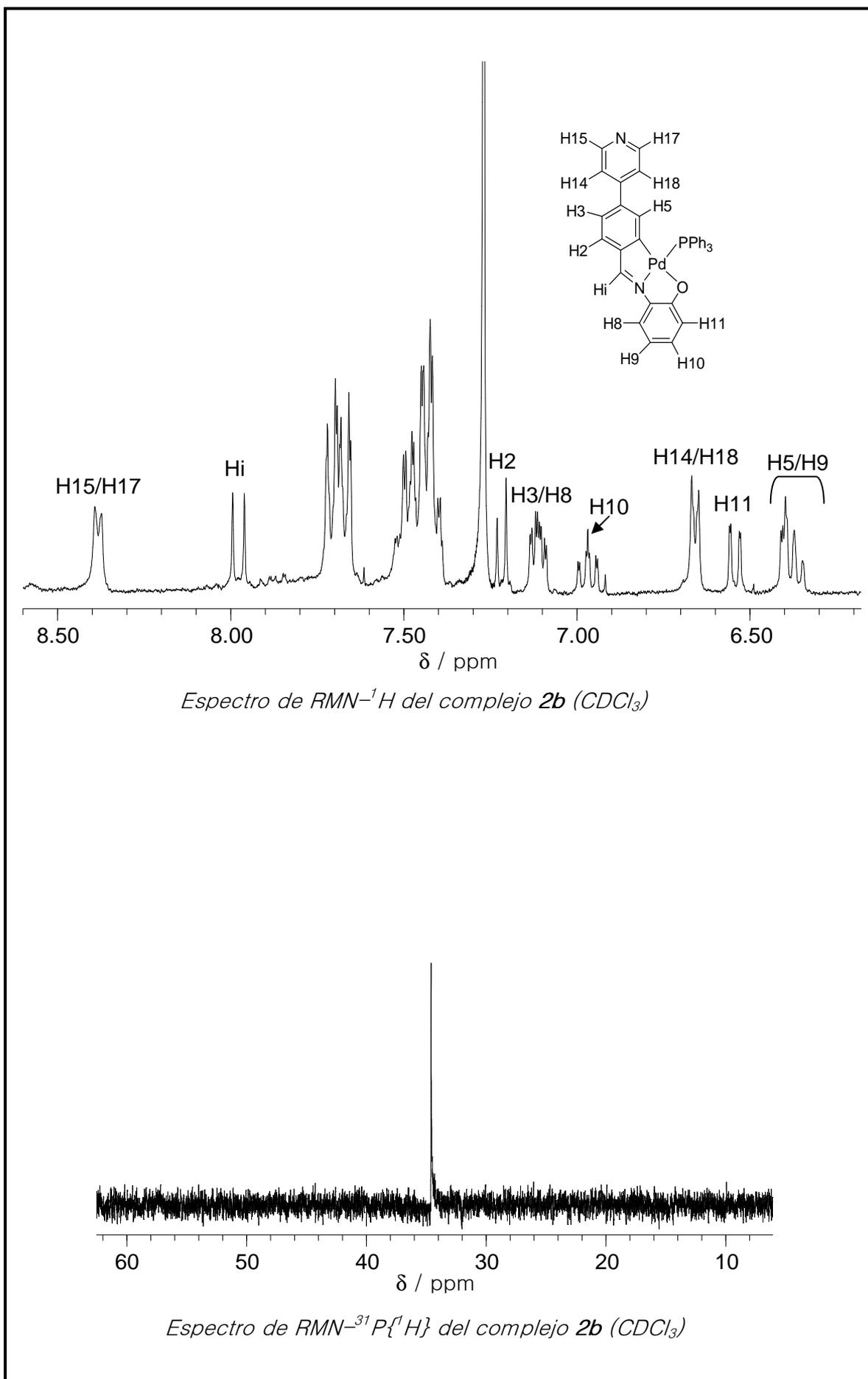
---

Teniendo en cuenta que los espectros de RMN-<sup>1</sup>H muestran la ausencia del hidrógeno fenólico, se puede afirmar que se mantiene la coordinación del átomo de oxígeno.

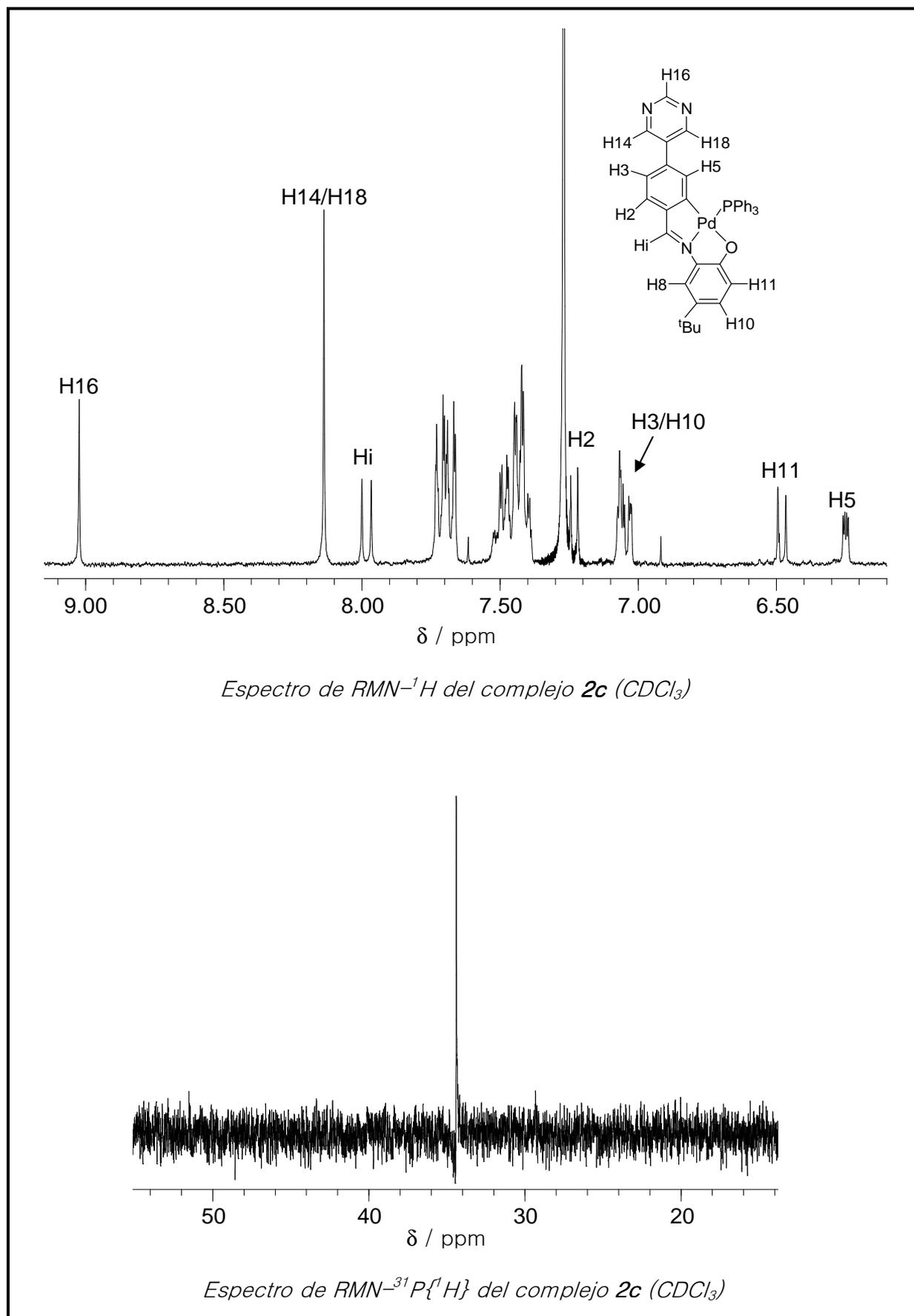
Por tanto, se puede concluir que la fosfina ha provocado simplemente la ruptura de los puentes de oxígeno en los tetrámeros de partida, dando lugar a monómeros en los que el ligando doblemente desprotonado sigue actuando como tricoordinado tipo [C,N,O], completándose la esfera de coordinación del Pd(II) con el ligando fosfina situado en *trans* al nitrógeno.

Los espectros de masas FAB de cada uno de los compuestos muestran los patrones de señales de los iones moleculares [M]<sup>+</sup> corroborando la formulación propuesta.

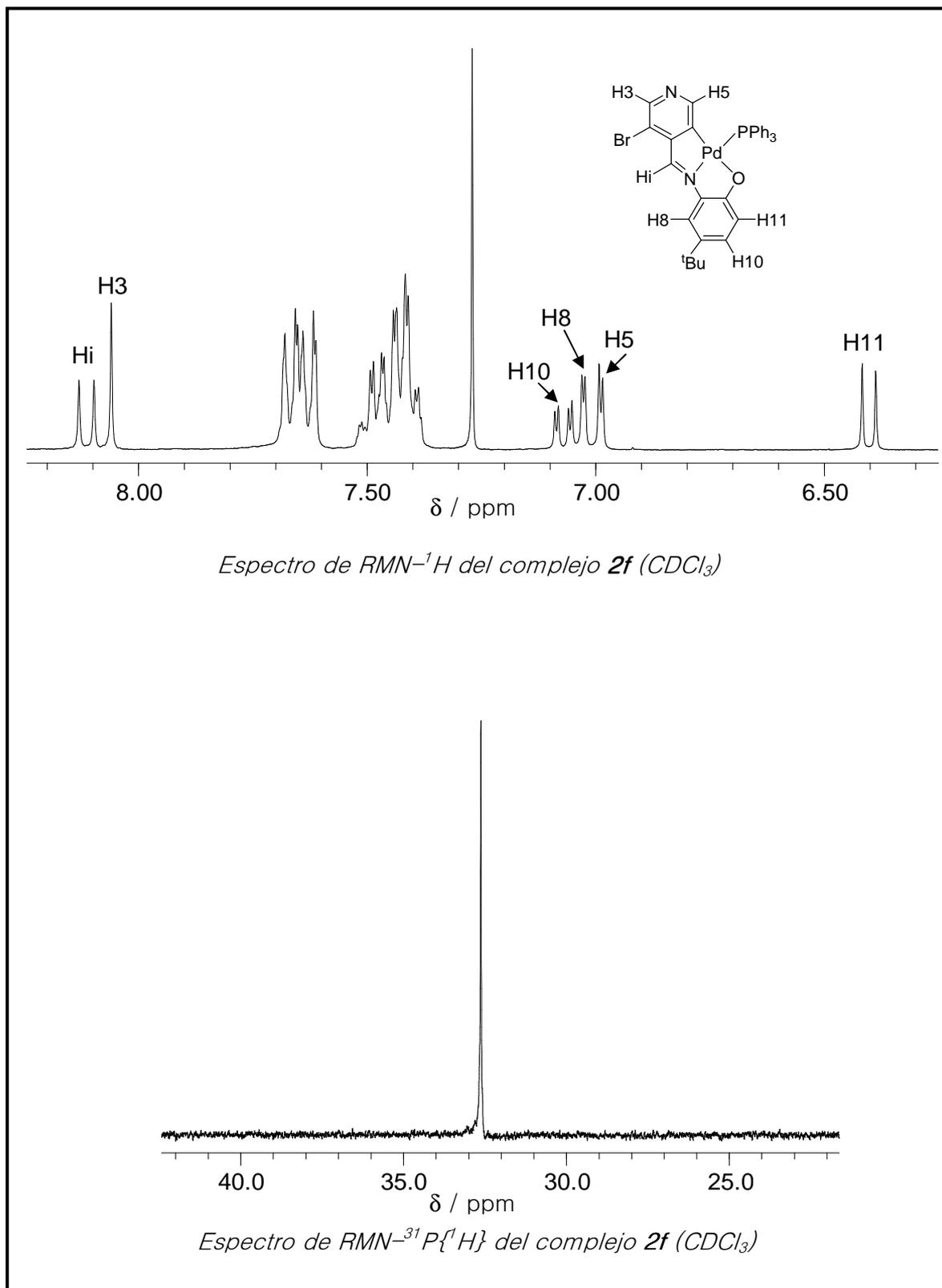
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

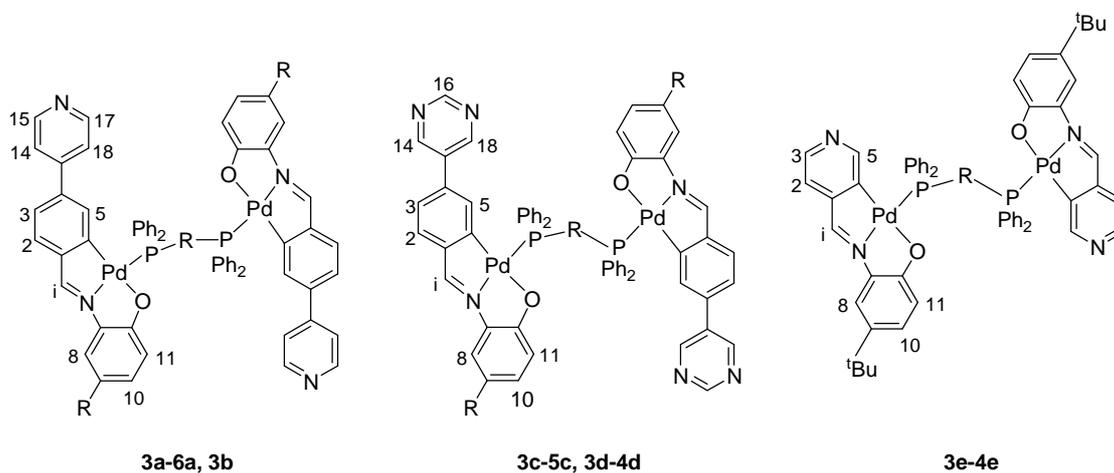


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



### 5.2.4. Complejos dinucleares con difosfinas

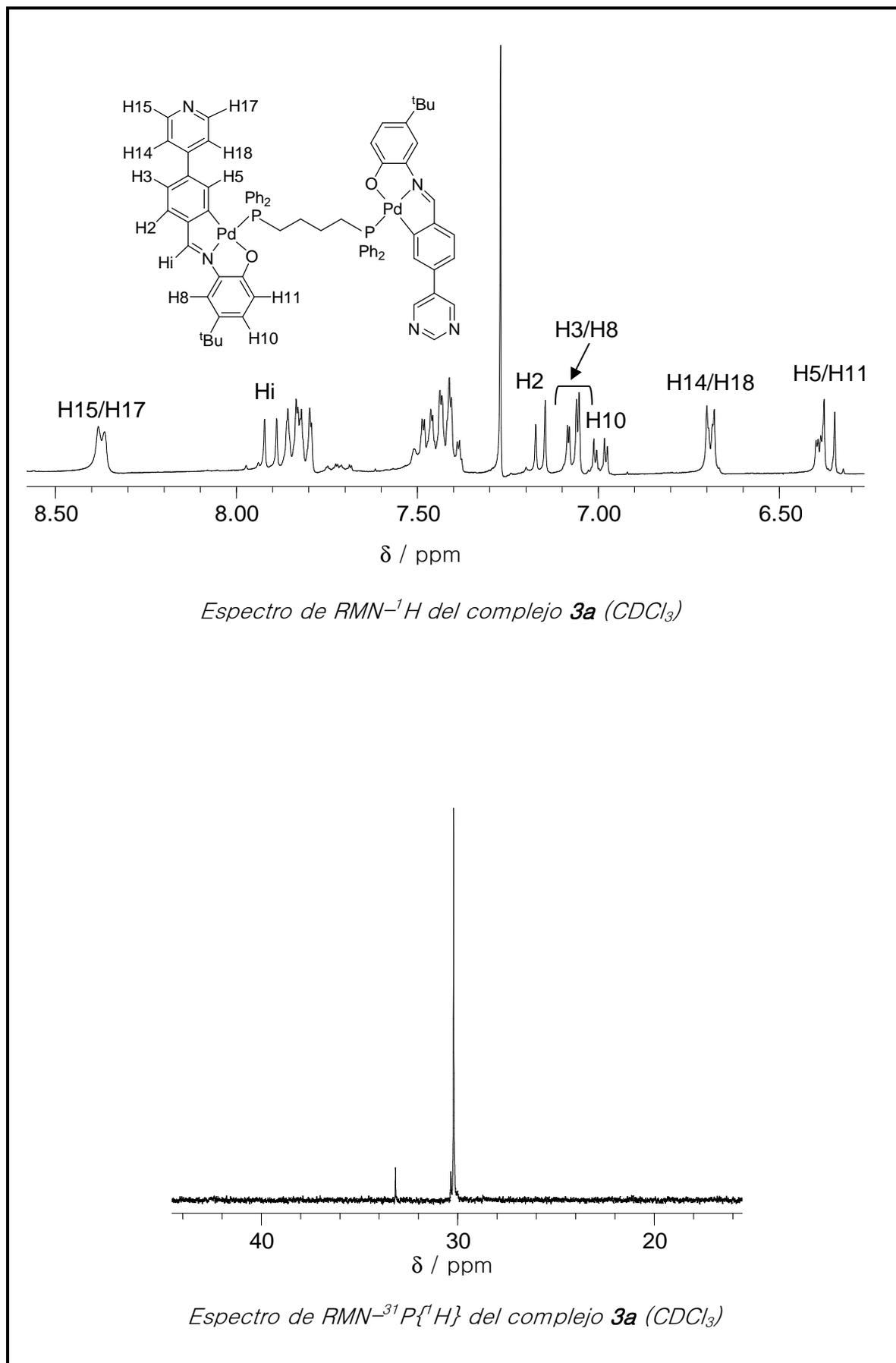
La reacción de los compuestos **1a-1e** con difosfinas terciarias: dppb, dpph, dppf, *t*-dppe, en relación molar tetrámero:difosfina 1:2, dio lugar a los productos **3a-6a**, **3b**, **3c-5c**, **3d-4d**, **3e** y **4e**, cuyas estructuras moleculares propuestas son;

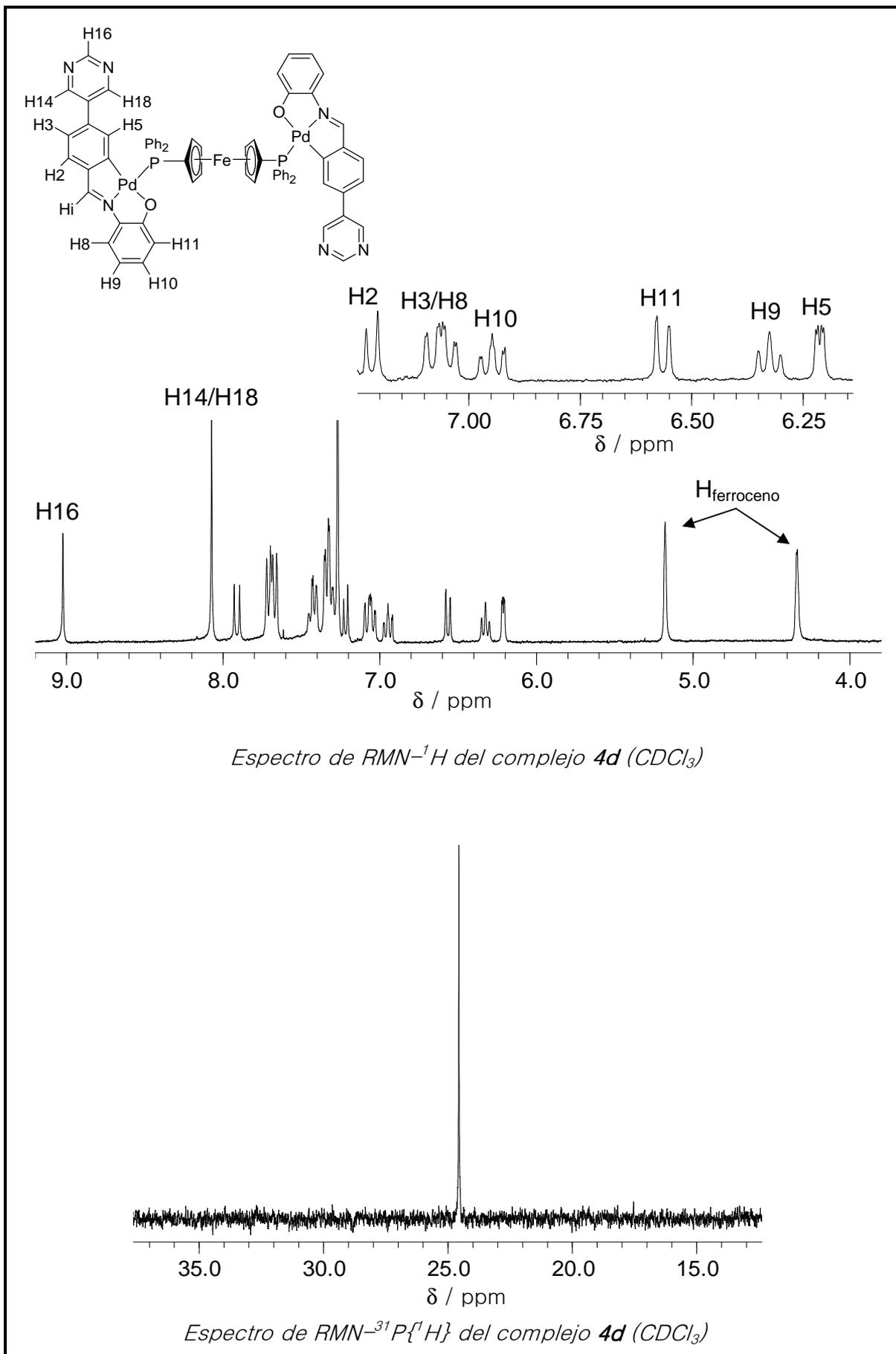


Los espectros de IR y RMN<sup>1</sup>H son muy similares a los descritos para los derivados con trifenilfosfina, y demuestran que los ligandos continúan actuando como tridentados tipo [C,N,O].

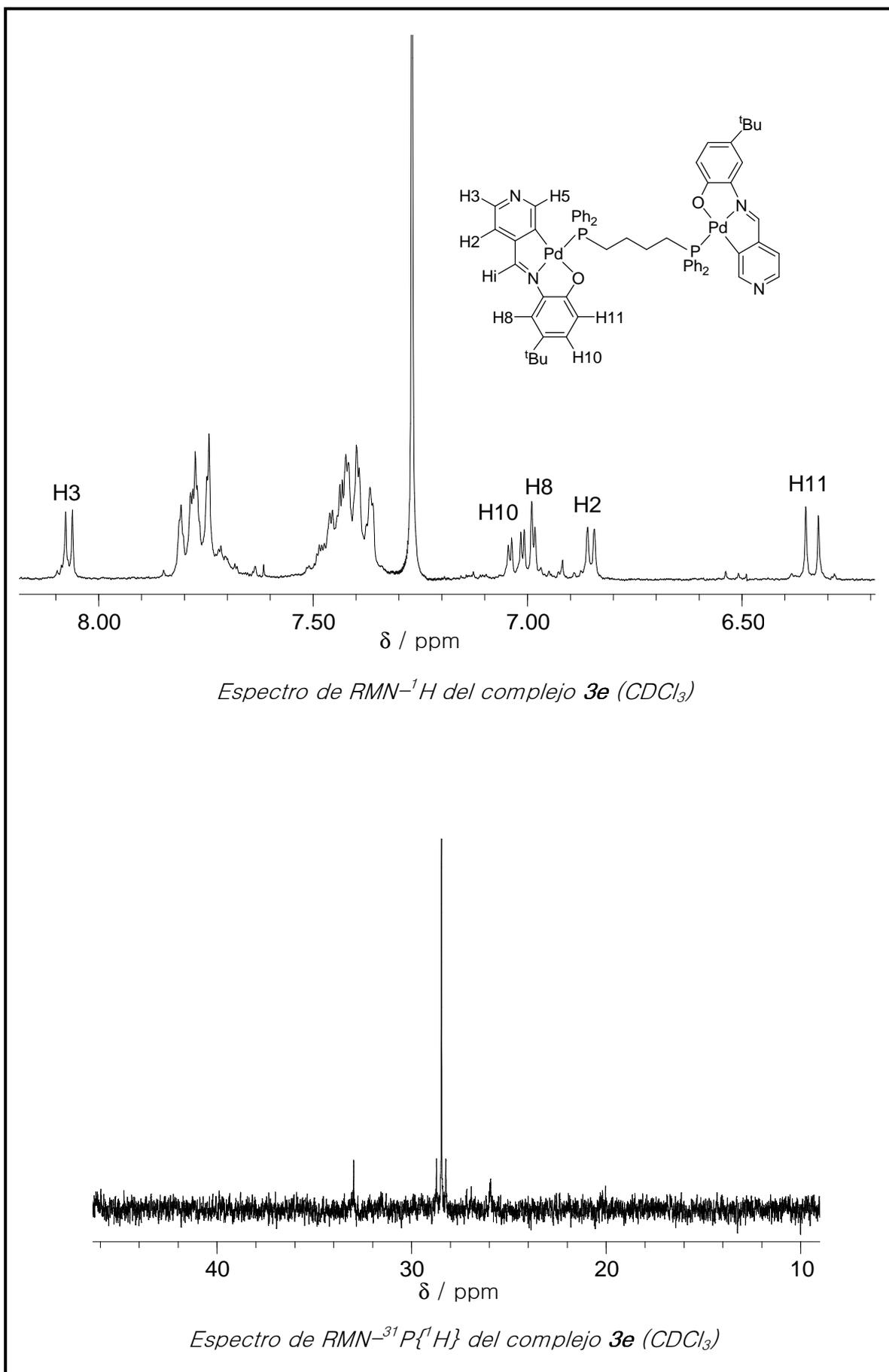
Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} muestran un único singlete en torno a 23–35 ppm, desplazado a campo bajo con respecto a la señal de la correspondiente difosfina libre, indicando que ambos átomos de fósforo se encuentran coordinados de modo equivalente y dispuestos en *trans* al nitrógeno. Por lo tanto, el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS





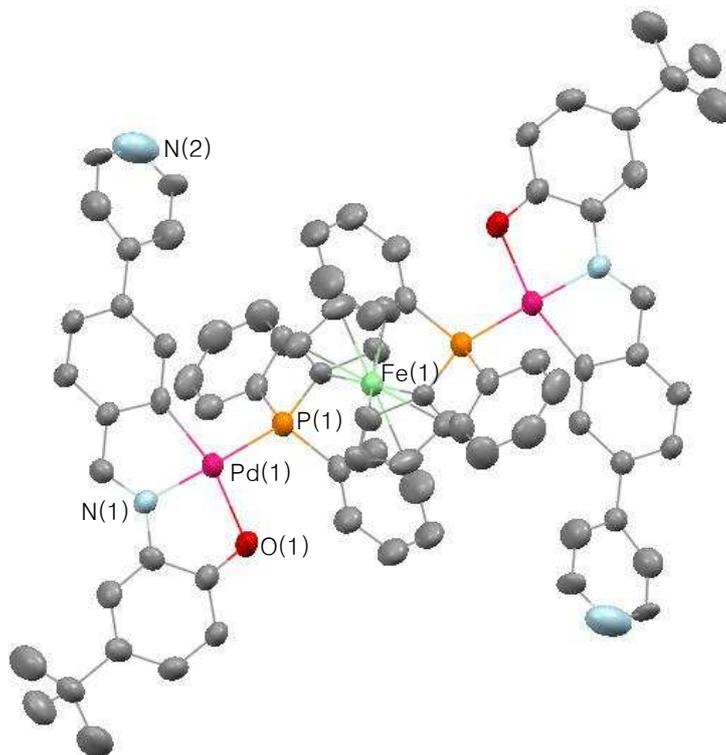
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los espectros de masas FAB de todos estos compuestos se observan las señales correspondientes al ión pseudomolecular  $[MH]^+$  con el patrón isotópico esperado para una especie dinuclear.

El crecimiento de monocristales de **4a** a partir de su disolución en 1,2-dicloroetano/diclorometano/n-hexano ha permitido estudiar su estructura mediante difracción de rayos X.



Estructura cristalina del complejo **4a**

La unidad asimétrica del cristal contiene media molécula del complejo y media molécula de 1,2-dicloroetano, pudiendo generarse la molécula entera mediante un centro de inversión situado en el átomo de hierro. El complejo **4a** está constituido por dos unidades ciclotmetaladas unidas a través de un ligando difosfina, dppf, que actúa como puente. El átomo de paladio se encuentra en coordinación aproximadamente planocuadrada, unido al carbono C(6) del anillo aromático metalado, al átomo de nitrógeno N(1) del grupo imino, al átomo de oxígeno O(1) del grupo fenol y al átomo de fósforo del ligando difosfina dppf.

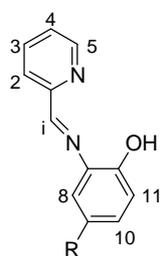
La suma de los ángulos de enlace en torno al paladio es de  $360.2^\circ$  y las distancias de enlace, Pd(1)–C(6) 1.982(7) Å; Pd(1)–N(1) 2.022(5) Å; Pd(1)–O(1)

2.101(5) y Pd(1)–P(1) 2.275(2), son similares a las observadas en compuestos de este tipo<sup>4-10</sup>.

### 5.3. ESTUDIO DE COMPUESTOS DERIVADOS DE LIGANDOS TRIDENTADOS [N,N,O]

#### 5.3.1. Ligandos h, i

La condensación de Schiff de 2-piridinacarboxaldehído con la amina, sea 2-aminofenol ó 2-amino-4-tertbutil-fenol, en cloroformo da lugar a los ligandos h e i.



h R = H

i R = <sup>t</sup>Bu

En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H realizados en DMSO-d<sub>6</sub>, se distingue la señal del protón imínico (HC=N) en torno a 8.8 ppm. Por lo que respecta a los protones del anillo de piridina: a campo bajo resuena H5 (ca. 8.7 ppm), el protón H2 aparece como un doblete ca. 8.4 ppm, el protón H4 se observa ca. 7.5 ppm como un multiplete debido al acoplamiento que experimenta con los protones: H3 [<sup>3</sup>J(H3H4)=7.5 Hz], H5 [<sup>3</sup>J(H4H5)=4.8 Hz] y H2 [<sup>4</sup>J(H2H4)=1.2 Hz] y, por último el protón H3 resuena como un triplete de dobletes centrado en (h: 7.1; i: 7.9 ppm).

<sup>4</sup> A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

<sup>5</sup> J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 21.

<sup>6</sup> S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 448, 79.

<sup>7</sup> B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, J. C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4160.

<sup>8</sup> A. Yoneda, M. Ouchi, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *Chem. Lett.*, **1993**, 709.

<sup>9</sup> A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *Organometallics.*, **1994**, 4912.

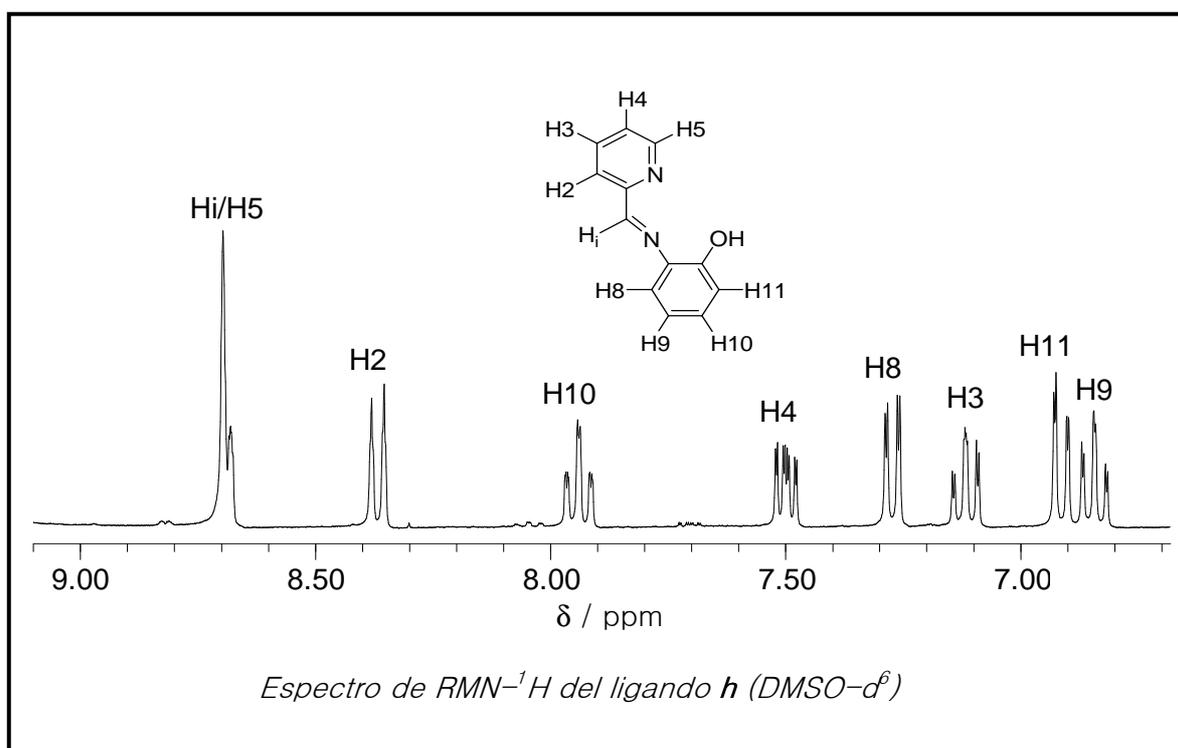
<sup>10</sup> Y. Elerman, A. Emali, O. Atakol, I. Svoboda, *Acta Cryst., Sect. C.*, **1995**, 51, 2344.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Respecto a los protones del anillo fenólico del ligando **h** se observa que en torno a 6.9 ppm aparecen las señales correspondientes a H11 y H9 como un dd y td, respectivamente. También se distingue a 7.3 ppm un doble doblete correspondiente al protón H8 y a campo más bajo aparece la señal del protón H10 (7.9 ppm) como un triplete de dobletes.

Con distintas multiplicidades pero a similares desplazamientos químicos, exceptuando H10 que se observa desplazado respecto al ligando anterior a 0.8 ppm hacia campo alto, aparecen las señales de los protones del anillo fenólico del ligando **i** (H8, d; H10, dd; H11, d).

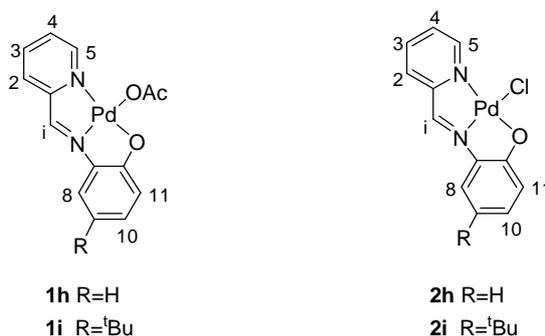
La señal del grupo -OH se observa a 9,98 (**h**) y 8,22 (**i**) ppm.



Por otra parte en los espectros de IR de ambos ligandos se observa la banda de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  mientras que la correspondiente a la banda  $\nu(\text{OH})$  únicamente se ha podido asignar en el espectro de **h** a  $3373\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.2. Complejos mononucleares con ligandos acetato y cloro terminales

La reacción de los ligandos **h** e **i** con acetato de paladio en tolueno anhidro conduce a la formación de los complejos **1h** e **1i**. Al ser estos últimos tratados con NaCl en Me<sub>2</sub>CO/H<sub>2</sub>O se produce la sustitución del ligando acetato por un cloro obteniéndose los complejos **2h** e **2i**. El compuesto **2h** también se ha sintetizado por reacción directa del ligando **h** con K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] en una mezcla de agua/etanol.



Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H en DMSO-*d*<sub>6</sub> de ambos tipos de complejos son similares, observándose un desplazamiento de la señal del protón imínico hacia campo alto en torno a 0.3 ppm respecto a su posición en el espectro del ligando libre, lo que sugiere que la coordinación del grupo imino al paladio tiene lugar a través del par solitario del nitrógeno. Esto se ve corroborado, además, por un desplazamiento de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  entre 20 y 55 cm<sup>-1</sup> hacia números de onda menores que en el ligando. A la vista del espectro de RMN-<sup>1</sup>H se puede comprobar que no ha tenido lugar la metalación del ligando sobre C2 sino la coordinación a través del átomo de nitrógeno piridínico, dado que se observa un patrón de señales (incluyendo la resonancia de H<sub>2</sub>) similar al observado en el ligando libre.

Sin embargo, los desplazamientos químicos de los protones debidos a los complejos **1h/1i** y **2h/2i** difieren de forma significativa de los del ligando sin metalar. Así, podemos comprobar que, como resultado de la coordinación del ligando al paladio, la señal del protón H5 se desplaza hacia campo alto siendo dichos desplazamientos más acentuados para los complejos **1h/1i** (0.80 ppm)

puesto que en los compuestos **2h/2i** (0.35 ppm) la presencia del ligando cloro terminal contribuye a reducir el apantallamiento.

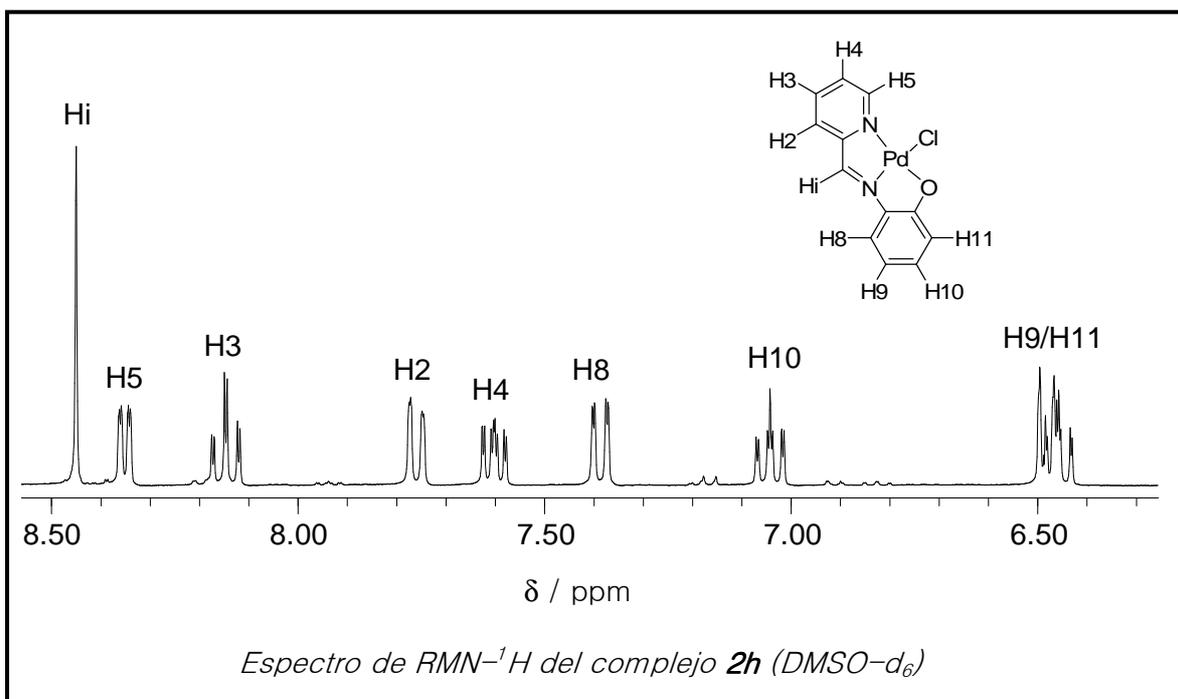
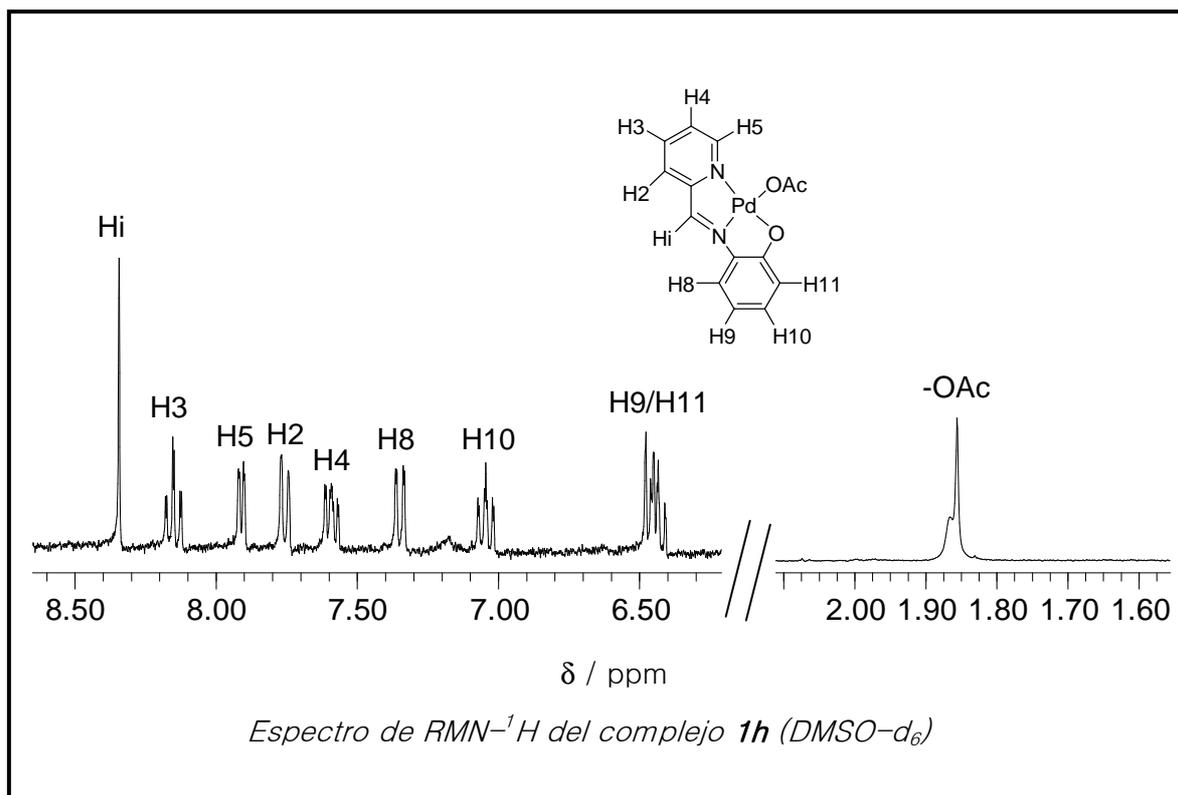
Por el contrario, las señales de los protones H4 y H3 se desplazan hacia campo bajo, desplazamiento más acusado para la señal debida al protón H3 (se desplaza *ca.* 1 ppm respecto al espectro del ligando).

Por otra parte en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los dos tipos de complejos no aparece la señal -OH indicando que el grupo -OH fenólico se ha desprotonado y coordinado al paladio.

Además, los espectros de masas FAB revelan la presencia del fragmento [(L-H)Pd]<sup>+</sup>, lo cual concuerda con la formulación propuesta.

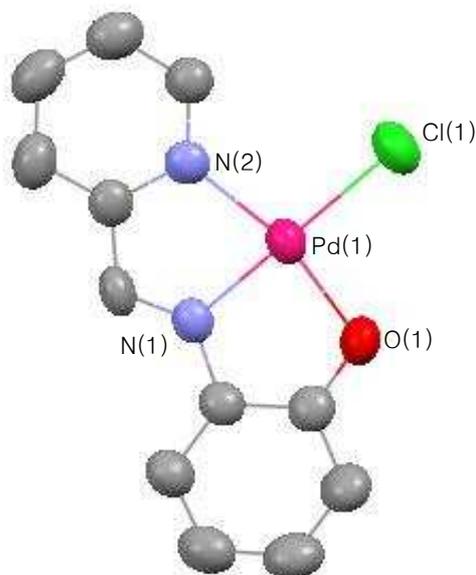
La cuarta posición de coordinación de los complejos **1h** y **1i** esta ocupada por un ligando acetato terminal, dado que en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observa la señal debida al grupo acetato en torno a 1.8 ppm y en el espectro de IR se registran las bandas de vibración  $\nu(\text{COO})$  correspondientes a un ligando acetato monodentado: [ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \approx 1550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) \approx 1321 \text{ cm}^{-1}$ ]. Sin embargo, en los complejos **2h** y **2i** la cuarta posición de coordinación estará ocupada por un ligando cloro terminal ya que en sus espectros de RMN de <sup>1</sup>H e IR no se observa la presencia del ligando acetato. Además, la presencia del ligando cloro queda confirmada por la resolución de la estructura cristalina del compuesto **2h**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La obtención de monocristales del complejo **2h** a partir de su disolución en cloroformo ha permitido confirmar la estructura propuesta mediante difracción de rayos X.



Estructura cristalina del compuesto **2h**

Los ángulos de enlace del entorno del paladio resultan ser: N(1)–Pd(1)–N(2) 84.22(16)°; N(1)–Pd(1)–N(2) 80.98(17)°; O(1)–Pd(1)–Cl(1) 96.25(10)°; N(2)–Pd(1)–Cl(1) 98.59(12)° lo que indica una disposición planocuadrada ligeramente distorsionada. Se observa que los ángulos más pequeños son los correspondientes a los dos anillos quelato. Respecto a las distancias de enlace al metal, se comprueba que las dos distancias de enlace Pd–N<sup>11</sup> son prácticamente iguales debido a la similar influencia *trans* de los átomos de cloro y de oxígeno. Las distancias de enlace Pd(1)–Cl(1) 2.295(14) y Pd(1)–O(1) 2.012(3) Å, son similares a las observadas en complejos análogos<sup>12,13</sup>.

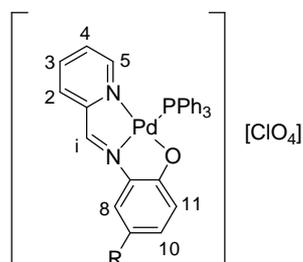
<sup>11</sup> (a) A. Bacchi, M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Pelagatti, S. Ugolotti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2179. (b) C. Bianchini, G. Lenoble, W. Oberhauser, S. Parisel, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4794. (c) J. Vicent, J. A. Abad, M–J. López–Sáez, P. G. Jones, *Organometallics*, **2006**, 25, 1851.

<sup>12</sup> A. Fernández, P. Uría, J. J. Fernández, M. López–Torres, A. Suárez, D. Vázquez–García, M. Teresa Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 620, 8.

<sup>13</sup> A. Fernández, D. Vázquez–García, J. J. Fernández, M. López–Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

### 5.3.3. Complejos mononucleares con trifenilfosfina

La reacción de los complejos **2h** y **2i** con  $\text{AgClO}_4$  y trifenilfosfina en relación molar complejo:fosfina 1:1 en acetona ha permitido obtener los compuestos **3h** y **3i** para los que se propone la siguiente estructura:



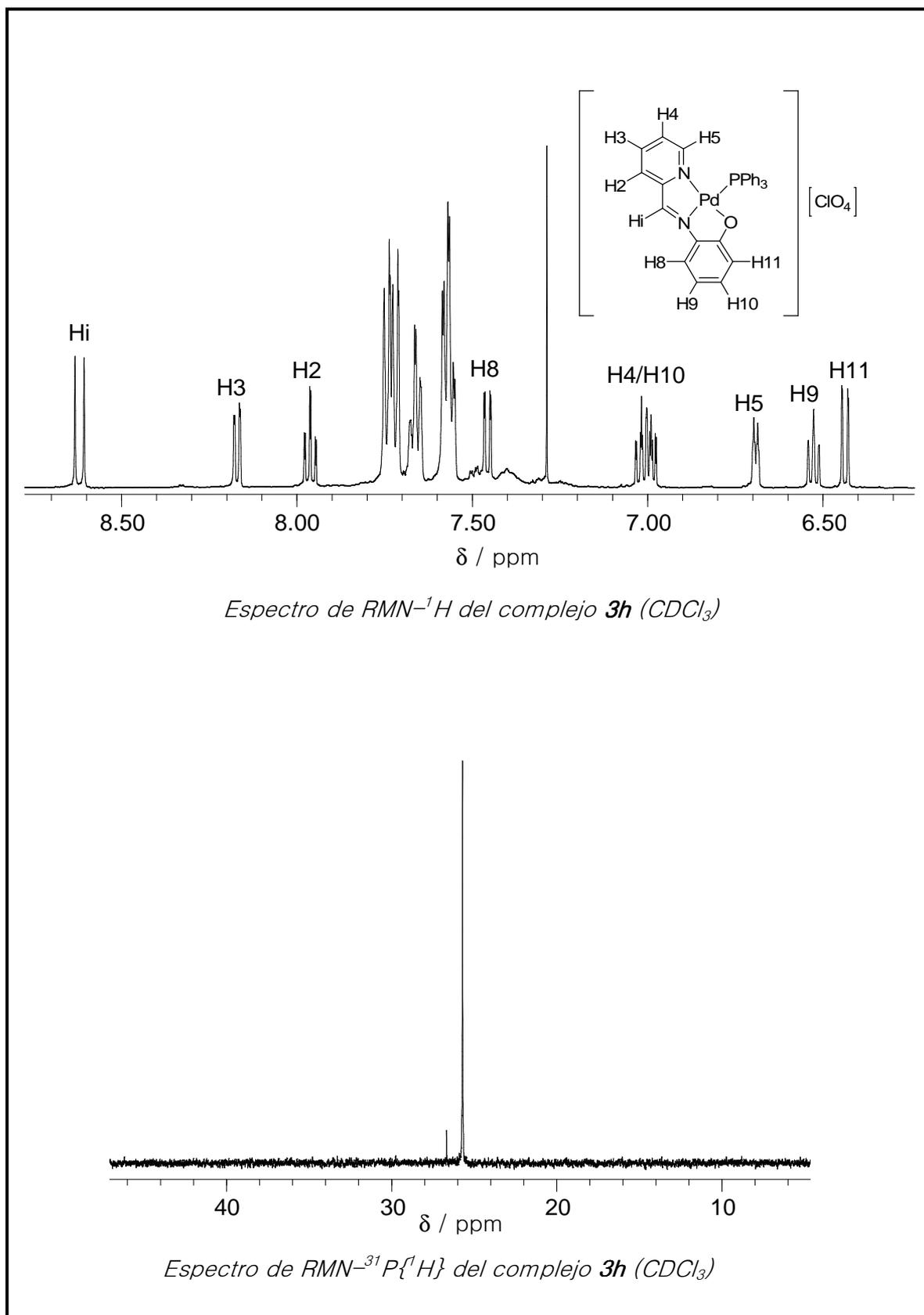
**3h** R = H  
**3i** R = <sup>t</sup>Bu

Los espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  realizados en  $\text{DMSO-d}_6$  y de IR son coherentes con la presencia del ligando actuando como tridentado [N,N,O].

Respecto a la coordinación de la fosfina al paladio, ésta queda confirmada tanto por el acoplamiento que experimenta el  $^{31}\text{P}$  con el  $\text{H}_i$  [ $^4J(\text{PH}_i)$  *ca.* 13 Hz], estando por tanto, en una disposición *trans* al nitrógeno imínico, como por la señal de la fosfina en el espectro de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  que aparece en torno a 25.5 ppm. Dicha disposición se ve corroborada, por otra parte, por la posición de la señal correspondiente al protón  $\text{H}_5$  que se encuentra desplazada a campo alto, *ca.* 1.6 ppm respecto al complejo precursor **2h/2i**, debido al apantallamiento que generan los anillos fenílicos de la fosfina sobre dicho protón.

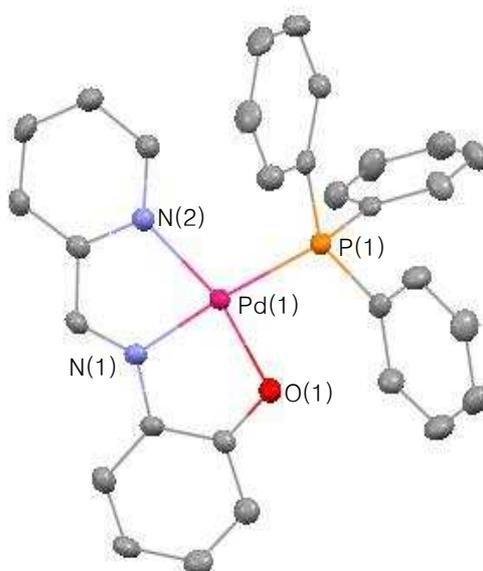
Las medidas de conductividad realizadas en acetonitrilo permitieron comprobar el comportamiento de estos dos compuestos como electrolitos 1:1, además de observarse en el espectro de IR la presencia del contraión  $\text{ClO}_4^-$  a través de las bandas  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  registradas a  $1133\text{ cm}^{-1}$  y  $1034\text{ cm}^{-1}$  para **3h** y **3i**, respectivamente.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por evaporación de una disolución del compuesto **3h** en acetona se obtuvieron monocristales, cuyo estudio por difracción de rayos X permitió determinar de forma inequívoca su estructura en estado sólido, siendo ésta coherente con la supuesta a la vista de los resultados procedentes de las anteriores técnicas.



Estructura cristalina correspondiente al catión **3h**

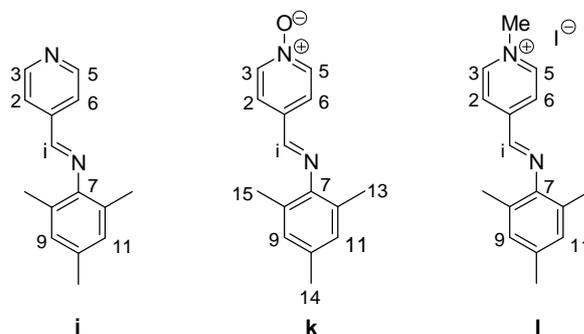
El entorno de coordinación del átomo de paladio está compuesto por el átomo de nitrógeno de piridina N(2), el átomo de nitrógeno imínico N(1), el átomo de oxígeno O(1) y el átomo de fósforo de trifenilfosfina P(1). A la vista de los ángulos de enlace [N(1)–Pd(1)–O(1) 83.36(11)°; N(1)–Pd(1)–N(2) 79.75(11)°; O(1)–Pd(1)–P(1) 92.61(7)°; N(2)–Pd(1)–P(1) 104.40(8)°] se observa que presentan diferencias significativas respecto al ángulo teórico de 90° por lo que el entorno de coordinación del Pd(II) es plano cuadrado distorsionado.

Las distancias de enlace que implican la coordinación del ligando al paladio son de la misma magnitud que las observadas en su compuesto precursor (**2h**) y similares a las encontradas en la bibliografía <sup>14</sup>.

<sup>14</sup> (a) E. Peris, J. A. Mata, V. Moliner, *J. Chem. Soc; Dalton Trans.*, **1999**, 3893. (b) I. Angurell, I. Martínez-Ruiz, O. Rossell, M. Seco, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Font-Bardia, X. Soláns, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3882.

5.4. ESTUDIO DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE  
LIGANDOS BIDENTADOS [C,N]

5.4.1. Ligandos j, k, l



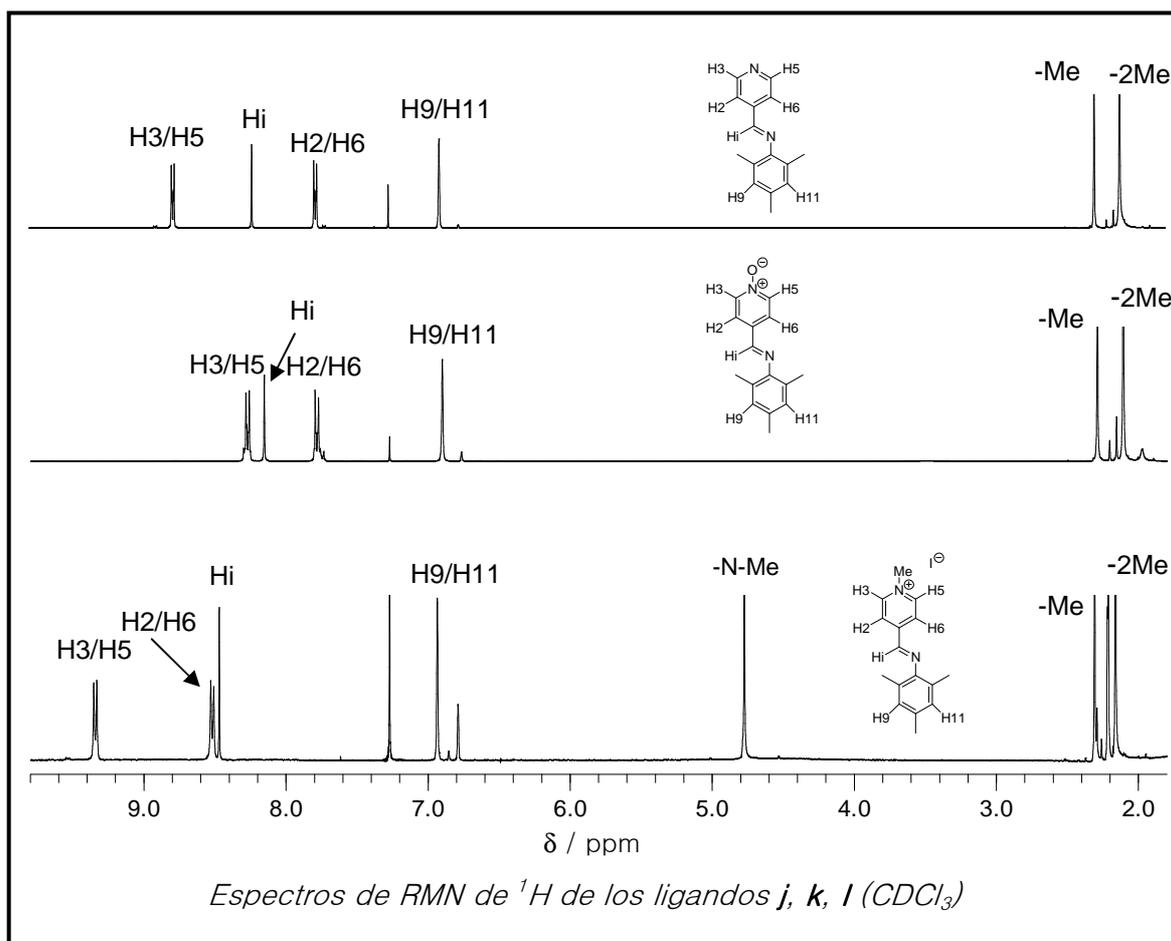
Los ligandos **j** y **k** se han obtenido en alto rendimiento ( $\sim 90\%$ ) por condensación de Schiff del aldehído y la amina correspondientes. La N-metilación del átomo de nitrógeno del anillo de piridina presente en **j** con IMe en tolueno anhidro a  $90^\circ\text{C}$ , conduce a la obtención del ligando **l**.

Los espectros de IR presentan una banda  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , característica de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , que confirma la existencia del grupo imínico.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtenidos para los ligandos **j** y **k** se observa una señal singlete a 8.2 ppm que se asigna al protón imínico. Las señales correspondientes al anillo de piridina aparecen como dos dobletes: H3/H5 resuenan a 8.8 ppm en **j** y para el ligando **k** a 8.3 ppm; los protones H2/H6 aparecen en los dos ligandos a 7.8 ppm. Un singlete a 6.9 ppm es asignado a los protones H9/H11 y dos singletes a 2.3 y a 2.1 ppm son atribuidos a los dos grupos metilo presentes en el anillo fenílico.

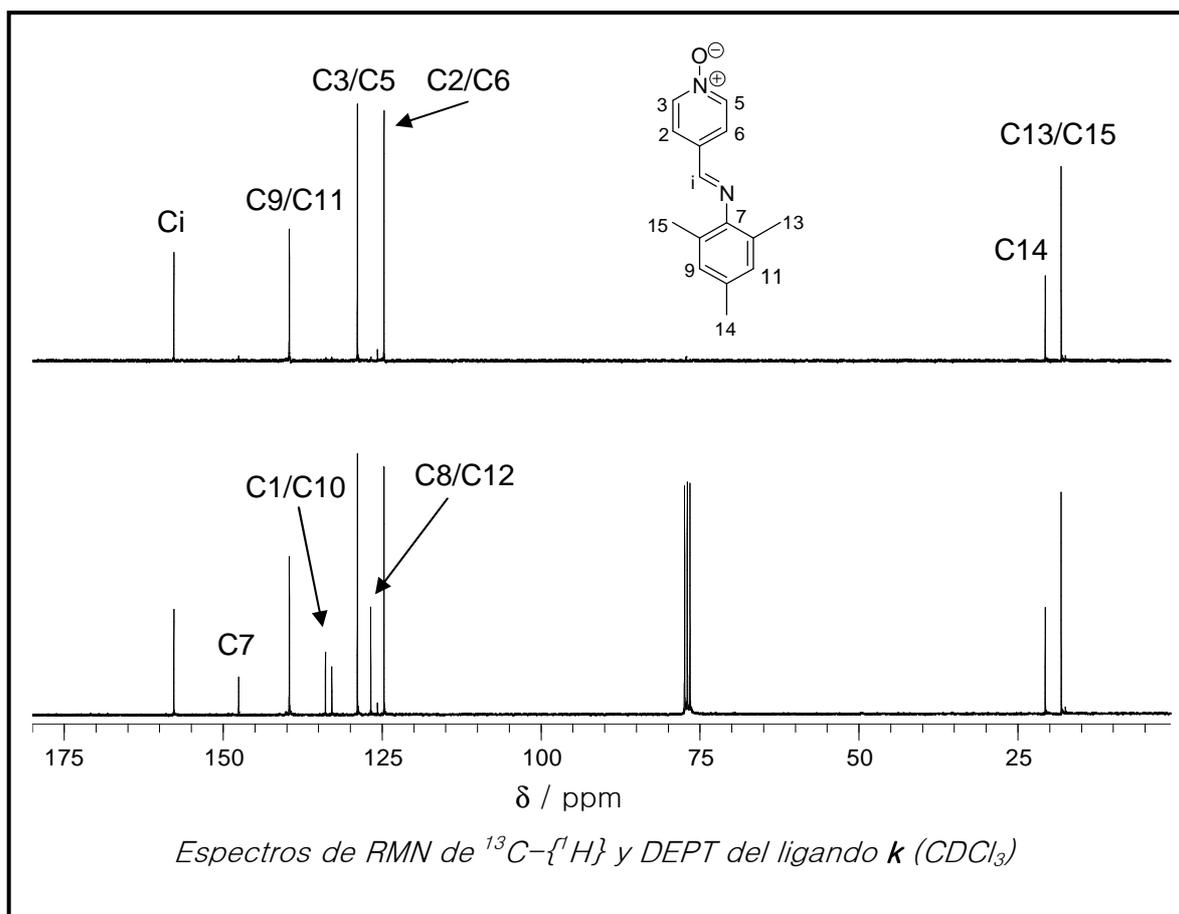
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **l** se asemeja al de los ligandos **j** y **k** pero en comparación con éstos se observa la señal debida al grupo N-CH<sub>3</sub> y el resto de señales se encuentran desplazadas a campo bajo.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

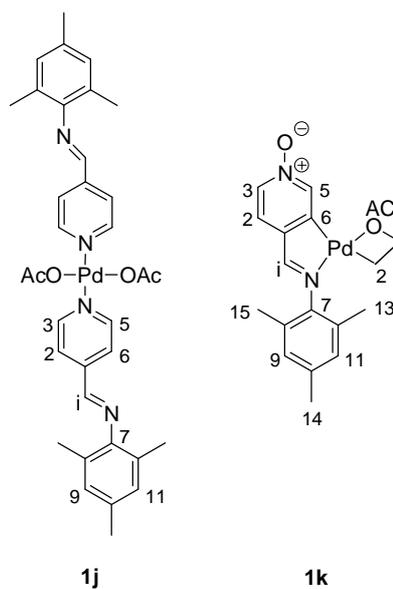


El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  realizado para el ligando **k** muestra una señal a 157.8 ppm correspondiente al carbono C<sub>i</sub>. Las señales debidas a los carbonos aromáticos se sitúan a: 147.6; 139.6; 128,9; 126.8, 124.7, y son asignadas con ayuda del espectro DEPT: C<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>, C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub> y C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>, respectivamente. Dos señales a 133.9 y a 132.9 son atribuidas a los carbonos cuaternarios C<sub>1</sub> y C<sub>10</sub>, las cuales desaparecen en el DEPT pero no pudieron ser asignadas individualmente. A campo más bajo se identifican los carbonos alifáticos C<sub>14</sub> y C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> a 20.7 y a 18.2 ppm, respectivamente.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

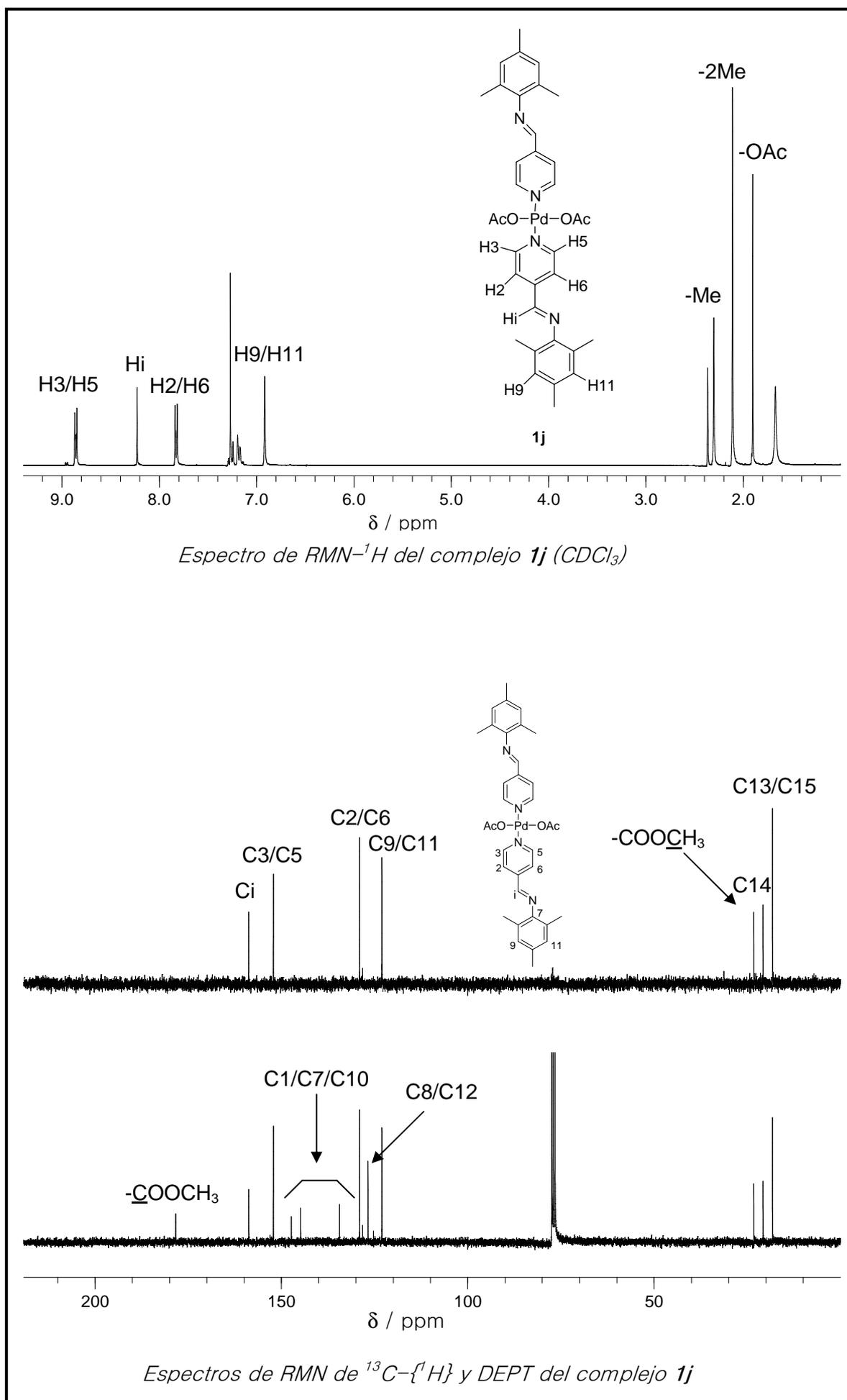


### 5.4.2. Complejo dímico con ligandos acetato puente (y compuesto de coordinación)



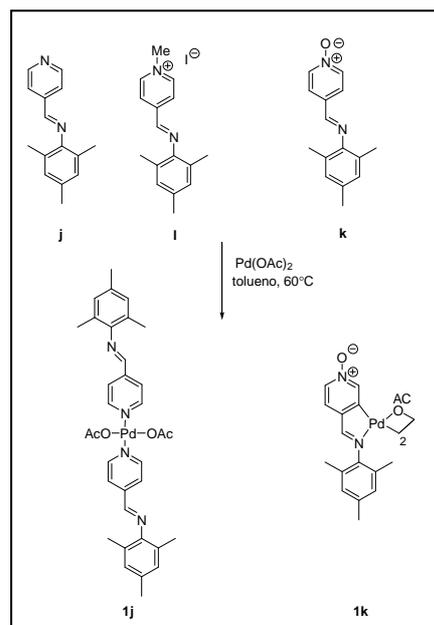
La reacción del ligando base de Schiff **j** con acetato de paladio en tolueno anhidro a 60°C conduce a la obtención de un complejo no ciclometalado **1j**, en el que dos unidades de **j** se encuentran coordinadas al centro de paladio a través del átomo de nitrógeno de la piridina completándose la esfera de coordinación con dos ligandos acetato terminales. Aún a pesar de haberse probado otras condiciones de reacción (diclorometano, RT; ácido acético,  $\Delta$ ) se obtiene siempre el compuesto de coordinación **1j**. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  están presentes todas las señales de los protones aromáticos, incluyendo la debida a H2/H6, lo que sugiere que el ligando no está metalado. La banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  mostrada a  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $1605\text{ cm}^{-1}$  para el ligando libre) sugiere la no coordinación del ligando al paladio a través del nitrógeno de la imina. Esto último se confirma por la presencia en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la señal singlete a 8.22 ppm debida al protón iminico prácticamente en la misma posición que en el espectro del ligando libre **j** (8.23 ppm). El espectro de IR muestra, además, fuertes bandas a  $1300$  y  $1555\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones simétrica  $\nu_s(\text{COO})$  y asimétrica  $\nu_{as}(\text{COO})$  las cuales, corresponden con la posición esperada para ligandos acetato mono-coordinados. Esto último se ve corroborado por la presencia en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una señal singlete para los protones acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  a 2.29 ppm y en el espectro de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  dos señales correspondientes a los carbonos acetato:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (178.4 ppm) y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (23.2 ppm).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El tratamiento del ligando **I**, en el cuál el átomo de nitrógeno de la piridina se encuentra metilado<sup>15</sup> para anular su capacidad coordinativa, con acetato de paladio(II) no da lugar al esperado compuesto ciclometalado sino nuevamente al compuesto de coordinación provocado por la desmetilación que sufre el ligando bajo esas condiciones de reacción. El empleo de otras condiones menos drásticas tales como: Pd(OAc)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT; K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, RT; Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, NaOAc/MeOH no tuvo éxito.

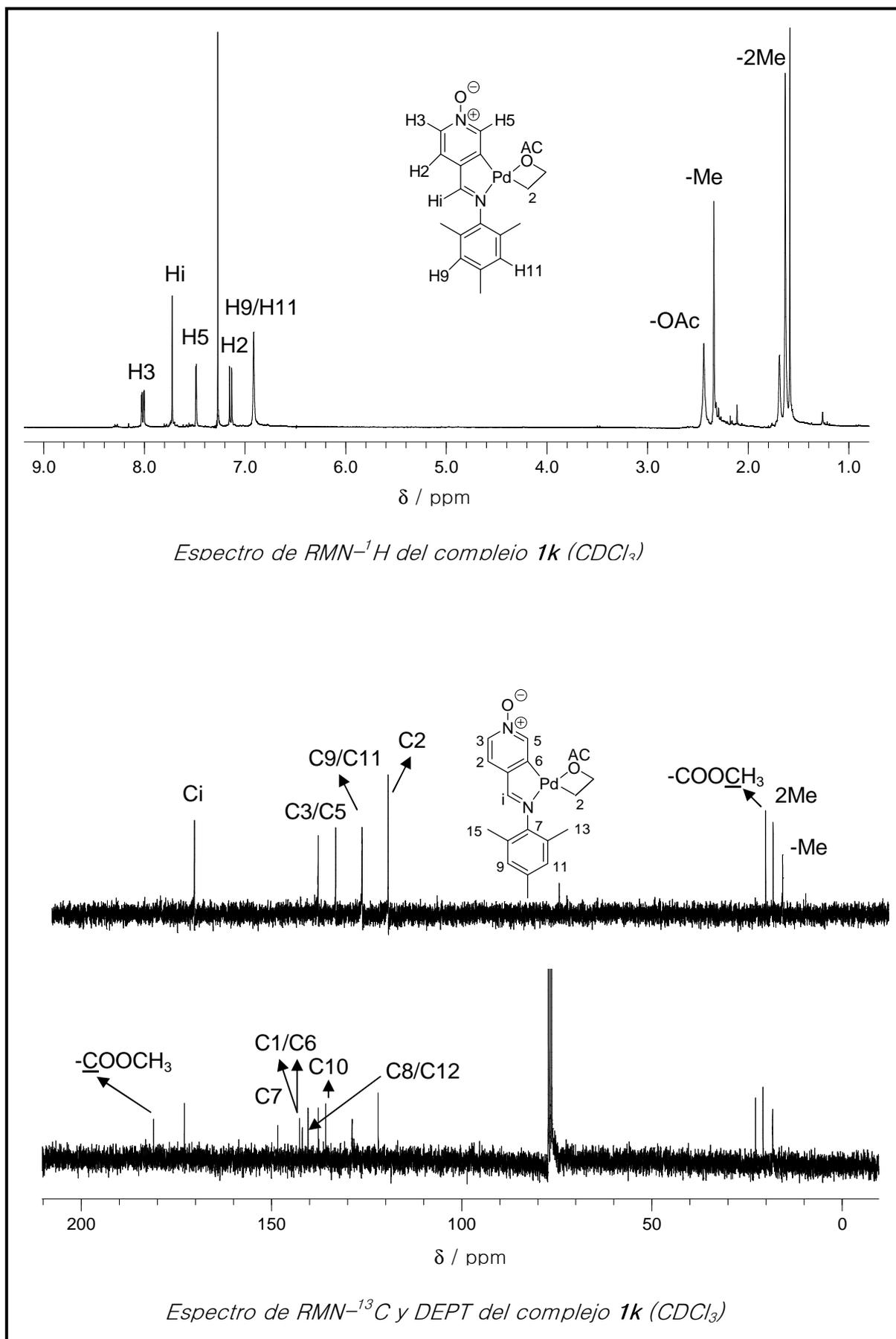


Sin embargo, la reacción del ligando **k** con acetato de paladio en tolueno anhidro a 75°C durante 48 horas, conduce a la obtención del dímero **1k**, ciclometalado en la posición del carbono C6 aromático.

Como resultado de la ciclometalación en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observa la desaparición de la señal debida al protón H6, la no equivalencia de los protones H3/H5 y un apantallamiento de los protones del anillo de la piridina. La N-coordinación del grupo imino al paladio queda reflejada tanto en el desplazamiento a campo alto que experimenta el protón imínico ( $\Delta\delta = 0.4$  ppm) así como por la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , la cual apareció a menores números de onda (respecto al ligando libre).

<sup>15</sup> F. L. Wimmer, S. Wimmer, P. Castan, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 424, 99.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

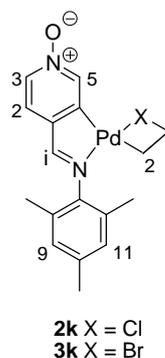
El complejo **1k** fue también caracterizado por RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ; en su espectro se muestran las señales correspondientes a los carbonos C<sub>i</sub>, C1 y C6 desplazadas a campo bajo  $\sim 14$  ppm (en comparación con el ligando libre y el compuesto no ciclometalado), confirmando la formación del anillo ciclometalado.

El espectro de IR muestra, según lo esperado para grupos acetato puente, unas bandas intensas  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  a 1577 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La geometría *trans* entre las unidades ciclometaladas que conforman el dímero se manifiesta por la presencia en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una señal singlete a 2.4 ppm asignada a dos grupos metilo equivalentes del acetato.

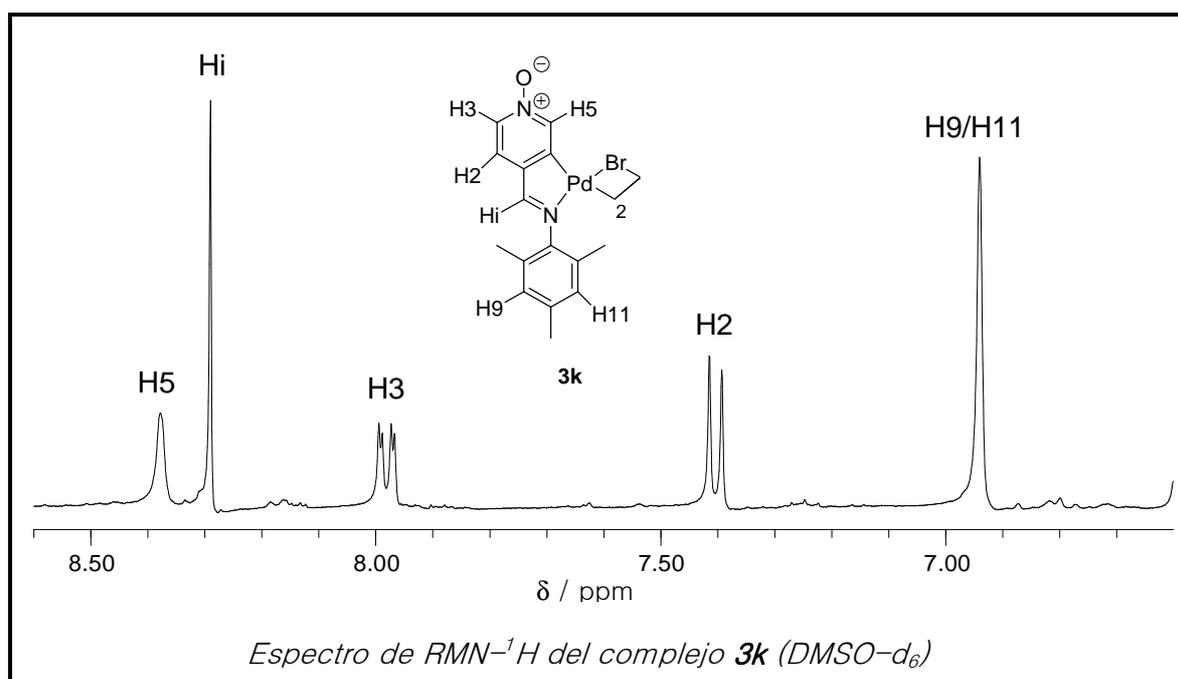
La estructura dimérica del complejo ciclometalado **1k** se pone de manifiesto una vez más en su espectro de masas FAB, donde se observa un cluster de picos a 809 uma asignado al ión molecular  $[\text{M}]^+$ .

### 5.4.3. Complejos dímeros con ligandos halogeno puente

El complejo **1k** experimenta fácilmente reacciones de metátesis con cloruro sódico o bromuro de litio en acetona/agua o metanol/agua, respectivamente, para dar lugar a los correspondientes complejos **2k** y **3k**, para los que se propone una estructura dimérica con ligandos halogeno puente.

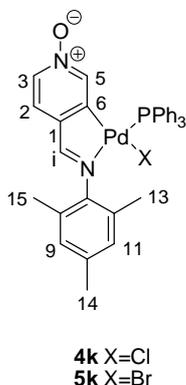


En efecto, el espectro de masas de ambos complejos muestra el patrón de señales debido a los fragmentos  $[\{(L-H)ClPd\}_2H]^+$  763 uma y  $[\{(L-H)BrPd\}_2H]^+$  853 uma (donde L-H representa al ligando ciclometalado), lo que resulta congruente con la formulación dinuclear propuesta. Los espectros de IR y de RMN de  $^1H$  muestran pocas diferencias con los de los complejos de partida, salvo las que resultan de la sustitución del ligando acetato por el ligando halogeno.



#### 5.4.4. Complejos mononucleares con trifenilfosfina

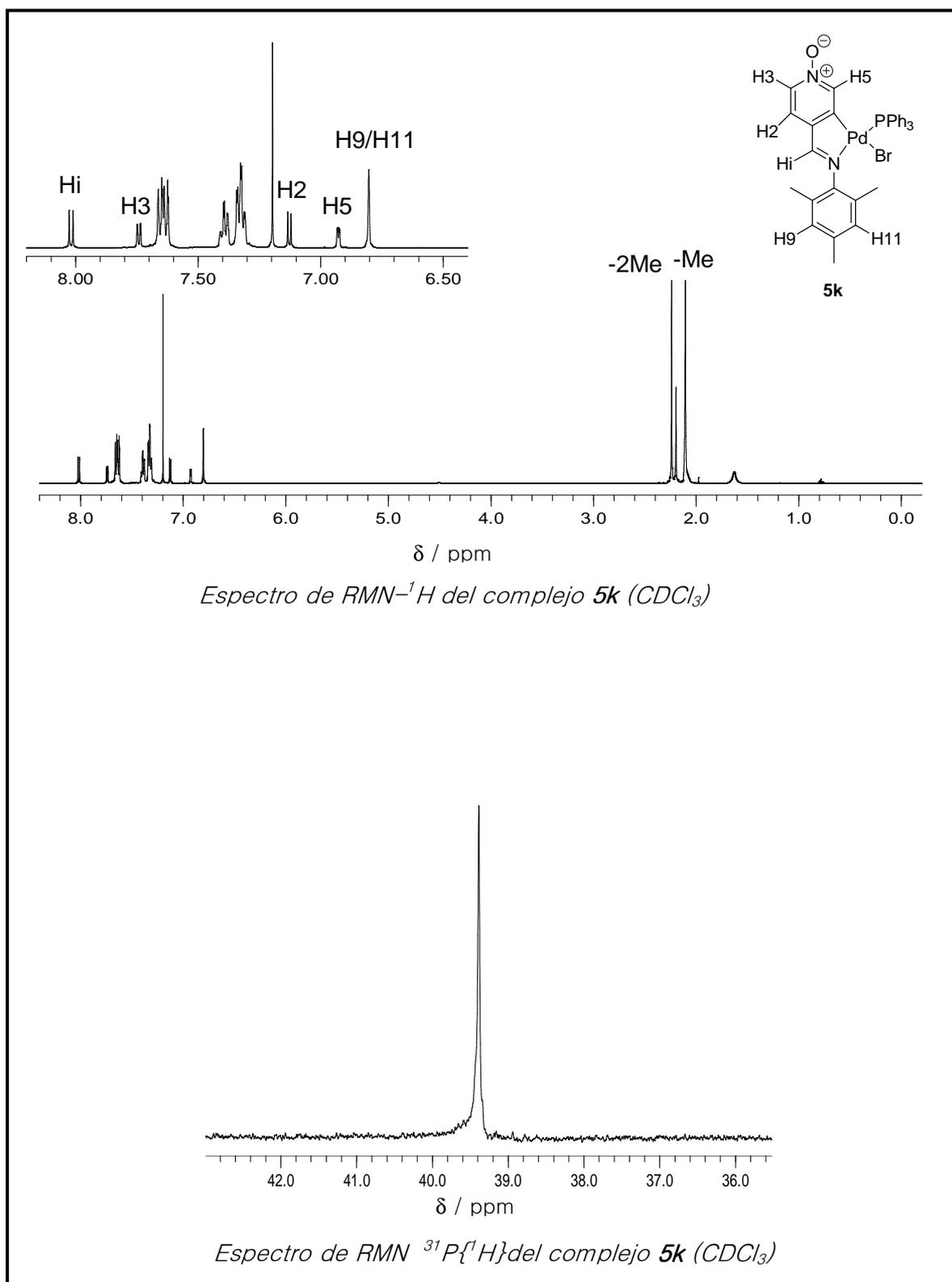
Los complejos dímeros ciclometalados **2k** y **3k** reaccionan con trifenilfosfina en cloroformo para dar lugar a los complejos **4k** y **5k**, respectivamente.



Sus espectros de masas muestran los picos correspondientes al ión molecular  $[M]^+$  para el complejo **4k** (643 uma) y a fragmentos, por pérdida del ligando halogeno, tipo  $[M-X]^+$  observados para ambos complejos (607 uma).

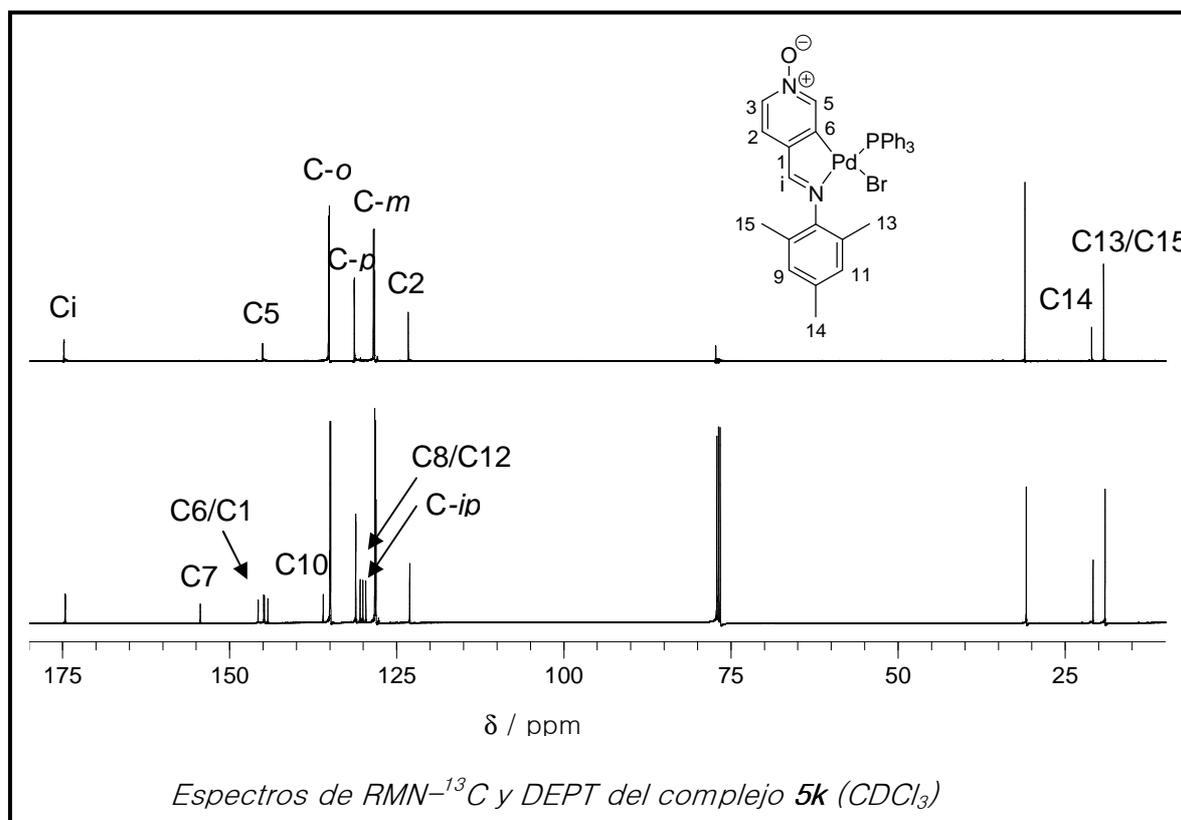
Los espectros de IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , demuestran la ciclometalación de los ligandos. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , los dobletes asignados a los protones  $\text{HC}=\text{N}$  y H5 son debidos al acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  [ $\delta$  (Hi) *ca.* 8.1 ppm, ( $^4J(\text{PHi}) = 7.8$  Hz) y  $\delta$  (H5) *ca.* 7.0 ppm ( $^4J(\text{PH5}) = 3.9$  Hz)]. EL espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra un singlete *ca.* 39.5 ppm. Dichos valores resultan ser concordantes con lo esperado para la coordinación del fósforo al paladio en disposición *trans* al nitrógeno del grupo imino.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

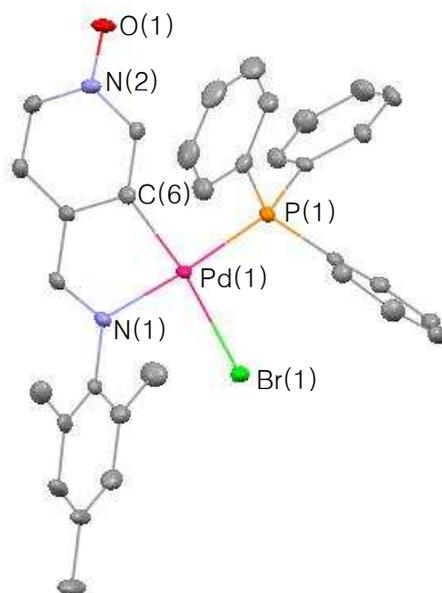


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ , las señales debidas a los carbonos C6, C1 y C1 se encuentran ligeramente desplazadas a campo bajo, desplazamiento similar al observado en el espectro de **1k**.



Por evaporación lenta de una solución de **5k** en cloroformo se han obtenido cristales adecuados para la resolución de su estructura molecular por difracción de rayos X de monocristal.

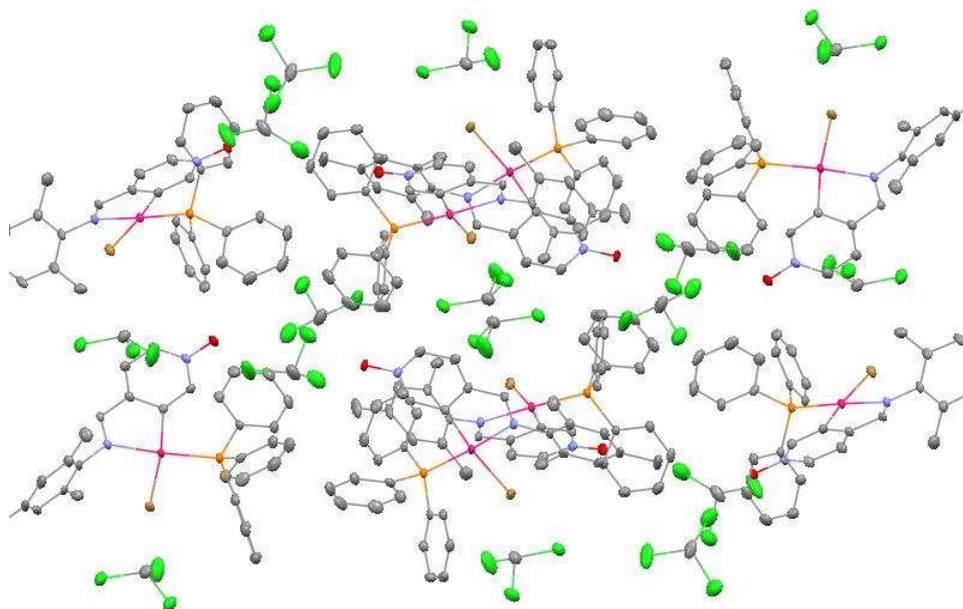


Estructura cristalina del complejo **5k**

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La unidad asimétrica del cristal contiene dos moléculas de cloroformo y una molécula del complejo **5k**. El átomo de paladio está enlazado al átomo de carbono C(6) del anillo de piridina, al átomo de nitrógeno imínico N(1), al átomo de bromo Br(1) y al átomo de fósforo P(1) del ligando trifenilfosfina en una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada. Los ángulos entre átomos adyacentes pertenecientes a la esfera de coordinación del átomo de paladio resultan ser próximos a 90°, siendo la distorsión más notable la de los ángulos correspondientes al anillo quelato: C(6)–Pd(1)–N(1) [81.06(9)°]. La suma de los ángulos en torno al paladio es aproximadamente de 360° y las distancias de enlace Pd(1)–N(1) [2.099(2) Å], Pd(1)–C(6) [2.016(2) Å], Pd(1)–P(1) [2.246(1) Å] y Pd(1)–Br(1) [2.459(1) Å] caen dentro de los valores esperados<sup>16</sup>.

Se observa que en el cristal las moléculas de **5k** se encuentran alineadas a lo largo del eje a y empaquetadas en capas paralelas a los ejes a y c, entre las que se localizan las moléculas de cloroformo.

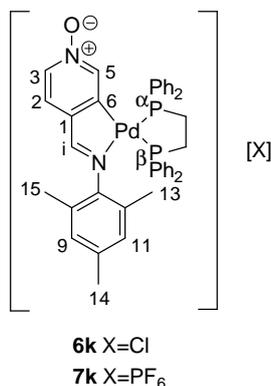


Vista del cristal **5k** a lo largo del eje a

<sup>16</sup> (a) J. Albert, J. Granell, J. Minguez, G. Muller, D. Sainz, P. Valerga, *Organometallics*, **1997**, 16, 3561. (b) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, S. Wimperis, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 633, 173.

#### 5.4.5. Complejos mononucleares con dppe quelato

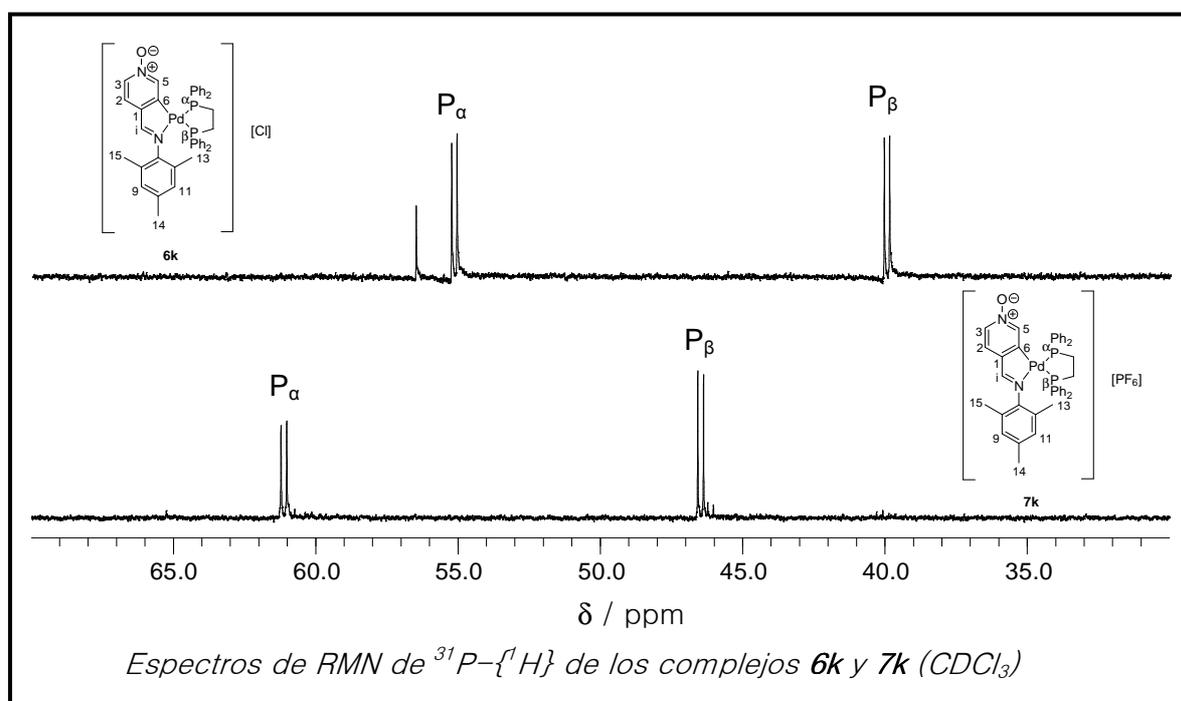
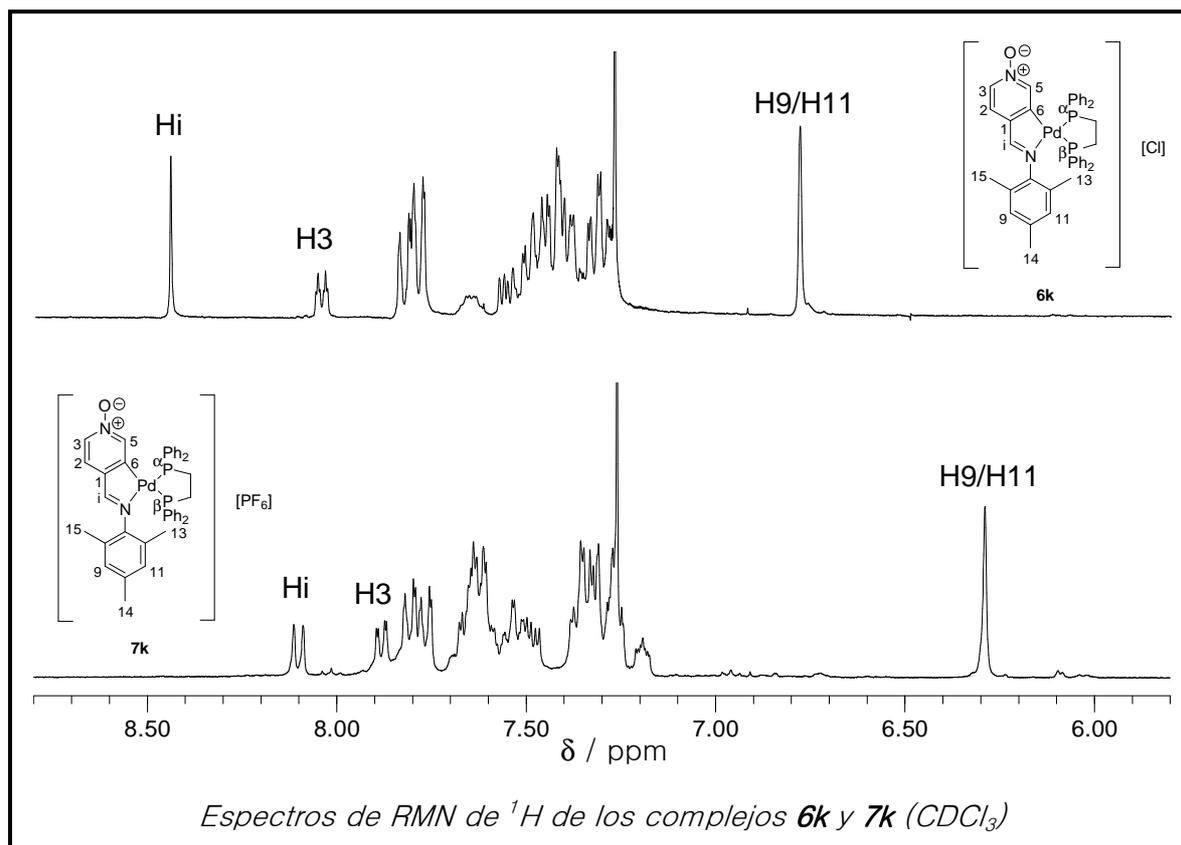
La reacción de los complejos **2k** y **3k** con la difosfina  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ , dppe, en relación molar 1:2 (y con posterior tratamiento con la sal de hexafluoroborato amónico en el caso de **3k**) conduce a la obtención de los complejos mononucleares iónicos **6k** y **7k**, respectivamente.



A pesar de que la única diferencia estructural entre ambos complejos es el contraión ( $\text{Cl}^-$  en **6k** y  $\text{PF}_6^-$  en **7k**) se observan diferencias significativas en sus correspondientes espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , lo que indica que la interacción entre el anión y el catión permanece en solución. Así, mientras en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **6k** muestra una señal singlete a 8.44 ppm correspondiente al protón  $\text{HC}=\text{N}$ , en el espectro de **7k** éste resuena como un doblete a 8.10 ppm por acoplamiento al núcleo de  $^{31}\text{P}$  *trans* al nitrógeno [ $^4J(\text{PHi}) = 7.5$  Hz]. Un desplazamiento significativo  $\Delta\delta$  *ca.* 0.5 ppm se registra para la señal de los protones H9/H11, correspondiendo el mayor desapantallamiento al complejo **6k**.

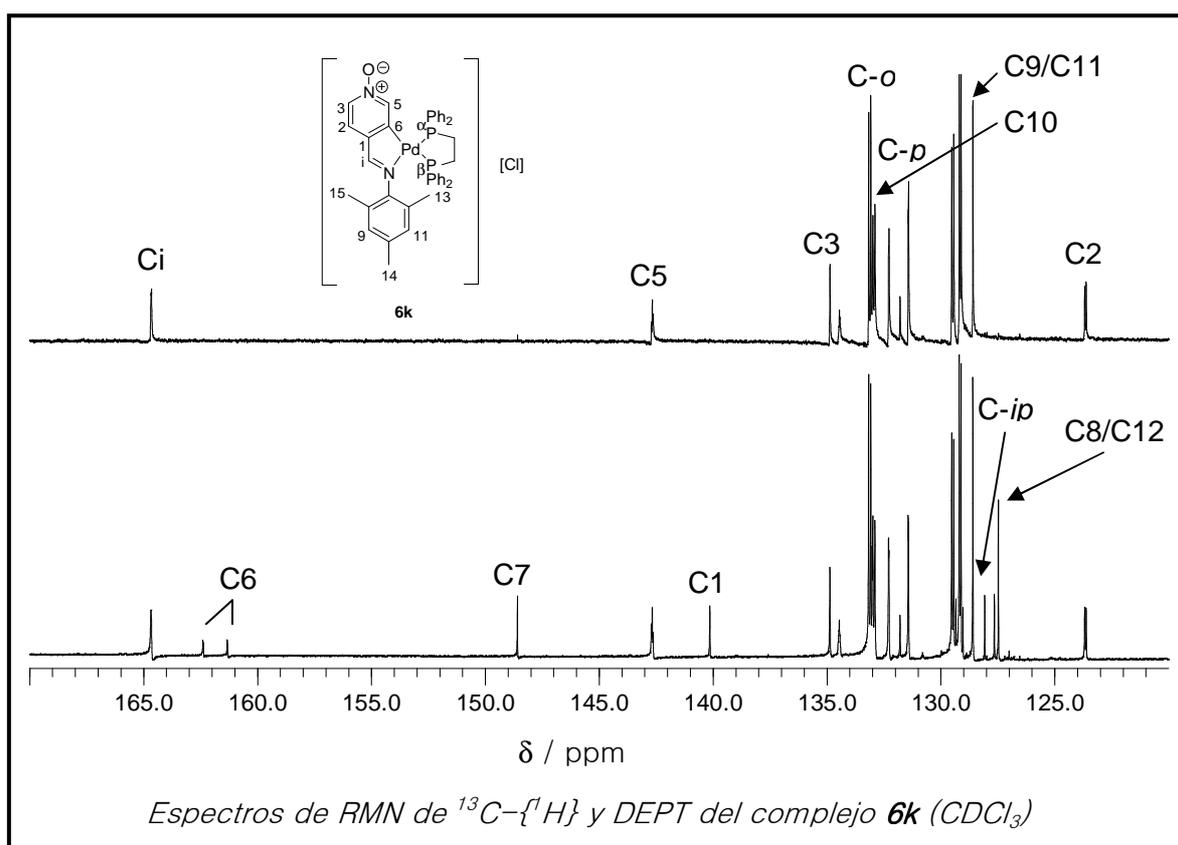
El espectro de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestra dos dobletes correspondientes a los dos átomos de fósforo, químicamente no equivalentes, confirmando que el ligando difosfina actúa como ligando bidentado quelato [ $\delta$  55.18, 39.98 ppm,  $^2J(\text{P}_\alpha, \text{P}_\beta) = 22.7$  Hz para **6k** vs.  $\delta$  61.12, 46.47 ppm,  $^2J(\text{P}_\alpha, \text{P}_\beta) = 24.5$  Hz para el complejo **7k**]. Teniendo en cuenta que la *influencia trans* del átomo de carbono es mayor que la del átomo de nitrógeno (ver apartado **4.1.3.**), la señal de  $^{31}\text{P}$  que aparece a campo más alto se asigna al átomo *trans* al carbono ( $\text{P}_\beta$ ) y la señal a campo más bajo al *trans* al átomo de nitrógeno ( $\text{P}_\alpha$ ).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

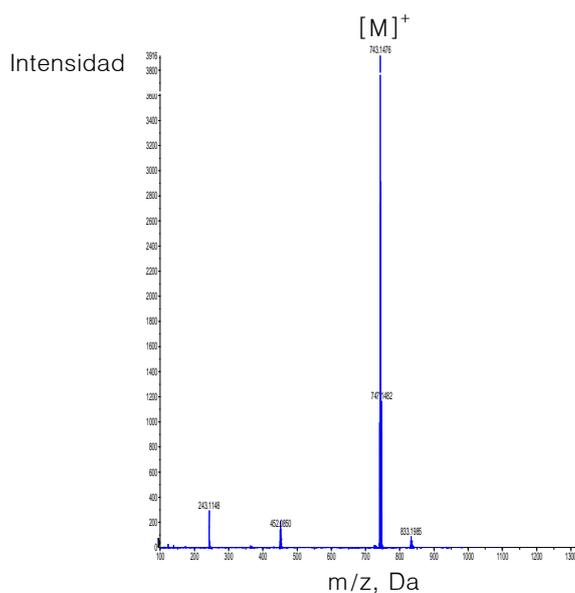
Los datos aportados por la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  corroboran tanto la presencia del anillo ciclotmetalado como la coordinación del ligando fosfina. En dichos espectros se encuentra la resonancia del carbono imínico acoplado al núcleo de  $^{31}\text{P}$  *trans* al nitrógeno y desplazado considerablemente a campo alto para el complejo **6k** [ $\delta$  164.66 ppm,  $^3J(\text{CiP}) = 2.0$  Hz; 180.11 ppm,  $^3J(\text{CiP}) = 3.1$  Hz para **6k** y **7k**, respectivamente]. También se observa el acoplamiento de los carbonos C5 y C6 con el núcleo de fósforo.



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por tanto, ambos complejos se diferencian principalmente en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  por la posición del grupo  $\text{HC}=\text{N}$ . Esto sugiere que en solución pueda tener lugar una interacción entre el catión y su contraión a través del nitrógeno imínico, por lo que permite determinar la presencia de aniones en solución y en consecuencia, los complejos **6k** y **7k** podrían ser usados como sensores de aniones.

La estructura propuesta para **6k** y **7k** se ve confirmada una vez más, tanto por el valor de la conductividad en disolución, que demuestra que se tratan de electrólitos 1:1, como por su espectros de masas ESI, en los cuales se puede observar, centrado a 743 uma, un cluster de picos correspondiente al fragmento que resulta de la pérdida del contraión  $[\text{M}]^+$ .

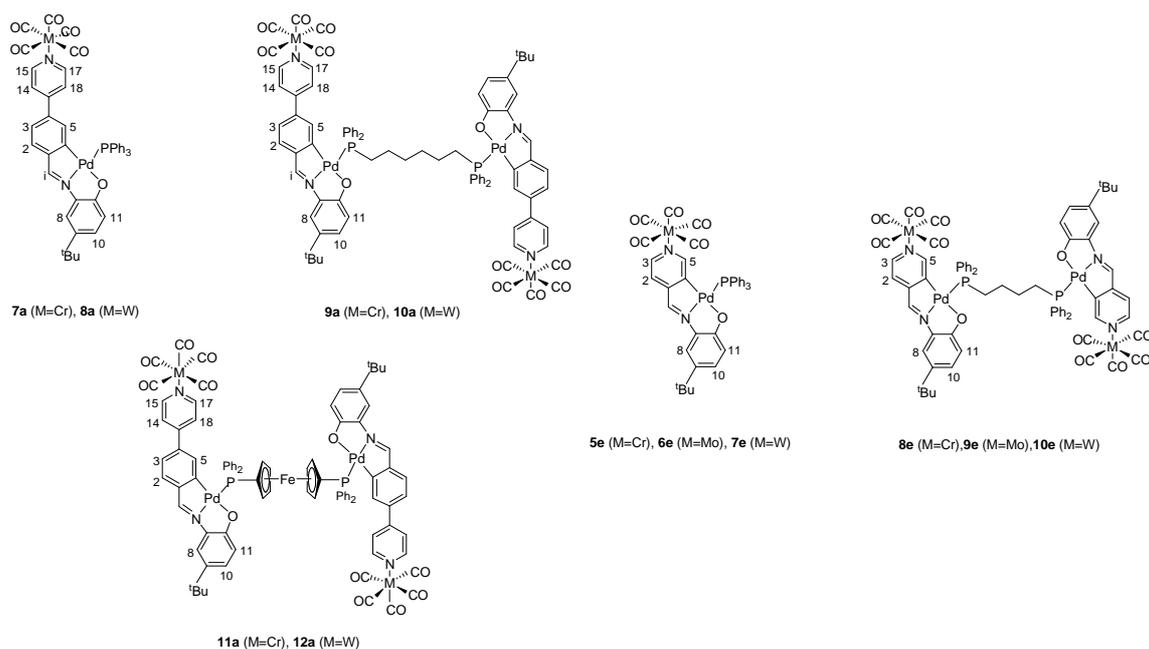


*Espectro de masas-ESI del complejo **6k** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ )*

### 5.5. COMPLEJOS CICLOMETALADOS [C,N,O] COMO METALOLIGANDOS *vs* $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W)

Como se ha comentado en apartados anteriores, los compuestos ciclometalados funcionalizados con un anillo de piridina, han sido diseñados con la finalidad de estudiar su capacidad de actuación como metaloligandos a través de la N-coordinación a segundos centros metálicos. Con ese fin, se han elegido los carbonilos metálicos del grupo 6, tanto por su conocido carácter aceptor  $\pi$  así como, por la facilidad de caracterizar por espectroscopia infrarroja y de RMN los productos resultantes.

Los complejos que aparecen en la figura inferior, fueron preparados por activación fotoquímica del hexacarbonilo metálico correspondiente  $M(CO)_6$  (M = Cr, Mo, W) y la posterior coordinación a temperatura ambiente del ligando ciclometalado nitrogenado.



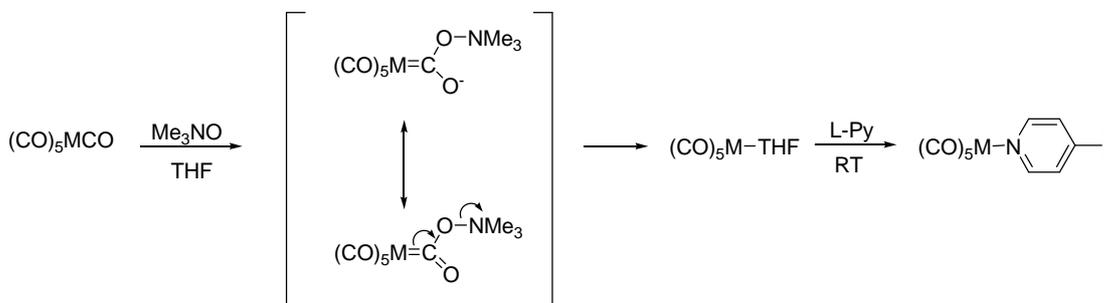
Aunque se puede encontrar en la bibliografía otra vía además de la fotoquímica para coordinar un fragmento  $-M(CO)_5$ , conocida como vía química, se ha elegido la primera opción porque sus reacciones son más limpias. En la página siguiente, se representan estos dos procedimientos de síntesis y, como se puede observar en ambos casos, primero se genera la vacante de coordinación y posteriormente se introduce un ligando dador de electrones (*ej.* piridina).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

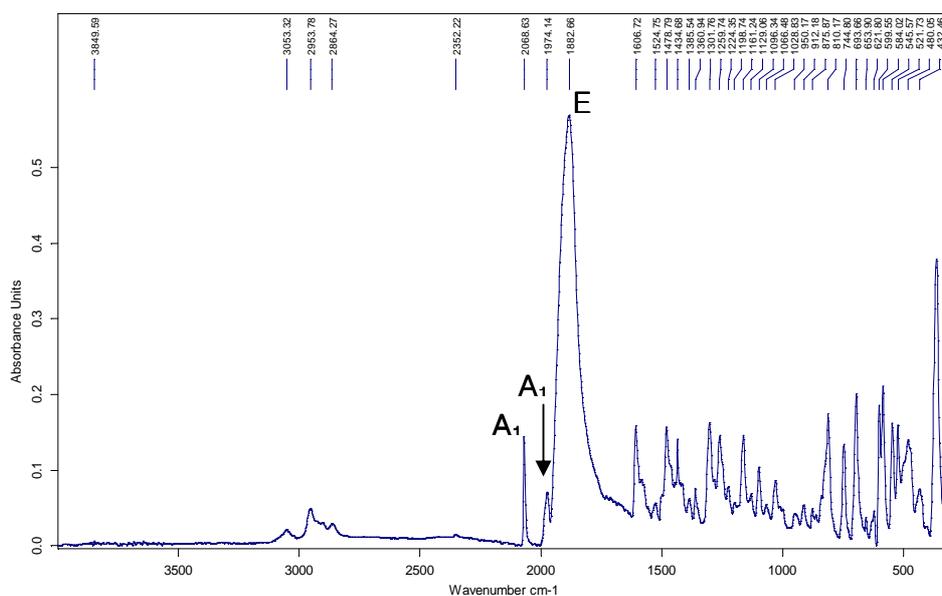
a) Vía fotoquímica<sup>17</sup>



b) Vía química<sup>18</sup>



Los espectros IR de estos complejos muestran las tres bandas características ( $2A_1 + E$ ) debidas a los modos de vibración  $\nu(\text{CO})$  de grupos carbonilos presentes en la unidad  $(\text{CO})_5\text{M-}$  de simetría  $C_{4v}$ <sup>19</sup>. Un ejemplo se muestra bajo estas líneas.



Espectro de IR del complejo **12a** realizado en ATR

<sup>17</sup> (a) J. Mata, E. Falomir, R. Llusar, E. Peris, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 616, 80. (b) J-F. Lamere, I. Sasaki, P. G. Lacroix, K. Nakatani, *New J. Chem*; **2006**, 30, 921. (c) R. M. Dahlgren, J. I. Zink, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3154.

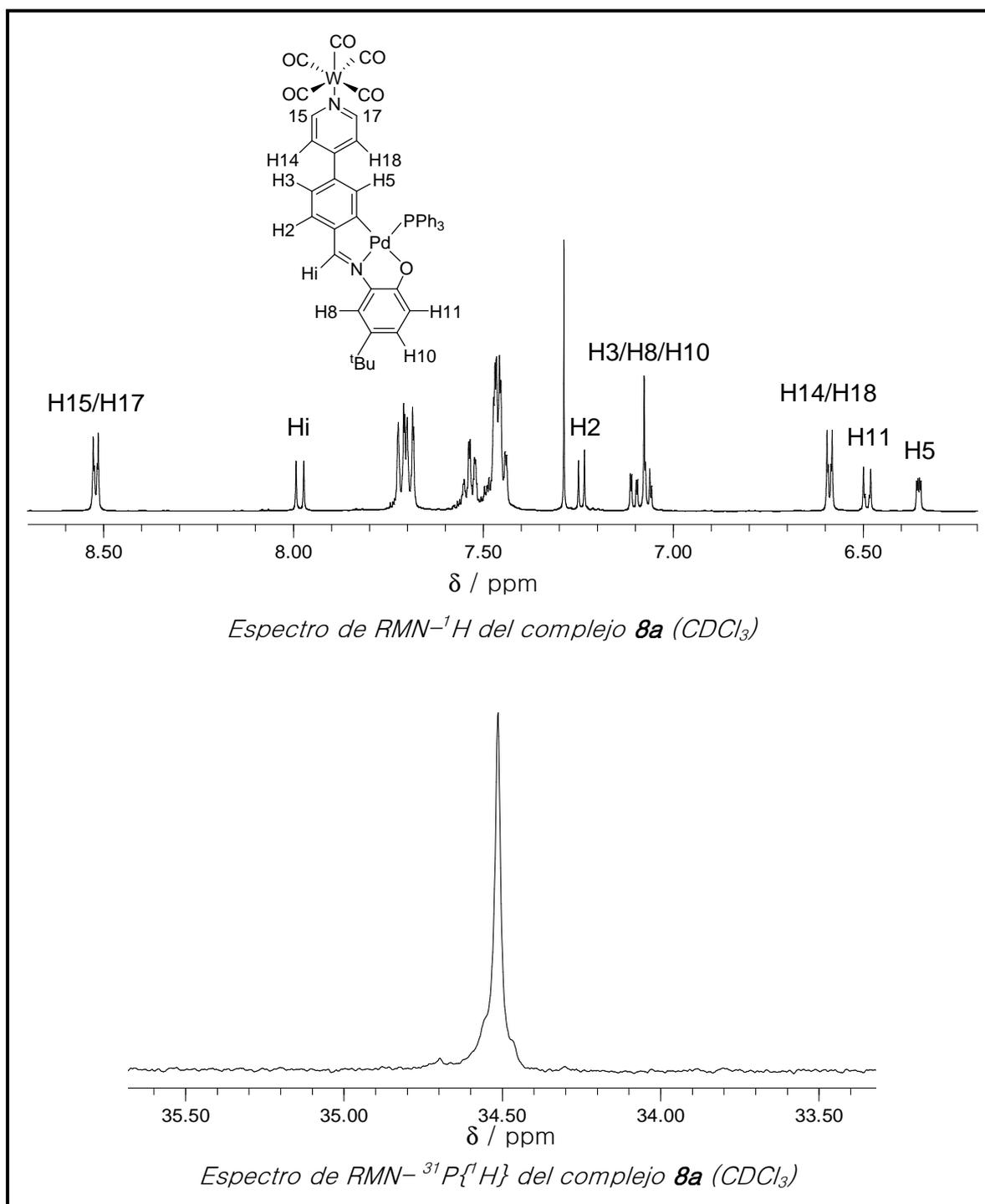
<sup>18</sup> J. Mata, S. Uriel, E. Peris, R. Llusar, S. Houbrechts, A. Persoons, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 562, 197.

<sup>19</sup> (a) E. Peris, J. A. Mata, V. Moliner, *J. Chem. Soc; Dalton Trans.*, **1999**, 3893. (b) E. O. Üstun, C. Kaya, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2004**, 710, 133. (c) F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, A. Fang, B. W. S. Kolthammer, D. Reed, J. L. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 4090.

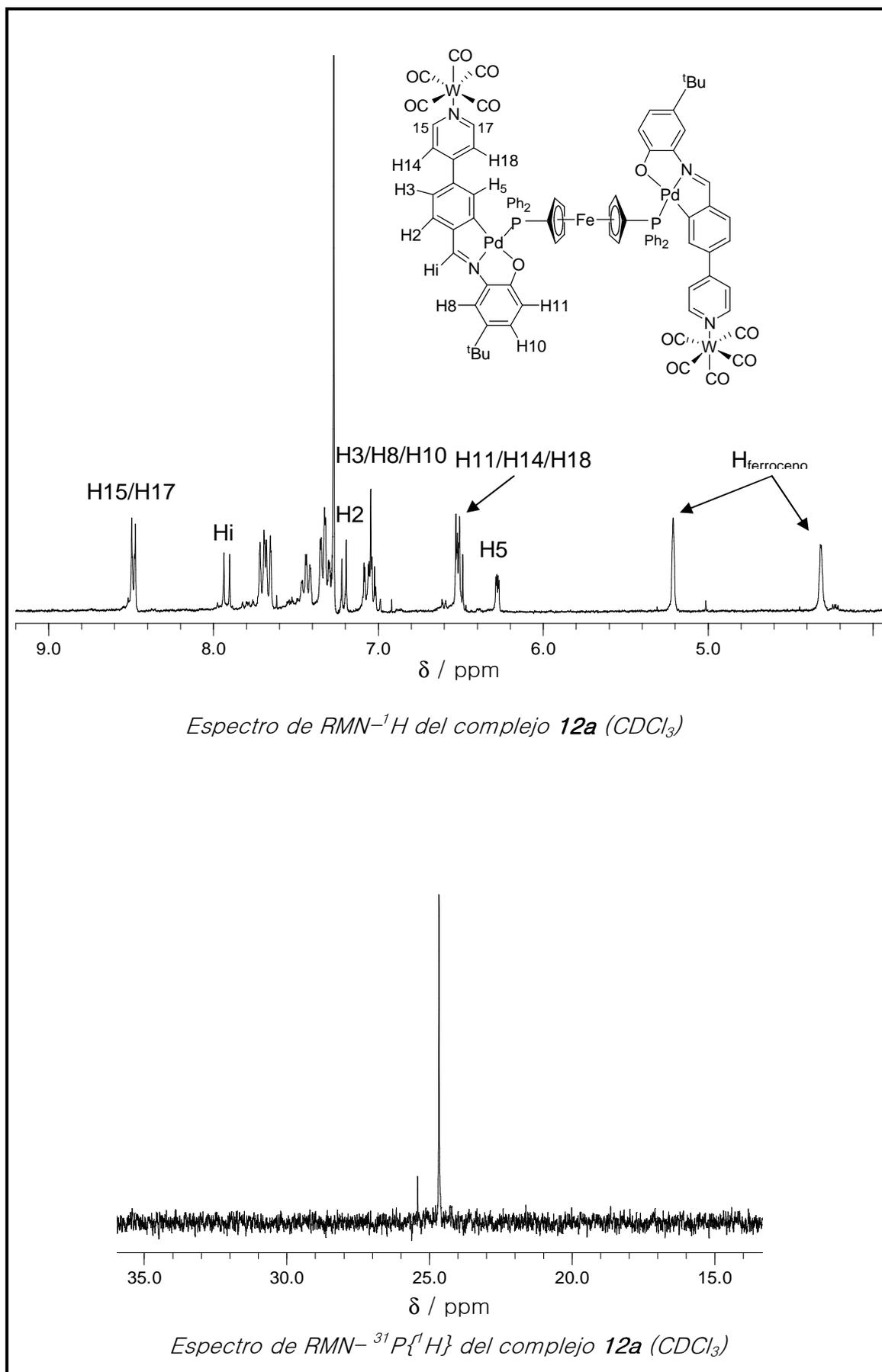
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  muestran pocas diferencias con respecto a los de sus complejos precursores; las más notorias son los desplazamientos que experimentan las señales correspondientes a los protones adyacentes al átomo de nitrógeno de la piridina:

- En los derivados del ligando **a**, cuando se produce la N-coordinación al fragmento  $-\text{W}(\text{CO})_5$ , las señales debidas a los protones H15/H17 se desplazan a campo bajo ( $\Delta\delta \sim 0.15$  ppm) mientras que si la coordinación es a la unidad  $-\text{Cr}(\text{CO})_5$ , éstos se apantallan ( $\Delta\delta \sim 0.1$  ppm).

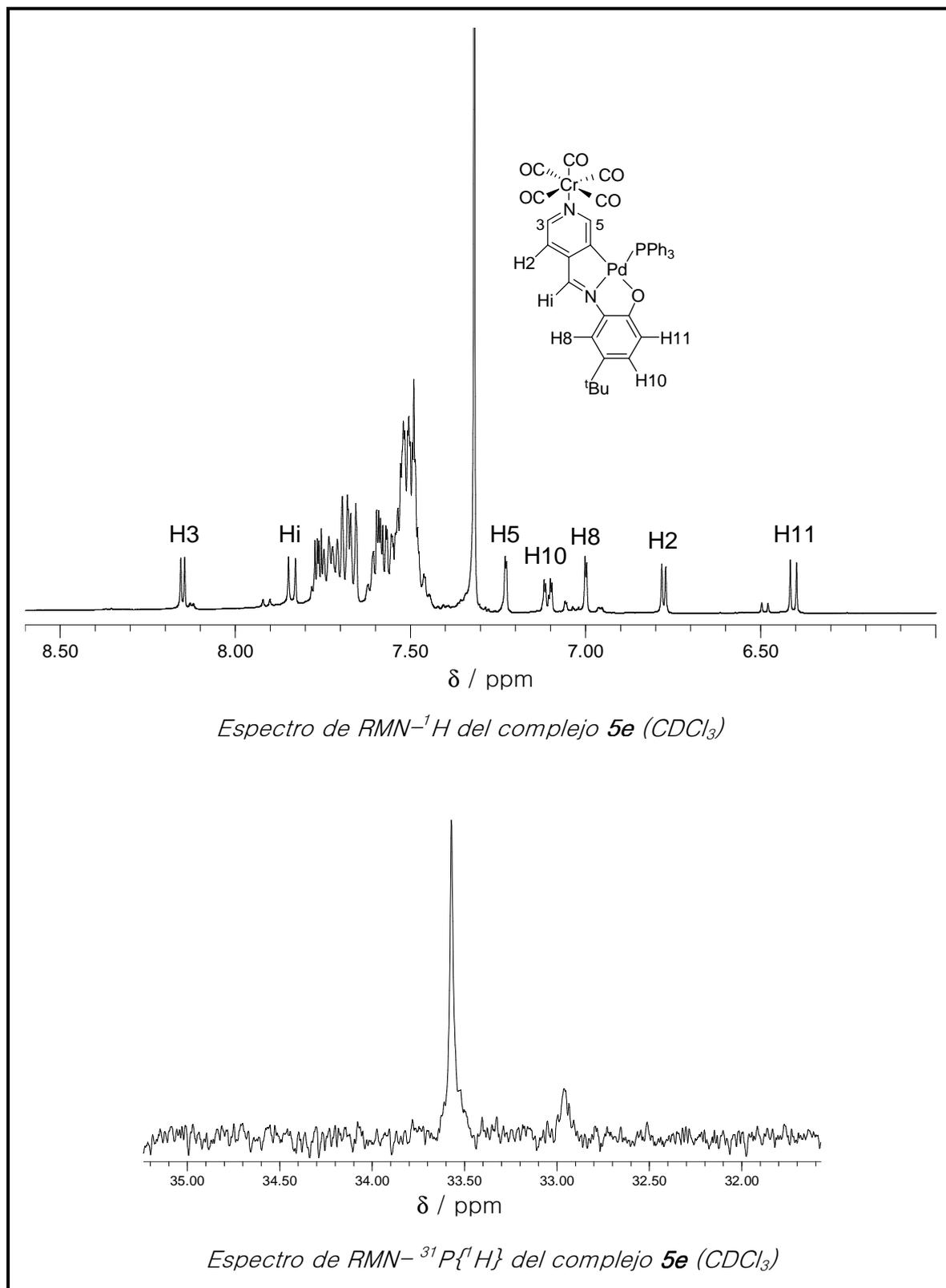


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

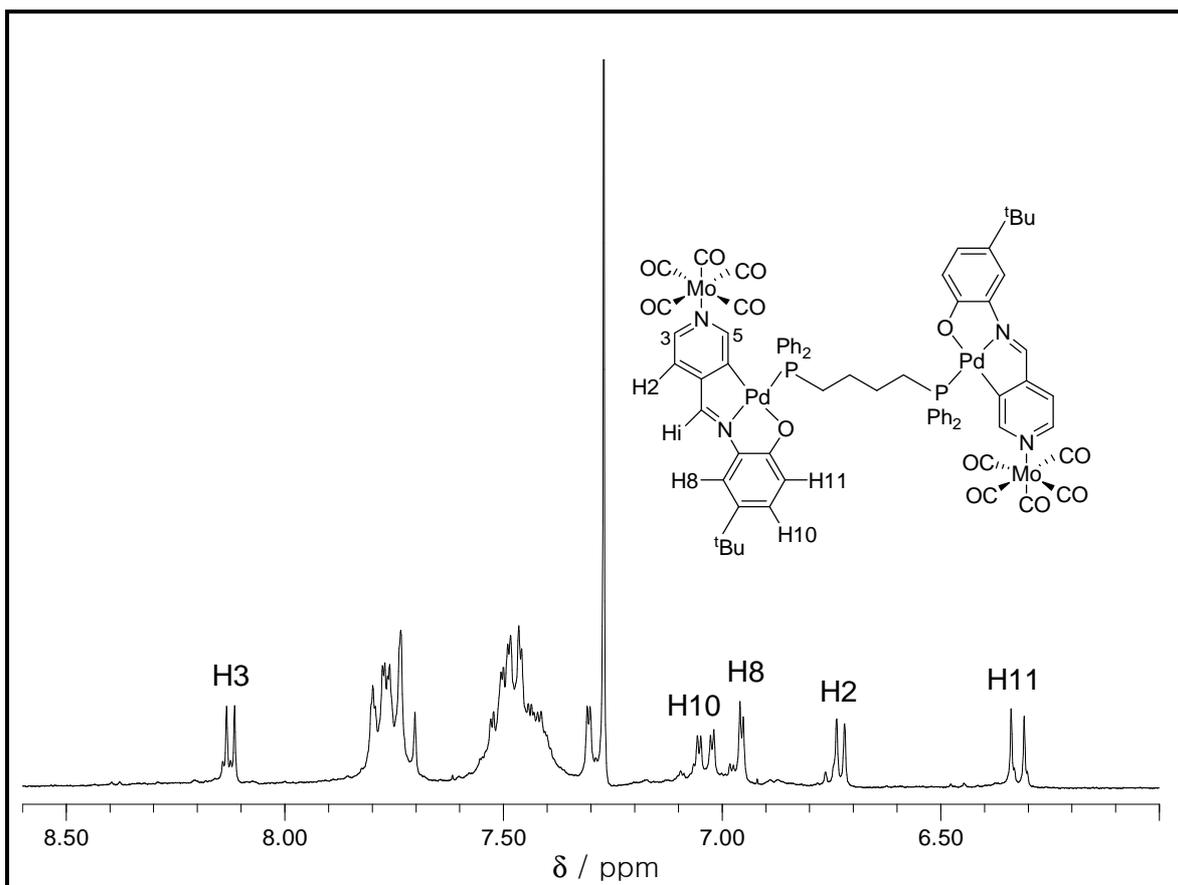


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

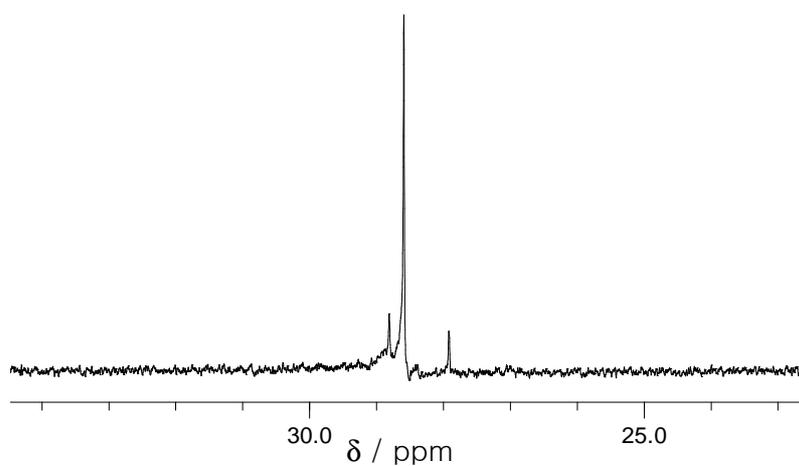
- Sin embargo, en los derivados del ligando **e**, se observa en todos los casos un desapantallamiento de las señales correspondientes a los protones H3 y H5, cuya magnitud de  $\Delta\delta$  obedece la siguiente tendencia:  $[\Delta\delta \text{ ca. } 0.05 \text{ ppm } -\text{Cr}(\text{CO})_5] < [\Delta\delta \text{ ca. } 0.1 \text{ ppm } -\text{Mo}(\text{CO})_5] < [\Delta\delta \text{ ca. } 0.25 \text{ ppm } -\text{W}(\text{CO})_5]$



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

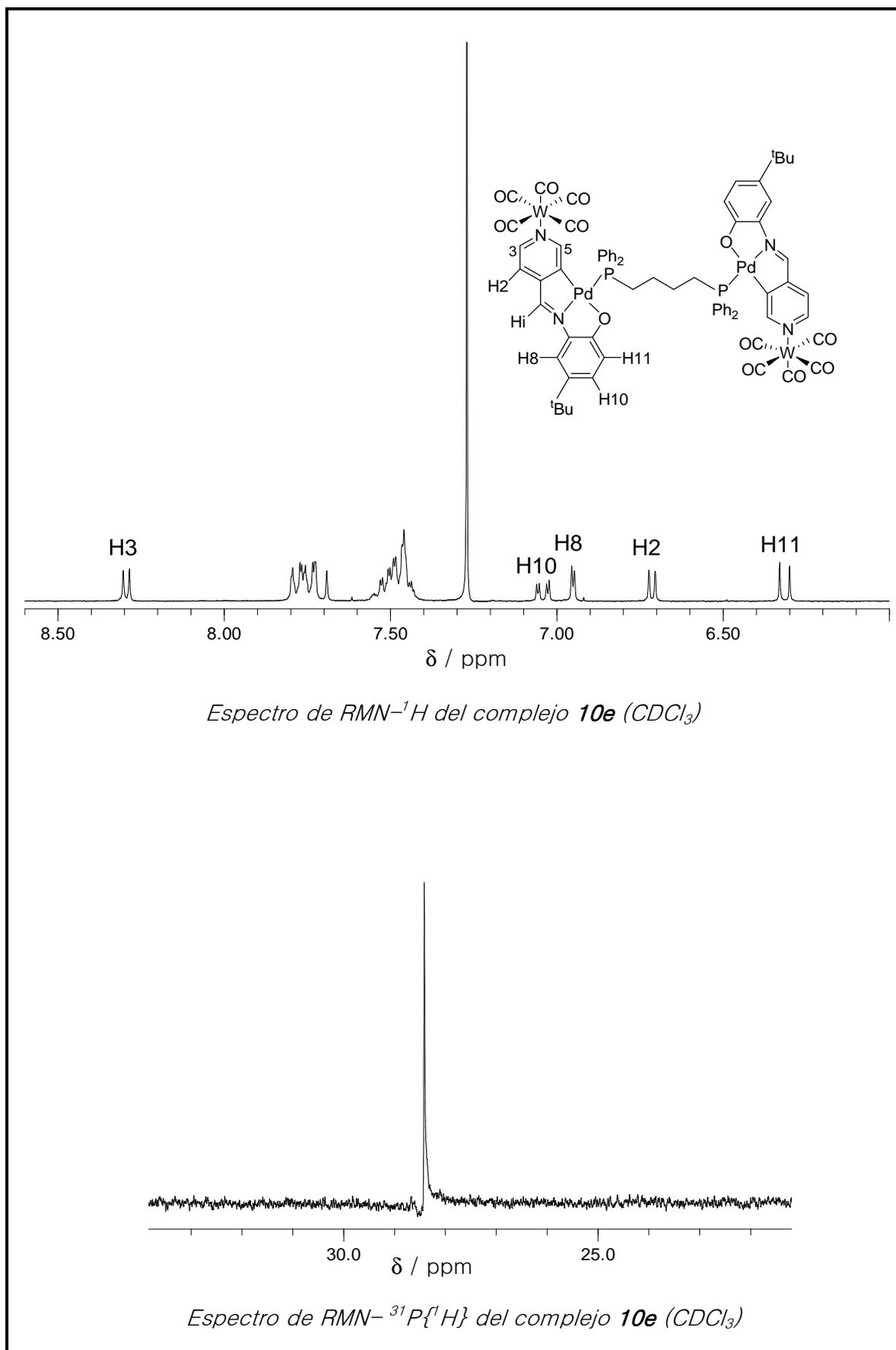


*Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del complejo 9e (CDCl<sub>3</sub>)*



*Espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del complejo 9e (CDCl<sub>3</sub>)*

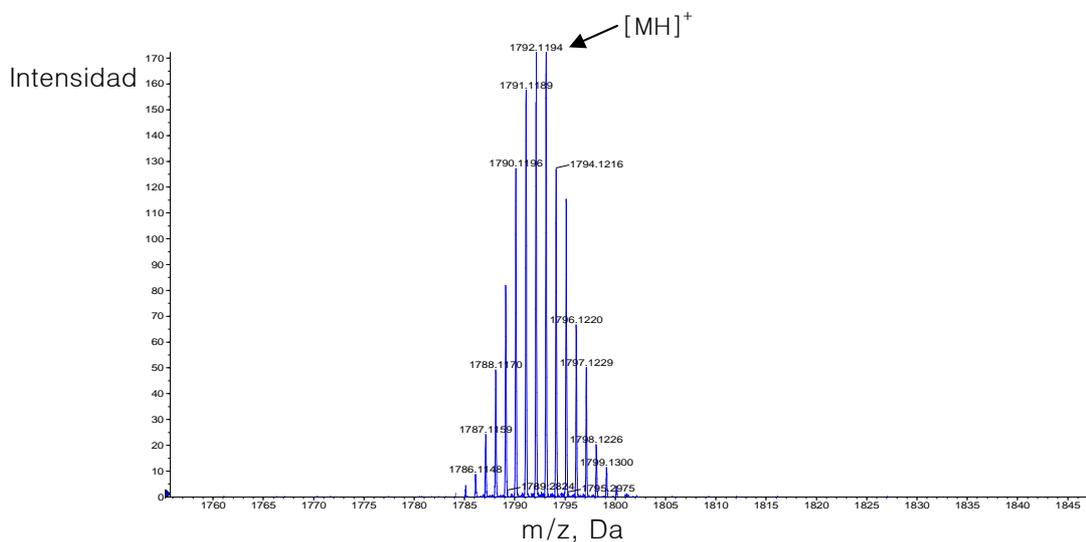
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



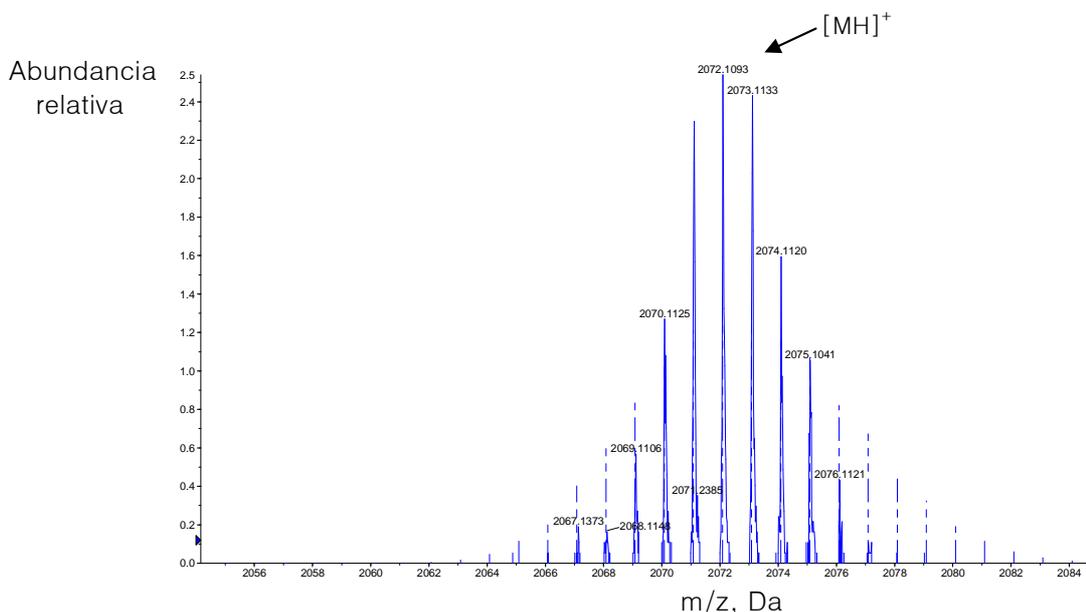
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una observación detallada de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  permite apreciar para todos los complejos, un incremento en las constantes de acoplamiento  $^3\mathcal{J}(\text{H14H15})$  para los derivados **a**, y  $^3\mathcal{J}(\text{H2H3})$  para los **e**, de aproximadamente 1 Hz que, a pesar de no haber encontrado un argumento plausible que lo justifique, se ha considerado oportuno mencionarlo por constituir una observación más, que resulta de la N-coordinación al centro metálico del hexacarbonilo.

La relativa baja solubilidad de estos complejos no ha permitido caracterizarlos por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$ , no obstante, sus espectros de masas muestran el cluster de picos correspondiente al ión molecular con el patrón isotópico esperado. Unos ejemplos son:



Espectro de masas-ESI del complejo **10e** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

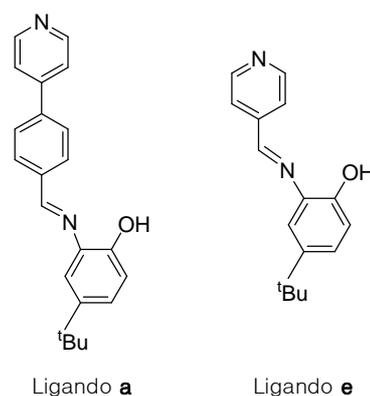


Espectro de masas-FAB del complejo **12a** ( $3\text{-nba}$ )

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los complejos obtenidos son estables en estado sólido durante largos periodos de tiempo pero en disolución pueden llegar a descomponer dando lugar de nuevo al complejo tetramérico correspondiente, o bien, en ocasiones, a mezclas difíciles de identificar. Se observa que la estabilidad de estos productos depende en gran medida del disolvente empleado. En disolventes como acetonitrilo, acetona o alcoholes la descoordinación es muy rápida, mientras que en disolventes clorados tales como cloroformo o diclorometano, resultan ser estables durante muchos días.

Se observa también que los complejos preparados a partir del hexacarbonilmolibdeno son menos estables que sus análogos de cromo y wolframio y que los derivados del ligando **e** son considerablemente más estables que los procedentes del ligando **a**. Esta diferencia en estabilidad puede achacarse, según lo publicado por Darensbourg *et.al*<sup>20</sup>, a la diferente basicidad que presentan ambos ligandos. De esta forma, el ligando **a**, al presentar un anillo aromático situado en la posición -4 de la piridina, disminuye por deslocalización de carga su carácter dador  $\pi$ , de forma que la interacción N-M(CO)<sub>5</sub> es más débil que en el caso del ligando **e**. Por el contrario, el ligando **e** se comporta como un mejor dador  $\pi$ , lo que genera un mayor desapantallamiento de los protones vecinos al fragmento -N-M(CO)<sub>5</sub>, fortaleciéndose la interacción e incrementándose, por ende, la estabilidad. Esto explica la razón por la que no se ha podido aislar los complejos carbonilmolibdeno procedentes del ligando **a** y sí en el caso del ligando **e**.



<sup>20</sup> R. J. Dennenberg, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 72.

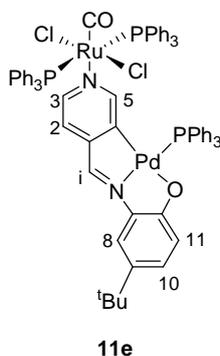
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

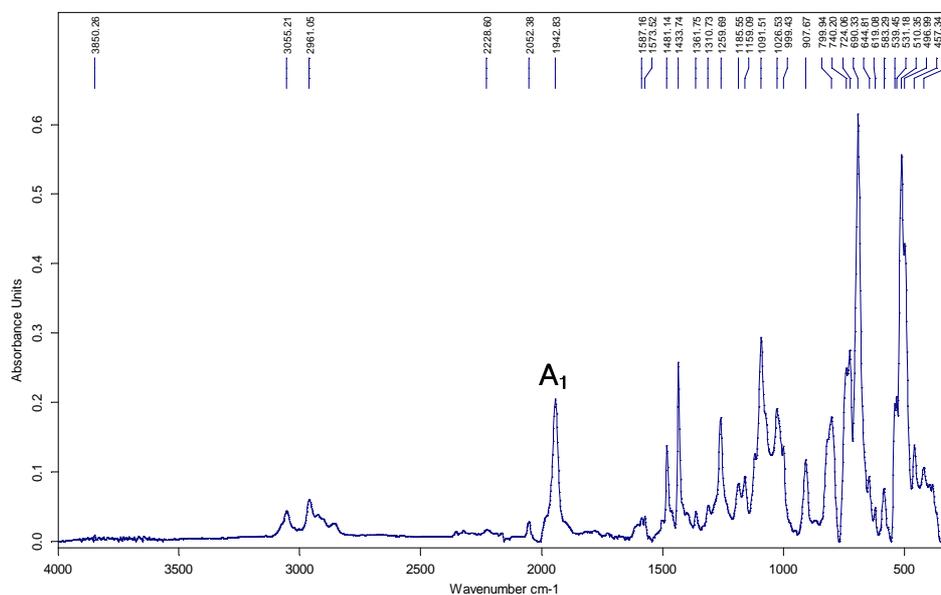
Durante la preparación de estos complejos se observó que el mejor disolvente para su síntesis es el THF debido a que se trata de un disolvente con un átomo dador de oxígeno capaz de estabilizar la vacante de coordinación generada por activación fotoquímica. Los tiempos de reacción empleados en la generación de la vacante de coordinación del hexacarbonilo metálico son relativamente cortos (*ca.* 45 min) y cuando ésta se genera, se produce un cambio de la coloración de la disolución de incoloro a amarillo (naranja para  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ), mientras que si el tiempo de activación es muy largo esta coloración pasa a ser verdosa, indicando que se está produciendo la descomposición del producto. Todos los compuestos heterometálicos di-, tetra-, y pentanucleares obtenidos fueron purificados por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra o ligeramente básica, ya que la utilización de gel de sílice produce la descoordinación del fragmento carbonílico. Por tanto, tanto la relativa baja estabilidad de estos complejos como la necesidad de purificarlos, dificulta, sin duda, su aislamiento y explica en consecuencia, los bajos rendimientos obtenidos.

5.6. COMPLEJO CICLOMETALADO [C,N,O] COMO METALOLIGANDO *vs*  
 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$

La reacción del complejo **2e** con  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  en cloroformo a temperatura ambiente permite obtener el complejo **11e**<sup>21, 22</sup>.



El espectro IR de este complejo muestra una fuerte banda a  $1943\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{CO})$  ( $A_1$ ), tal y como se puede observar abajo,



*Espectro de IR del complejo 11e realizado en ATR*

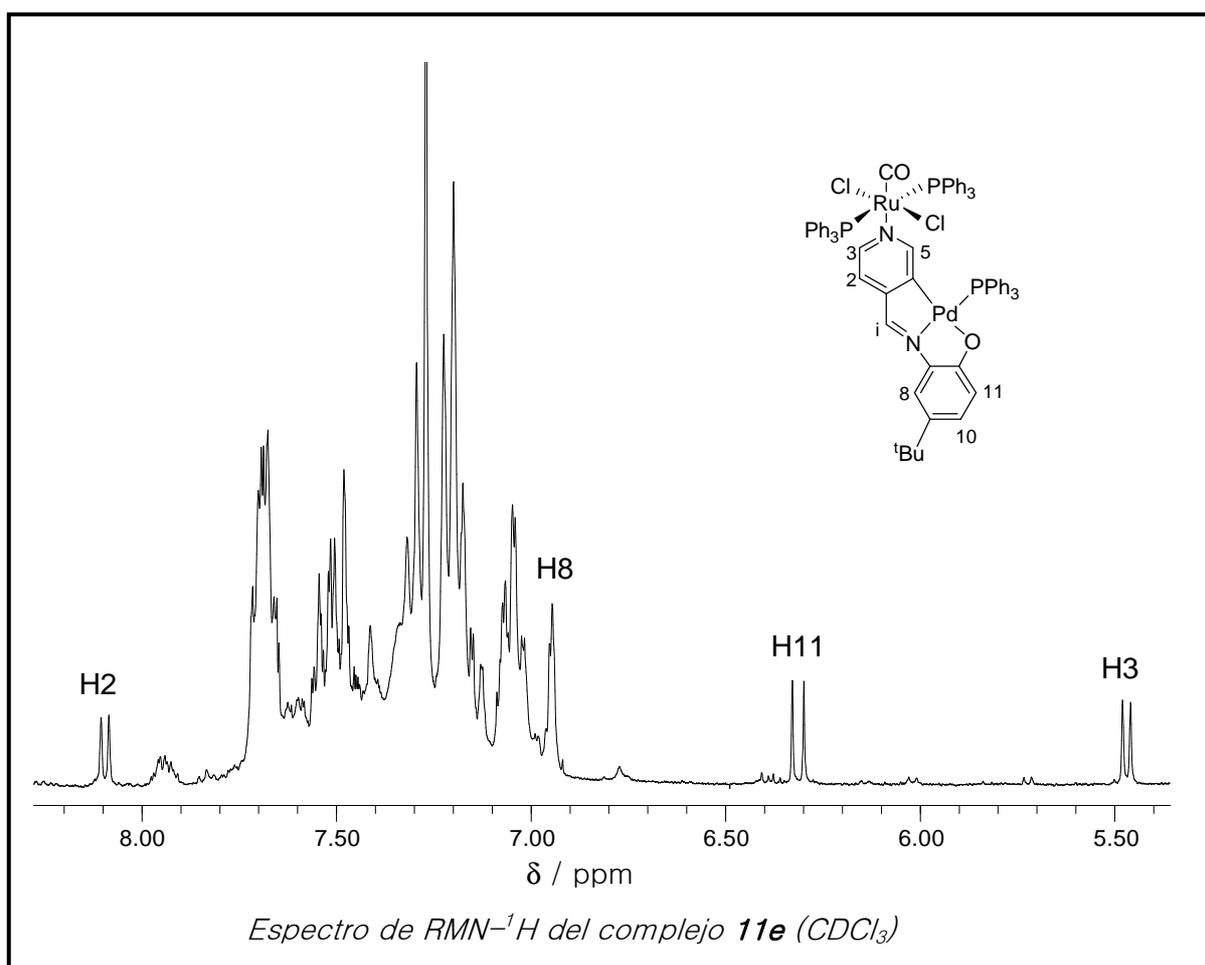
<sup>21</sup> K. Wohnrath, A. A. Batista, A. Gilberto Ferreira, J. Zukerman-Schpector, L. A. A. de Oliveira, E. E. Castellano, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2013.

<sup>22</sup> El complejo precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  fue preparado siguiendo el procedimiento publicado en: B. R. James, L. D. Markham, B. C. Hui, G. L. Rempel, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 2247.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

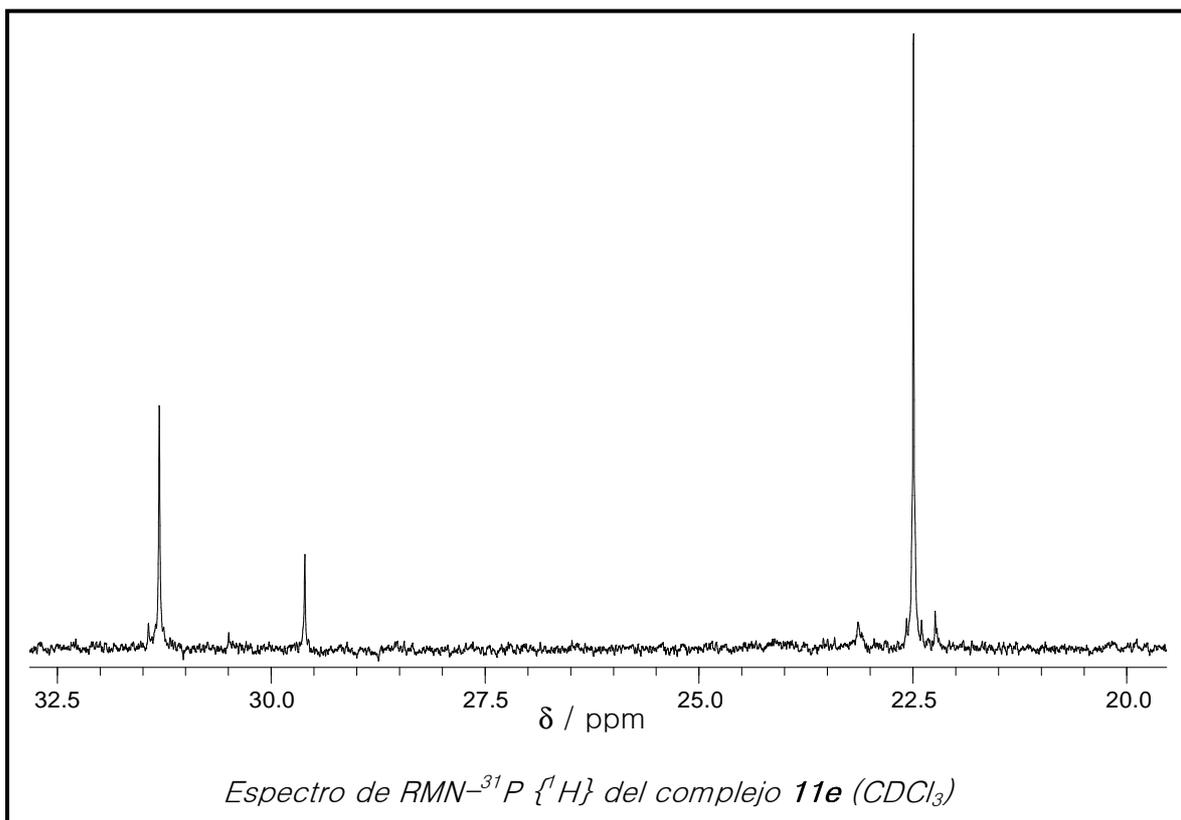
El espectro de masas ESI muestra un cluster de picos centrado en  $m/z = 1311$  una correspondiente al ión molecular con el patrón isotópico esperado.

Su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  es muy parecido al de su complejo precursor, **2e**, salvo por el desplazamiento a campo alto que experimenta el protón H3 como resultado de la N-coordinación de la unidad ciclometalada. Se observa un incremento en la constante de acoplamiento entre los protones H3 y H5 *ca.* de 1 Hz, respecto a su precursor, siendo este comportamiento similar al registrado para los metaloligandos con grupos  $\text{M}(\text{CO})_5$  (*vide supra*).



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

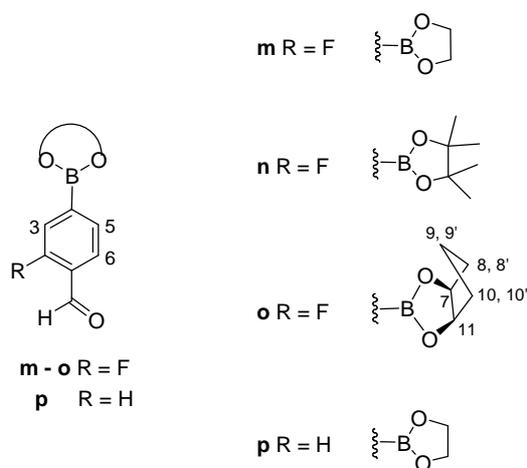
La presencia del fragmento de rutenio coordinado también se pone de manifiesto en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  por la presencia de dos señales singletes: una correspondiente al núcleo de  $^{31}\text{P}$  del ligando de trifenilfosfina enlazado al átomo de paladio [ $\delta = 31.3$  ppm (1 P)] y otra a los átomos de  $^{31}\text{P}$  de los dos ligandos trifenilfosfina unidos al átomo de rutenio [ $\delta = 22.5$  ppm (2 P)], lo que es indicativo de su equivalencia química.



5.7. COMPUESTOS CICLOMETALADOS FUNCIONALIZADOS CON ESTERES  
BORÓNICOS

5.7.1. Protección del grupo  $-B(OH)_2$

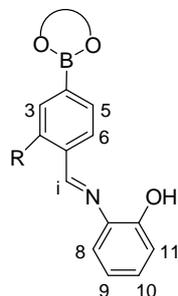
El tratamiento de los ácidos 3-fluoro-4-formilfenilborónico y 4-formilfenilborónico en tolueno a reflujo, conduce a la obtención de esteres borónicos en altos rendimientos (*ca.* 80%), los cuales se indican en la figura inferior;



La presencia del grupo funcional ester borónico se refleja en sus espectros de RMN de  $^1H$  a través de una señal singlete *ca.* 4.4 ppm para los ligandos **m** y **p** y a 1.4 ppm para el compuesto **n**. En el boronato presente en **o** sus protones resuenan como tres multipletes [ $\delta$  5.03 ppm (H7, H11);  $\delta$  1.65 ppm (H8', H10', H9, H9')] y  $\delta$  2.03 ppm (H8, H10)]. La presencia de una señal singlete *ca.* 10 ppm, es atribuida al protón del aldehído y la presencia de una intensa banda  $\nu(HCO)$  *ca.*  $1695\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de IR, sugiere que dicho grupo no participa en la condensación con el diol.

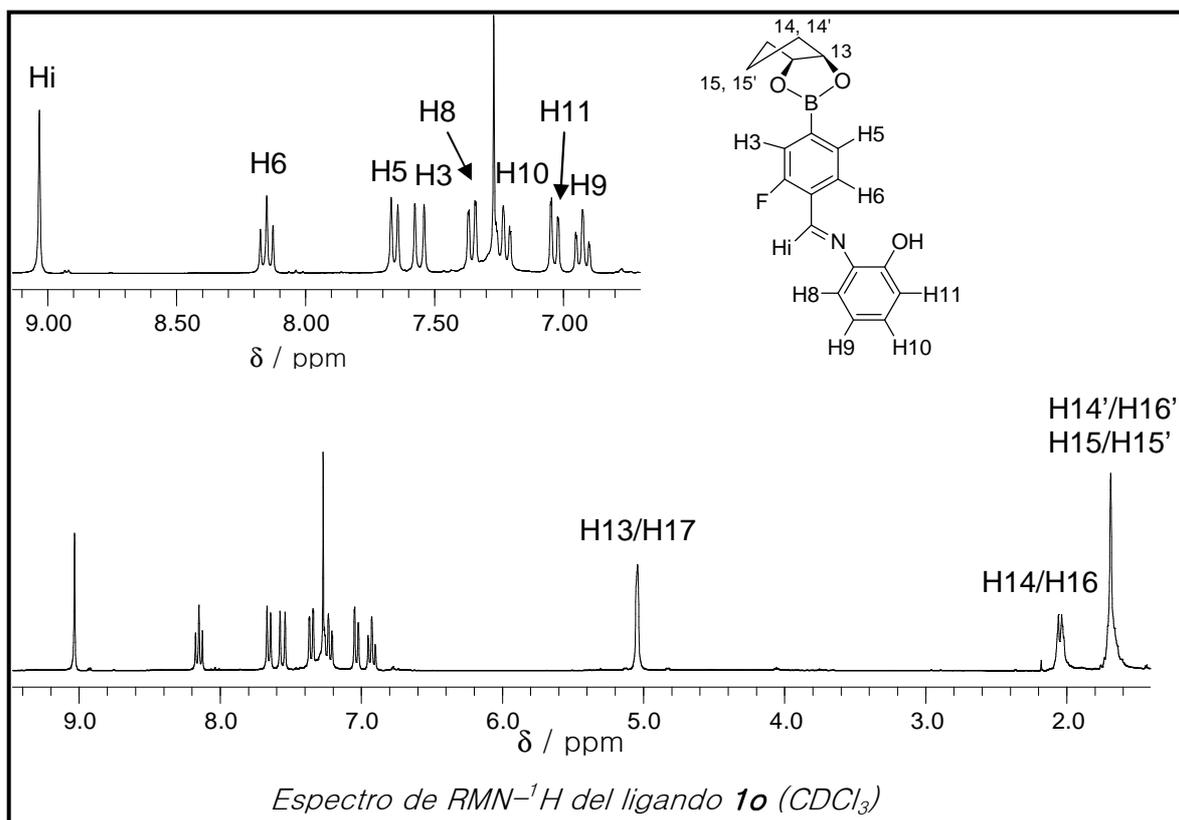
### 5.7.2. Ligandos [C,N,O] funcionalizados con esteres borónicos

La reacción de los aldehídos **m-p** con la amina 2-aminofenol en cloroformo a reflujo, permite obtener los correspondientes ligandos,

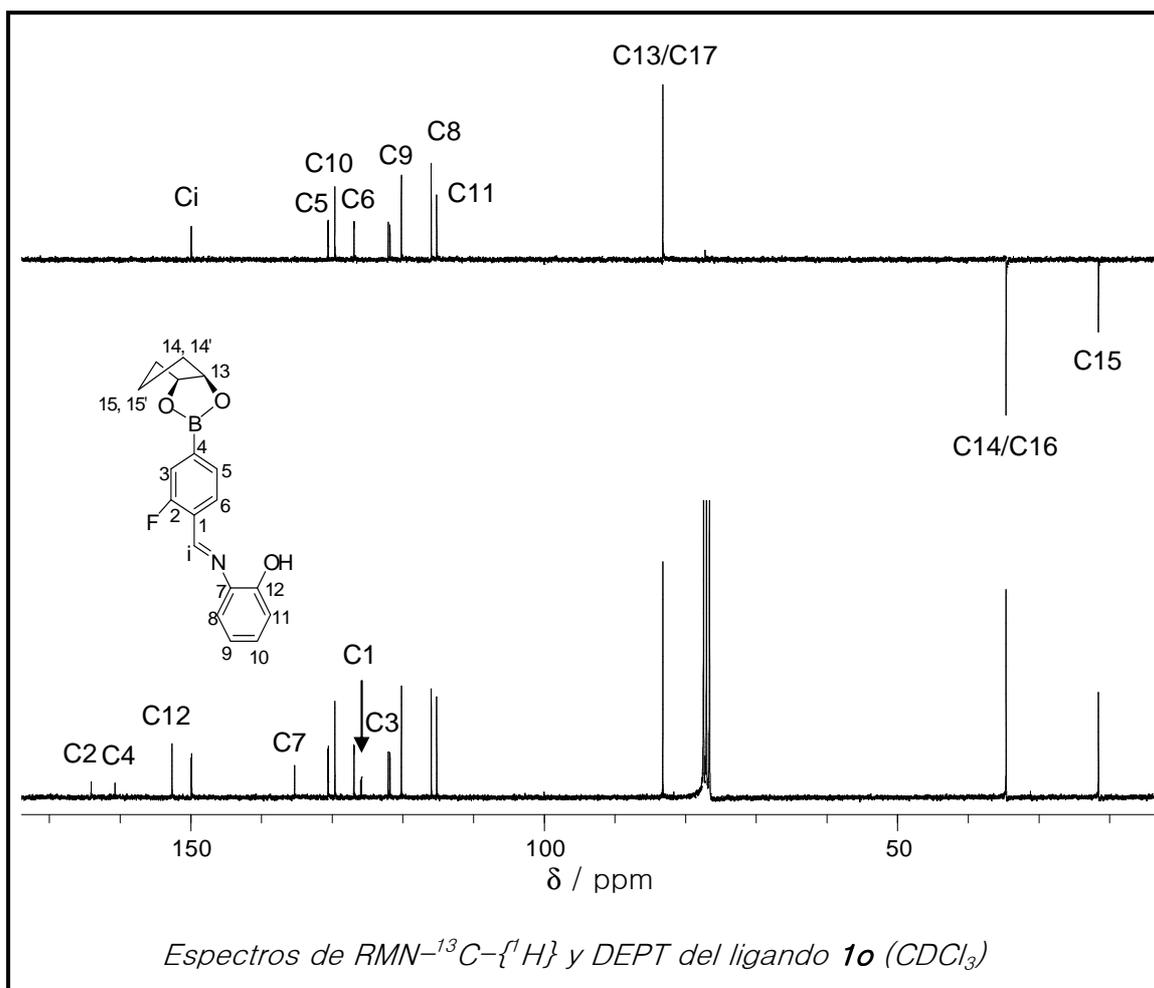


**1m - 1o** R = F  
**1p** R = H

La condensación se pone de manifiesto tanto por la presencia, en sus espectros de RMN  $^1\text{H}$ , de una señal singlete ( $\delta$  ca. 9 ppm) atribuida al protón imínico como por la identificación en los espectros IR de la banda de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Otra observación que corrobora lo anterior es el desplazamiento a campo bajo en torno a 0.3 ppm que experimenta la señal debida al protón H6. Los protones del anillo fenólico resuenan a unos desplazamientos químicos y con unas multiplicidades esperadas en función de lo observado en ligandos análogos (ver apartados 5.2.1 y 5.3.1).



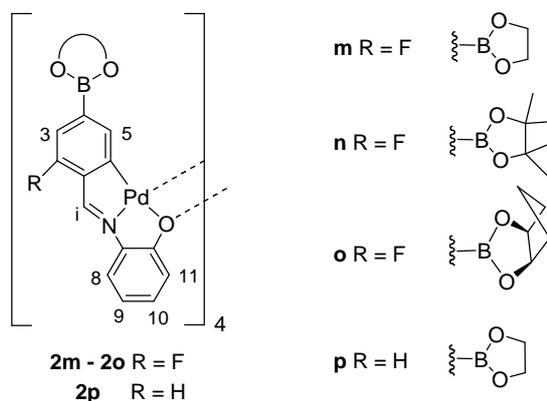
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



El espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} realizado para el ligando **1o** muestra cinco señales doblete por acoplamiento de los carbonos Ci, C1, C3, C5 y C6 con el núcleo de <sup>19</sup>F. Las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios, identificados por aplicación del experimento DEPT, se encuentran en el espectro a campo bajo mientras que las debidas a los carbonos del grupo ester aparecen en la parte opuesta del espectro.

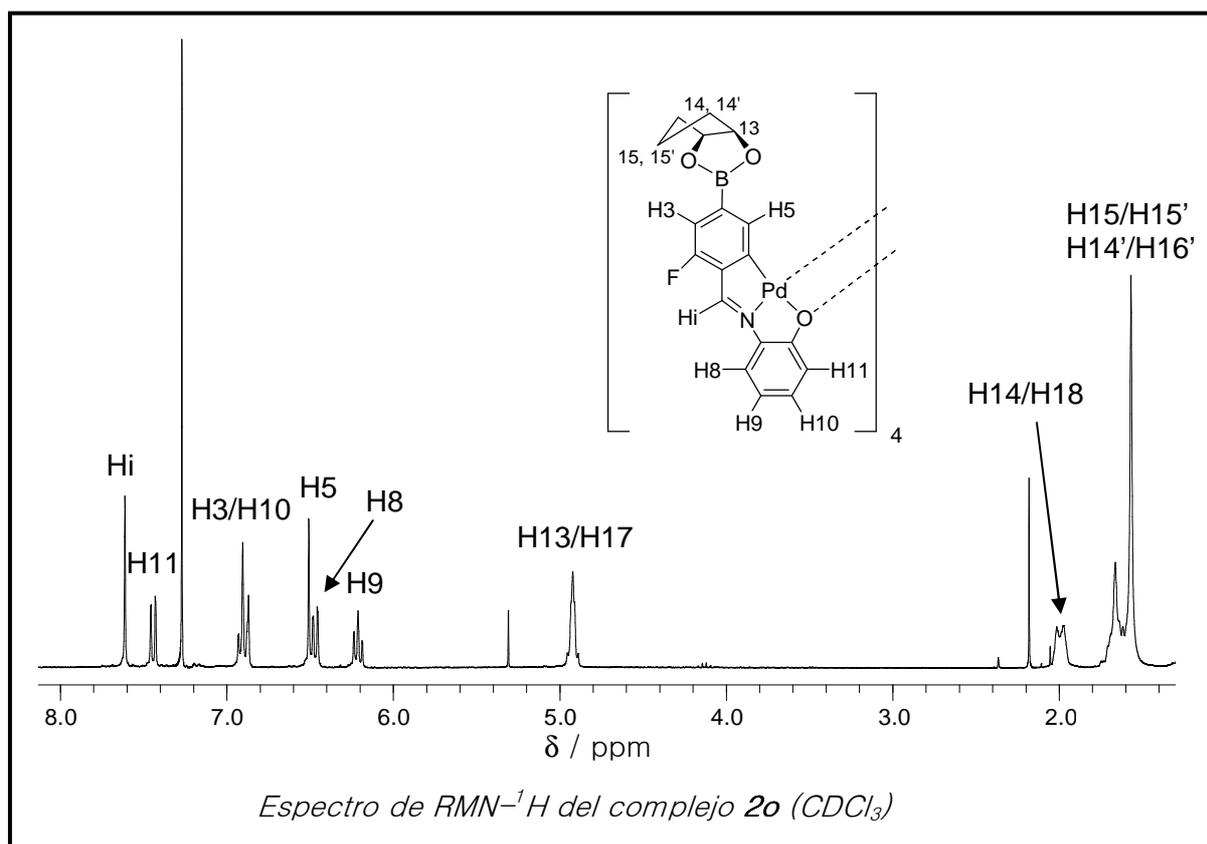
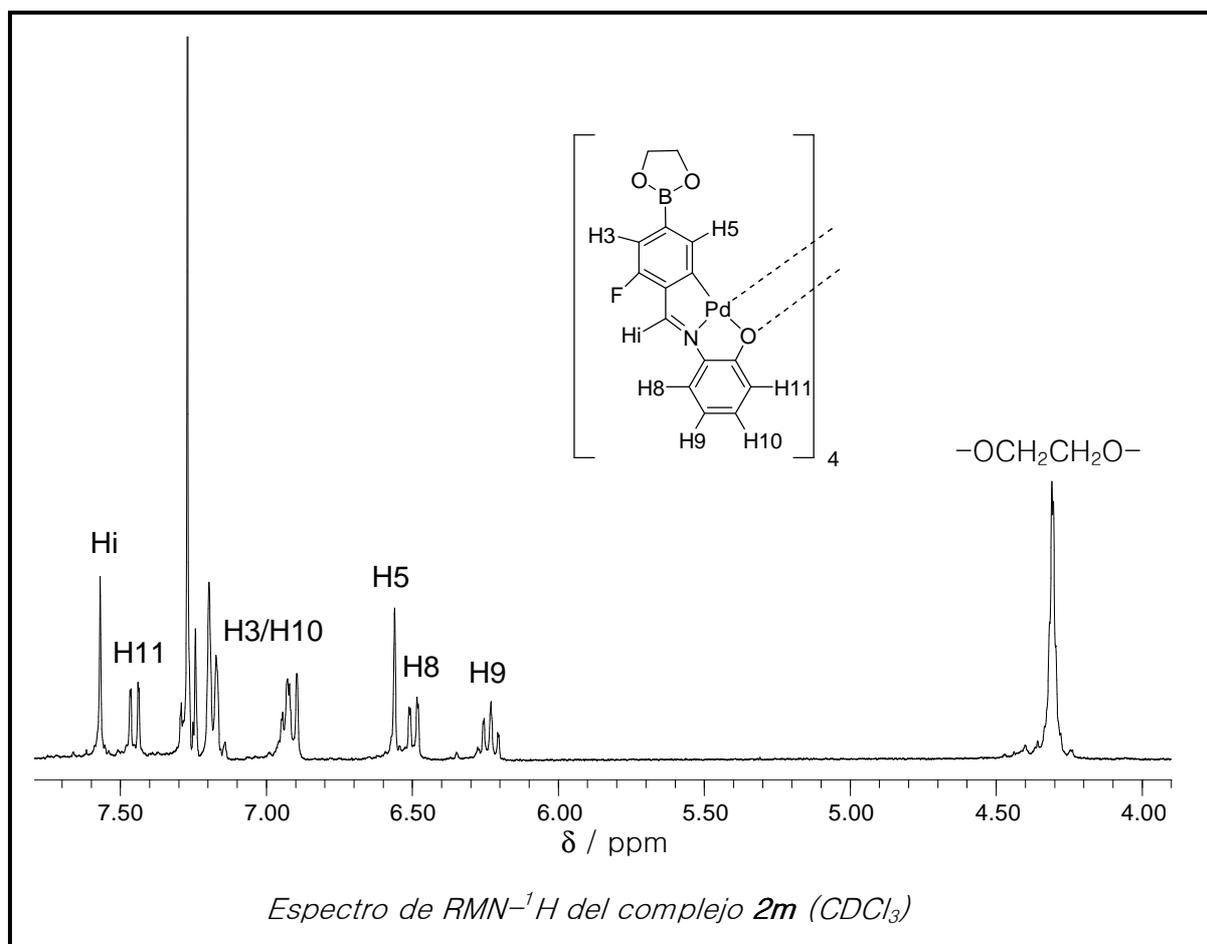
### 5.7.3. Complejos tetranucleares [C,N,O] funcionalizados con ester borónicos

El tratamiento de los ligandos **1m-1p** con acetato de paladio en tolueno anhidro a 60°C conduce a la obtención de los complejos **2m-2p**. El complejo **2o** también fue obtenido, aunque con un menor rendimiento, por una reacción de transesterificación entre el tetrámero **2m** y *cis*-1,2-ciclopentanodiol en cloroformo a temperatura ambiente. Las estructuras moleculares propuestas son las siguientes:



Los espectros IR de estos complejos muestran un desplazamiento de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  hacia números de onda menores que sus correspondientes ligandos libres debido a la coordinación del grupo imino al paladio a través del átomo de nitrógeno [ $\nu(\text{C}=\text{N})$  *ca.* 1586  $\text{cm}^{-1}$ ]. Una prueba evidente de la ciclometalación de estos ligandos es la desaparición de la señal de resonancia del protón H6. En consecuencia, en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  se simplifica la multiplicidad de las señales debidas a los protones del anillo fenilboronato, señales que en comparación con sus ligandos libres se encuentran ligeramente desplazadas hacia campo alto. Un apantallamiento más acusado se observa para los protones Hi y H5 de *ca.* 1.5 y 1.0 ppm, respectivamente. Estos bajos desplazamientos químicos son coherentes con la estructura tetranuclear propuesta para estos complejos, tal y como se ha discutido en el apartado **5.2.2**, dado que sitúa los protones HC=N y H5 en la zona de apantallamiento originada por las corrientes de anillo de los anillos fenílicos del ligando ciclometalado vecino.

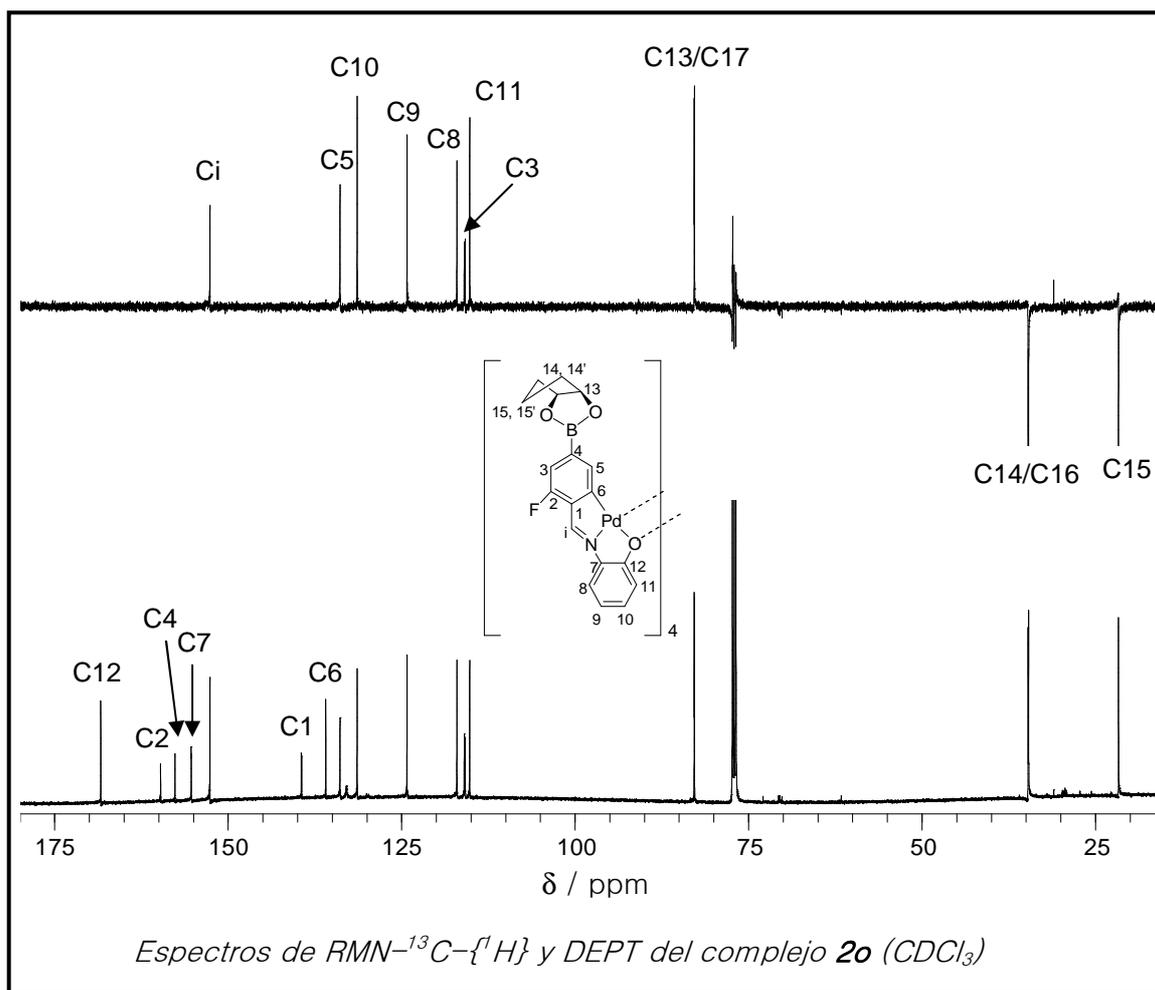
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A pesar de que el complejo **2n**, por su baja solubilidad en disolventes deuterados, no pudo ser caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , sus espectros IR y de masas resultan ser concordantes con lo esperado para una estructura tetramérica.

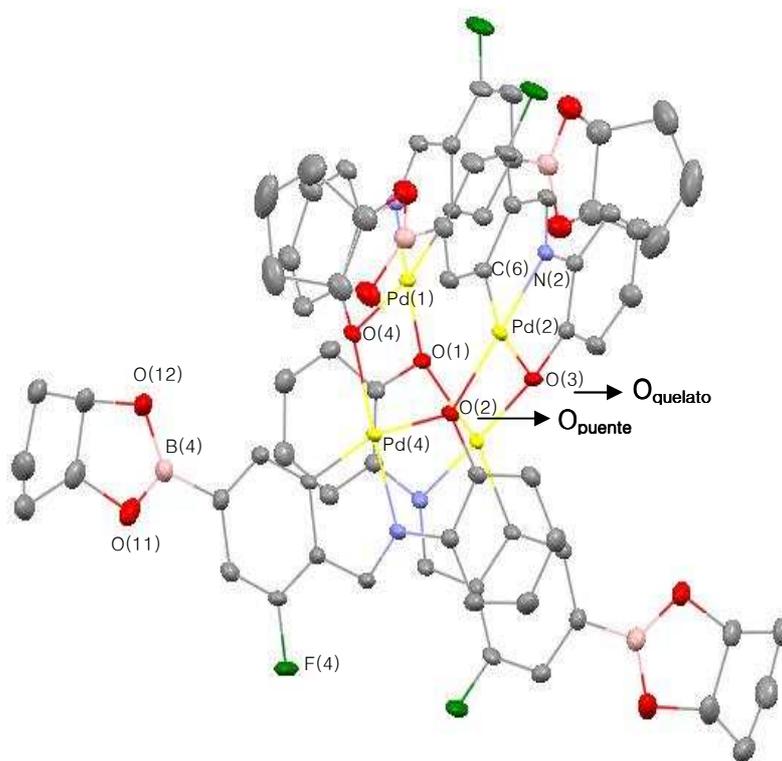
El complejo **2o** pudo ser caracterizado por espectroscopia de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ; lo más significativo es el desplazamiento a campo bajo de las señales de los carbonos Ci, C1 y C5 ( $\Delta\delta$  2.7 ppm para Ci y *ca.* 10 ppm para C1 y C5) que resulta coherente con lo observado en compuestos análogos. También como resultado de la metalación se produce un apantallamiento de los carbonos aromáticos implicados en el anillo ciclometalado (de 4 a 6 ppm), respecto a sus señales en el espectro del ligando libre. La resonancia asignada al carbono C12-O, fue desplazada a campo bajo (15.7 ppm) debido a la formación del enlace Pd-O. Aún más acusado es el desapantallamiento que experimenta el carbono C7 de *ca.* 20 ppm.



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

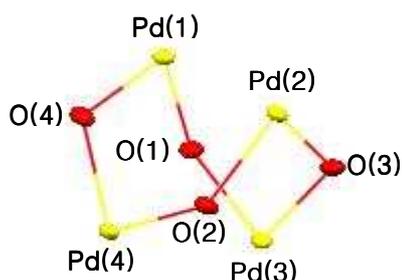
Los espectros de masas FAB de todos estos complejos muestran un cluster de picos característico del fragmento tetranuclear  $[M]_4^+$ , cuyo patrón isotópico resulta ser coherente con la formulación tetramérica propuesta.

Por evaporación lenta de una disolución del complejo **2o** en cloroformo/*n*-hexano se obtuvieron monocristales aptos para la resolución de su estructura por difracción de rayos X. La estructura resuelta es un cluster tetranuclear en el cual, la unidad asimétrica está formada por media molécula de **2o** y 2.5 moléculas de cloroformo desordenadas. La molécula entera del complejo se puede generar por aplicación de un eje C2 que pasa por el centro de la cavidad.



Estructura cristalina del complejo **2o**

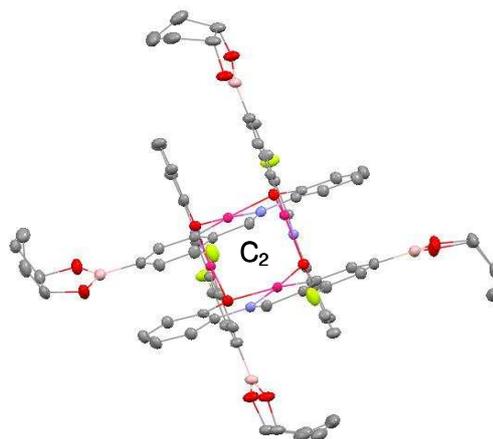
Cada átomo de paladio se encuentra enlazado en una geometría plano cuadrada distorsionada a los átomos de carbono C6, nitrógeno HC=N, oxígeno fenólico, y al oxígeno puente de una unidad ciclometalada vecina. Tal y como se aprecia en su estructura cristalina hay dos tipos de enlace paladio-oxígeno: Pd-O<sub>quelato</sub> y Pd-O<sub>puente</sub>.



El núcleo de la estructura cristalina consta de un anillo central de ocho miembros con conformación bote formado por cuatro átomos de paladio y cuatro átomos de oxígeno dispuestos de forma alternada.

Las distancias de enlace Pd–C, Pd–N y Pd–O caen dentro de los valores esperados<sup>23</sup>, observándose que la distancia Pd–O *trans* al carbono muestra mayor *influencia trans* al átomo de carbono frente al átomo de nitrógeno<sup>24</sup>. Respecto a los valores de las distancias de enlace B–O y B–C, éstos son similares a los recogidos en la bibliografía<sup>25</sup>. Las distancias de enlace Pd(1)...Pd(1') y Pd(2)...Pd(2') sugieren que no existen interacciones Pd–Pd.

Se observa que las unidades ciclotmetaladas se encuentran enfrentadas dos a dos en una conformación casi paralela, siendo la distancia entre unidades de 3.3 Å, tal y como se puede comprobar en la figura de la derecha.



Vista del cristal **2o** a lo largo del eje c

<sup>23</sup> (a) A. Fernández, D. Vázquez–García, J. J. Fernández, M. López–Torres, A. Suárez, S. Castro–Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem*; **2002**, 26, 398. (b) J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez–García, M. López–Torres, A. Suárez, N. Gómez–Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

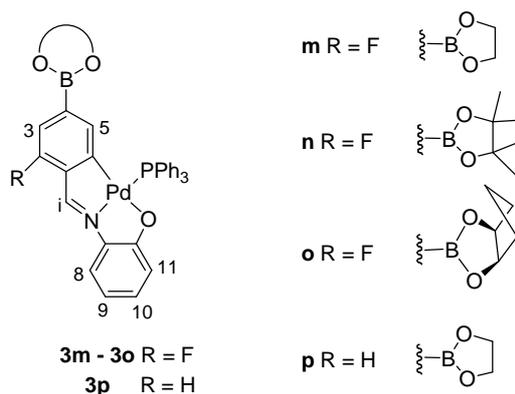
<sup>24</sup> (a) C. Chen, Y. Liu, S. Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1806. (b) H. Yang, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Chem. Comun.*, **1992**, 210.

<sup>25</sup> H. Zhang, D. W. Norman, T. M. Wentzell, A. M. Irving, J. P. Edwards, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Transition Metal Chem.*, **2005**, 30, 63.

Se observó que las reacciones entre los ligandos con el grupo  $-B(OH)_2$  no protegido y acetato de paladio, llevadas a cabo en las mismas condiciones de reacción, provocaron una importante reducción del paladio sin que se obtuviera el compuesto ciclometalado esperado. Tampoco se pudo preparar el complejo ciclometalado probando otras condiciones en las que se hizo variar tanto los tiempos de reacción, la temperatura así como los disolventes (cloroformo, ácido acético glacial).

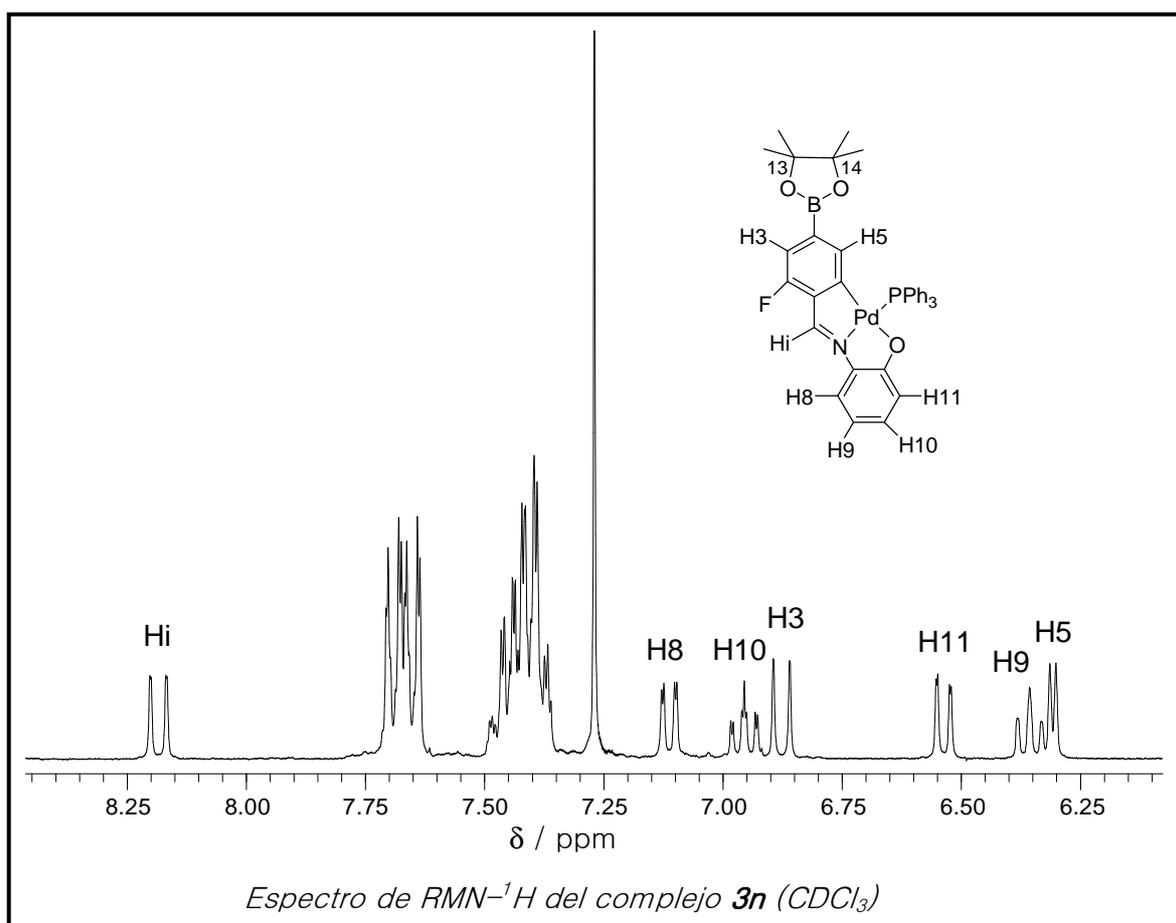
#### 5.7.4. Complejos mononucleares [C,N,O] funcionalizados con esteres borónicos

El tratamiento de los complejos ciclometalados **2m-2p** con trifenilfosfina en relación molar 1:4, da lugar a las especies mononucleares **3m-3p**, como resultado de la ruptura de los enlaces  $Pd-O_{puente}$ .

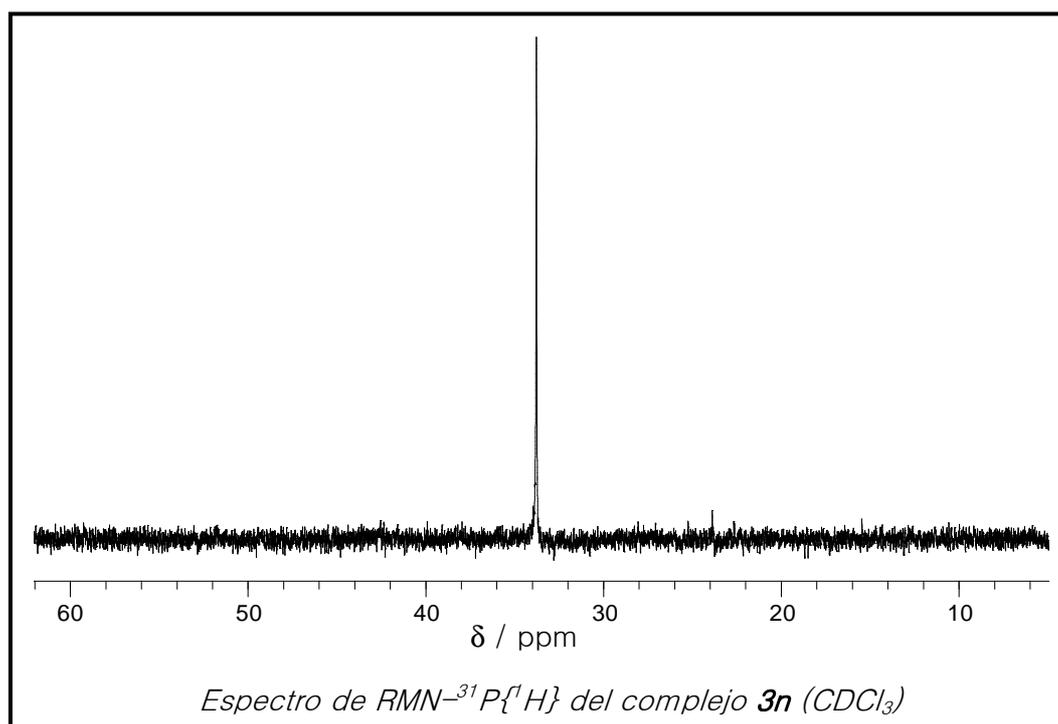


Los espectros de RMN  $^1H$  muestran la resonancia debida la protón  $H_i$ , desplazada a campo alto respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres (*ca.* 0.8 ppm), y dada la naturaleza monomérica de estos complejos dicho apantallamiento es menor que el que experimenta en los tetrámeros de partida. Por el contrario, la señal debida al protón  $H_5$ , se encuentra más desplazada a campo alto en comparación con los complejos tetranucleares, observación que resulta coherente con el apantallamiento que generan los anillos fenílicos de la fosfina si ésta se sitúa en *cis* al carbono metalado.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

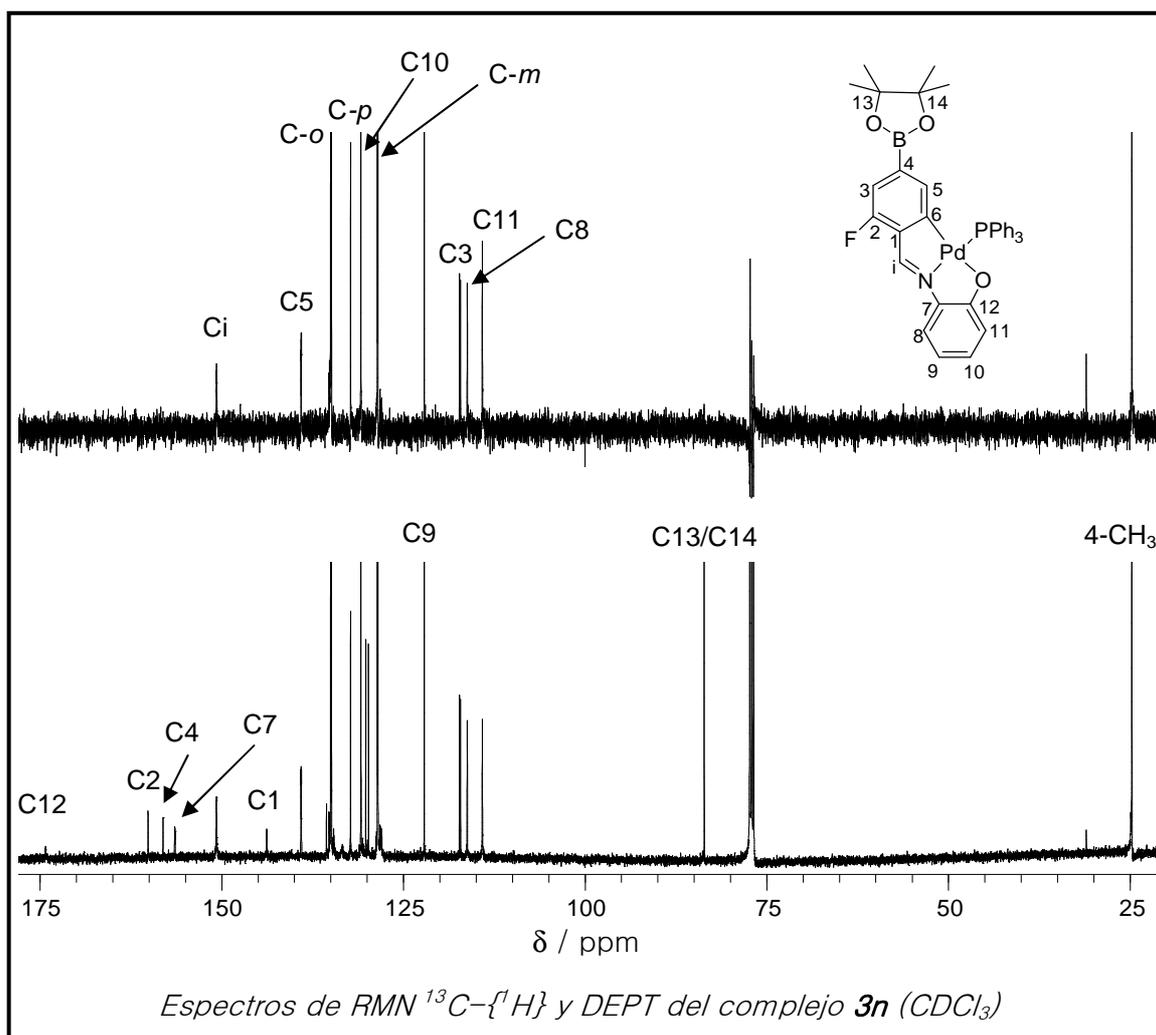


Además, la coordinación de la fosfina al paladio se ve confirmada tanto por el acoplamiento que experimentan los protones Hi y H5 con el núcleo de <sup>31</sup>P (ca. 10 y 3.6 Hz, respectivamente) como por la posición de la señal singlete (ca.  $\delta$  35 ppm) en sus espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.



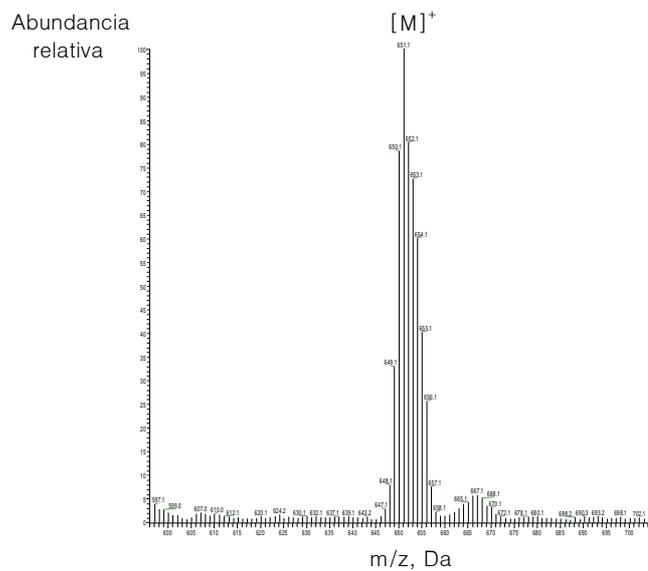
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los espectros de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  realizados para los complejos **3n** y **3o**, son similares a los de sus complejos tetranucleares precursores pero con un mayor desplazamiento hacia campo bajo de las señales debidas a los carbonos HC=N, C1, C6 y, en especial C12-O (*ca.* 22 ppm), respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres. Otra diferencia es que algunas señales se observan desdobladas debido al acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  del ligando trifenilfosfina.



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

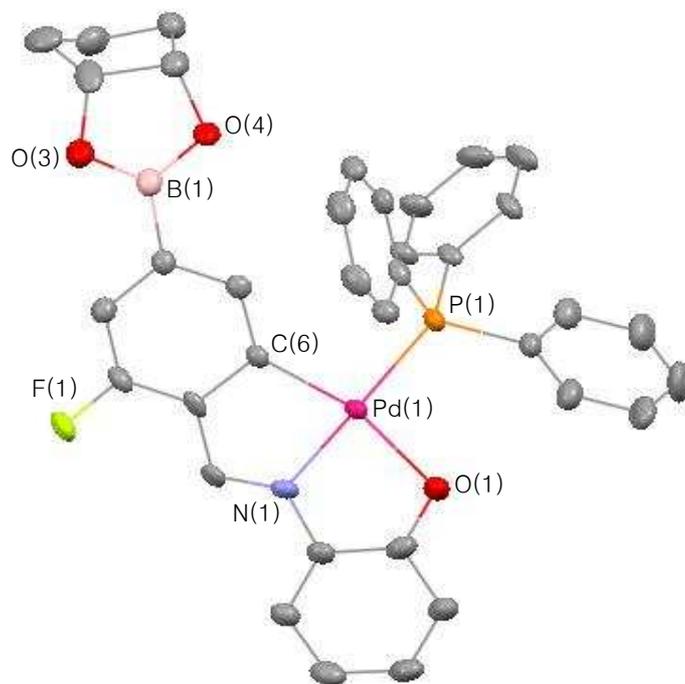
Sus espectros de masas muestran los clusters de picos correspondientes a los iones moleculares, corroborándose una vez más la estructura propuesta para estos complejos.



*Espectro de masas-FAB del complejo 3m (n-poe)*

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se obtuvieron monocristales adecuados del complejo **3o** por una lenta evaporación de su disolución en diclorometano, lo que ha permitido determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal.



Estructura cristalina del complejo **3o**

La estructura cristalina se compone de una molécula de **3o** y dos moléculas de diclorometano por unidad asimétrica. El átomo de paladio(II) está unido al átomo de carbono C(6), al átomo de nitrógeno de la imina N(1), al átomo de oxígeno del ligando base de Schiff O(1) y al átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina P(1). Los valores de las distancias de enlace encontrados para: Pd(1)–N(1) [2.021(6) Å], Pd(1)–C(6) [2.017(6) Å] y Pd(1)–P(1) [2.268(2) Å], resultan ser coherentes con los ya publicados para compuestos análogos<sup>26</sup>. Se debe señalar que la *influencia trans* que ejerce el átomo de carbono metalado C(6), se refleja en la distancia de enlace Pd(1)–O(1) [2.094(5) Å].

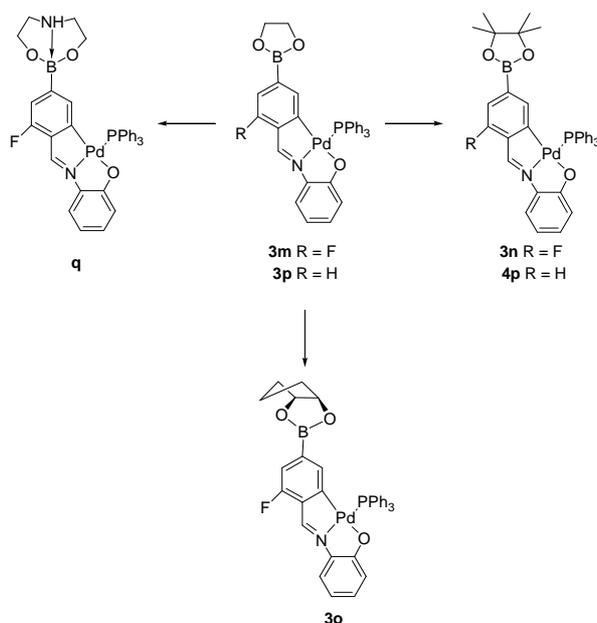
<sup>26</sup> (a) J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*, **1999**, 4193. (b) D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199. (c) S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 488, 79.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Si se compara estos valores de distancias de enlace con los obtenidos para su complejo precursor **1o**, se observa que mientras que las distancias Pd–C y Pd–N son mayores en **2o**, las distancias Pd–O y O(2)–C(13) son menores.

La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es aproximadamente de 360° encontrándose los menores valores para los ángulos implicados en los quelatos: [N(1)–Pd(1)–C(6) 81.7(2)°]; [N(1)–Pd(1)–O(1) 81.0(2)°].

Se llevaron a cabo las reacciones de transesterificación para los complejos **3m** y **3p** en las mismas condiciones que las empleadas para el tetrámero **2o**. De esta forma, éstos fueron tratados con *cis*-1,2 ciclopentanodiol, pinacol y dietanolamina para dar lugar a los complejos **3n**, **3o**, **4p** y **q**, tal y como se muestra en el siguiente esquema.

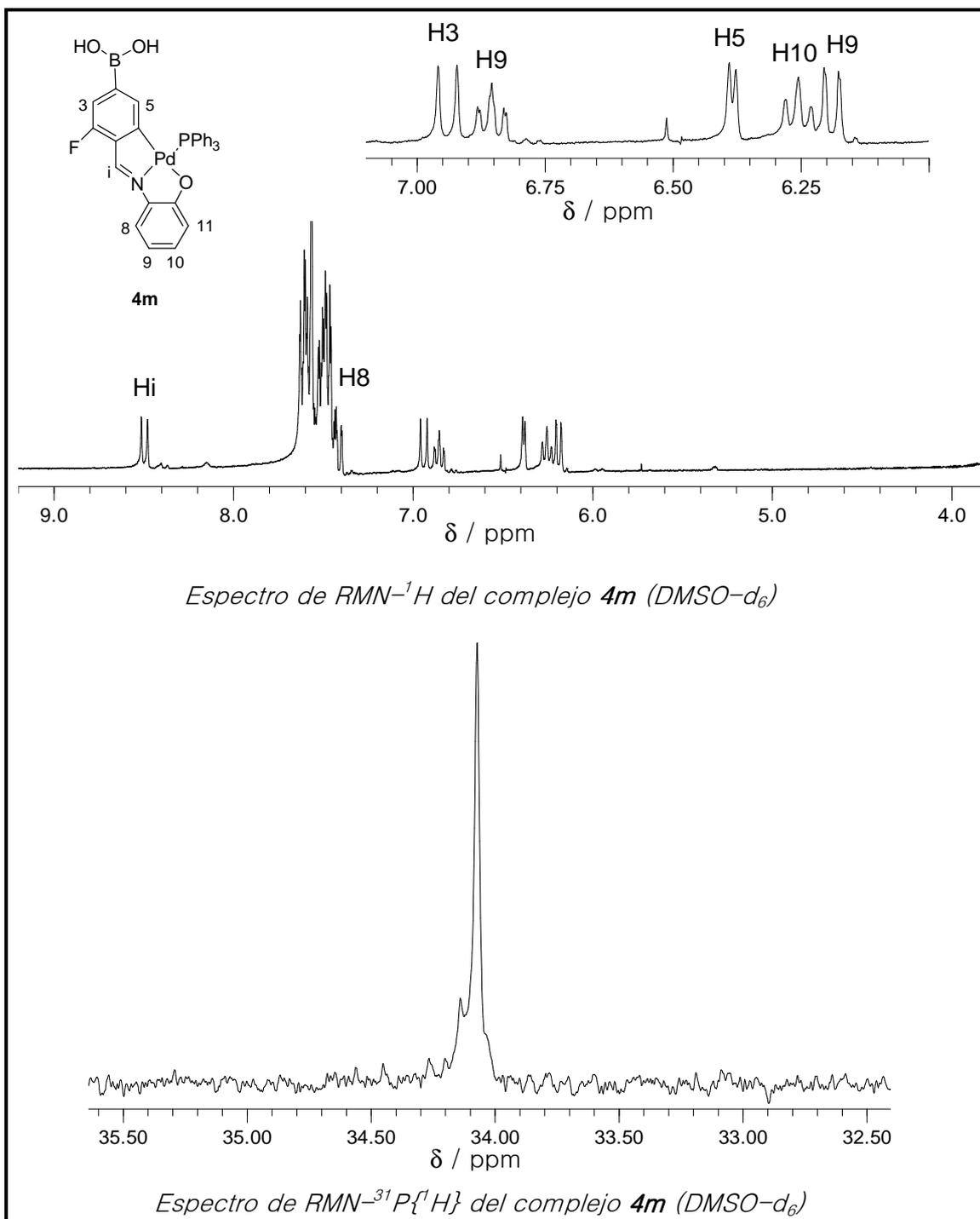


Una vez caracterizados estructuralmente los compuestos obtenidos por reacciones de transesterificación, se deduce que los compuestos ciclometalados experimentan con éxito la mencionada reacción en las mismas condiciones que las empleadas para ligandos no coordinados. Dichas reacciones se caracterizaron por transcurrir de forma rápida (~10 min) y no cuantitativa, haciéndose necesario aislar los productos de transesterificación por cromatografía en columna. A pesar de esto, constituye sin duda, una vía sencilla y rápida de obtener análogos ciclometalados funcionalizados con grupos ester borónico.

5.7.5. Complejo mononuclear [C,N,O] funcionalizado con un grupo –  
B(OH)<sub>2</sub>

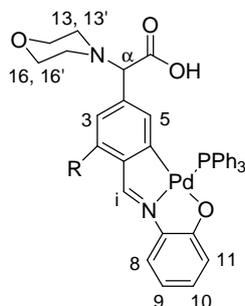
Una suspensión del complejo **3m** en una mezcla acetona/agua permite obtener fácilmente el compuesto **4m** por desprotección del grupo ester borónico.

La desprotección se evidencia tanto por la desaparición en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la señal singlete debida a los protones –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O– como por la detección, en su espectro de masas FAB, del ión molecular correspondiente al complejo desprotegido.



### 5.7.6. Complejos mononucleares [C,N,O] funcionalizados por reacción de Petasis

Los compuestos ciclometalados **3n** y **4p** reaccionan con ácido glioilico y morfolina en diclorometano a temperatura ambiente para dar lugar a los complejos **4n** y **5p**, respectivamente.



**4n** R = F

**5p** R = H

Las señales más características en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  son las atribuidas al protón  $\text{H}_\alpha$ , el cual resuena como un singlete *ca.*  $\delta$  3.3 ppm y a los protones de la morfolina coordinada, los cuales aparecen como multipletes *ca.*  $\delta$  3.5 y 2.2 ppm. A su vez, en sus espectros de RMN no se detecta la señal debida al grupo ester pinacol presente en sus complejos precursores. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  muestran las señales debidas a los carbonos:  $-\text{COOH}$  (*ca.*  $\delta$  172 ppm),  $\text{C}_\alpha$  (*ca.*  $\delta$  75 ppm) y a los correspondientes a la morfolina coordinada (*ca.*  $\delta$  64.6 y 51.0 ppm), cuyos valores resultan coherentes con los publicados para compuestos-producto de reacción de Petasis<sup>27</sup>.

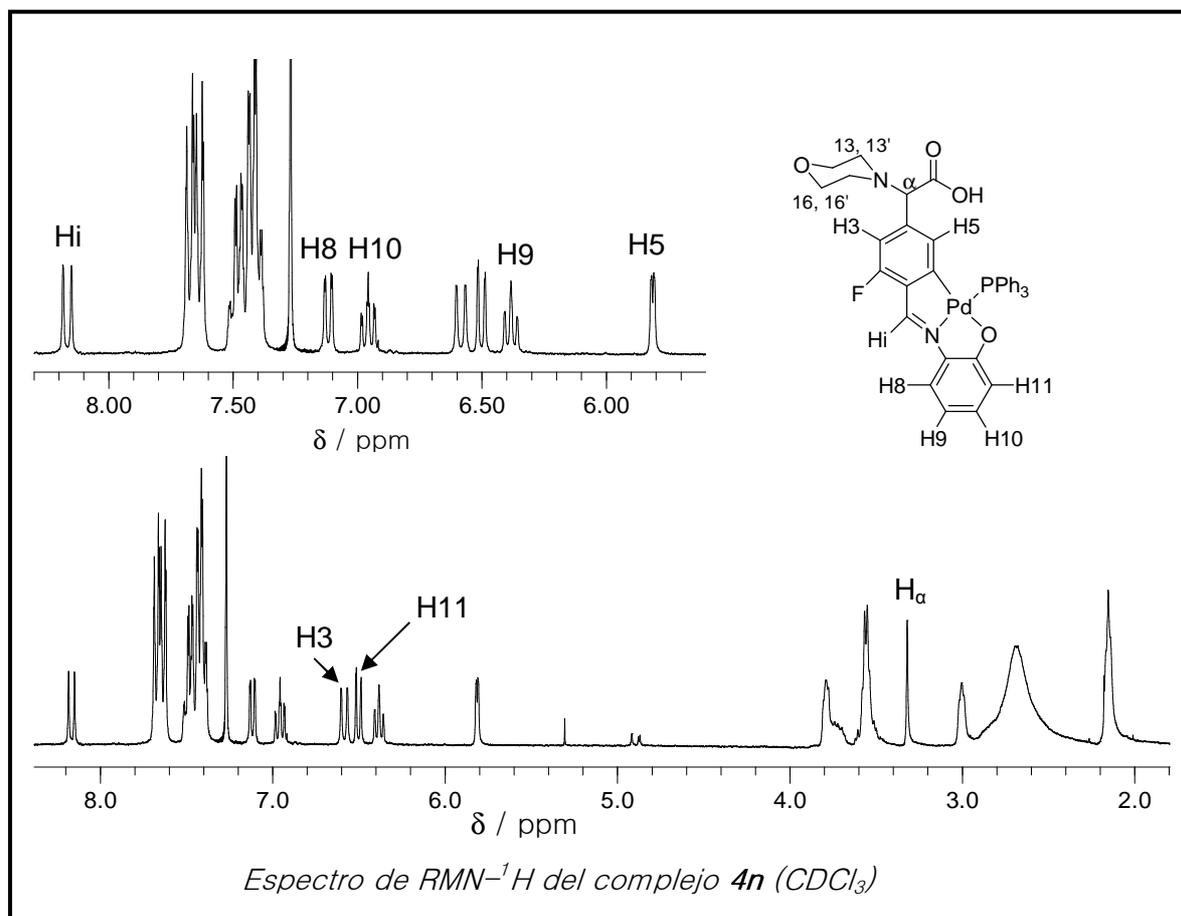
En los espectros IR aparecen registradas las bandas debidas tanto al grupo imino coordinado al paladio ( $\nu(\text{C}=\text{N})$  *ca.*  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) como al grupo carboxilato ( $\nu(\text{CO}_2\text{H})$  *ca.*  $1730\text{ cm}^{-1}$ ). Realizados los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se puede observar el esperado singlete situado *ca.*  $\delta$  34.7 ppm, por lo que la coordinación Pd-P se ha mantenido intacta.

<sup>27</sup> T. J. Southwood, M. C. Curry, C. A. Hutton, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 236.

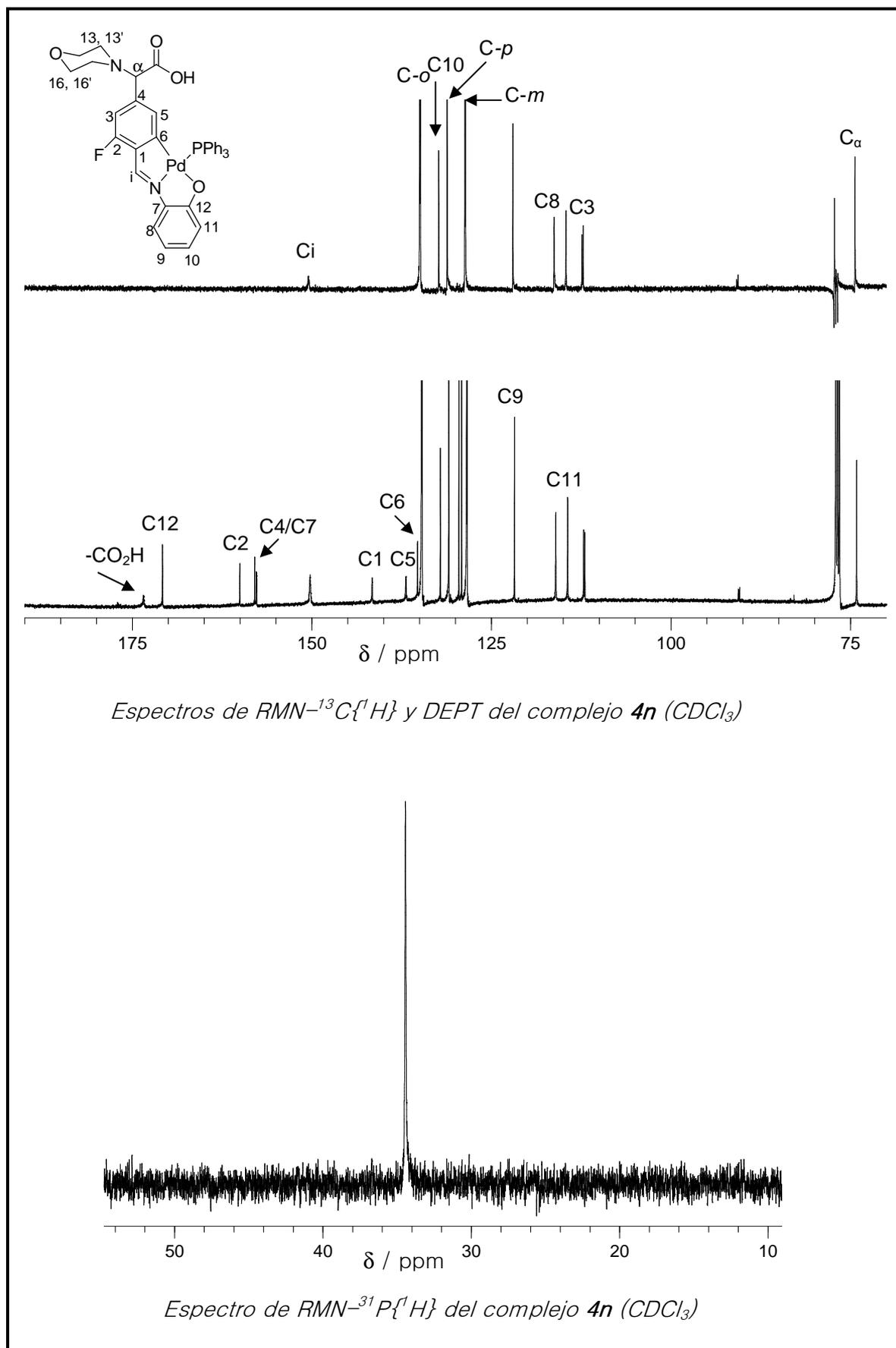
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Todas estas observaciones parecen indicar que ha tenido lugar la sustitución del grupo pinacol por un aminoácido a través de la formación de los enlaces C-C y C-N. Esta sustitución explica el apantallamiento que experimenta tanto el protón H5 (*ca.* 0.5 ppm) como los carbonos aromáticos C5 y C3, próximos al nuevo grupo  $[(O(CH_2)_4N)C(H)(CO_2H)]$  insertado.

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN- $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^{13}C\{-^1H\}$  y DEPT debidos al complejo **4n**.

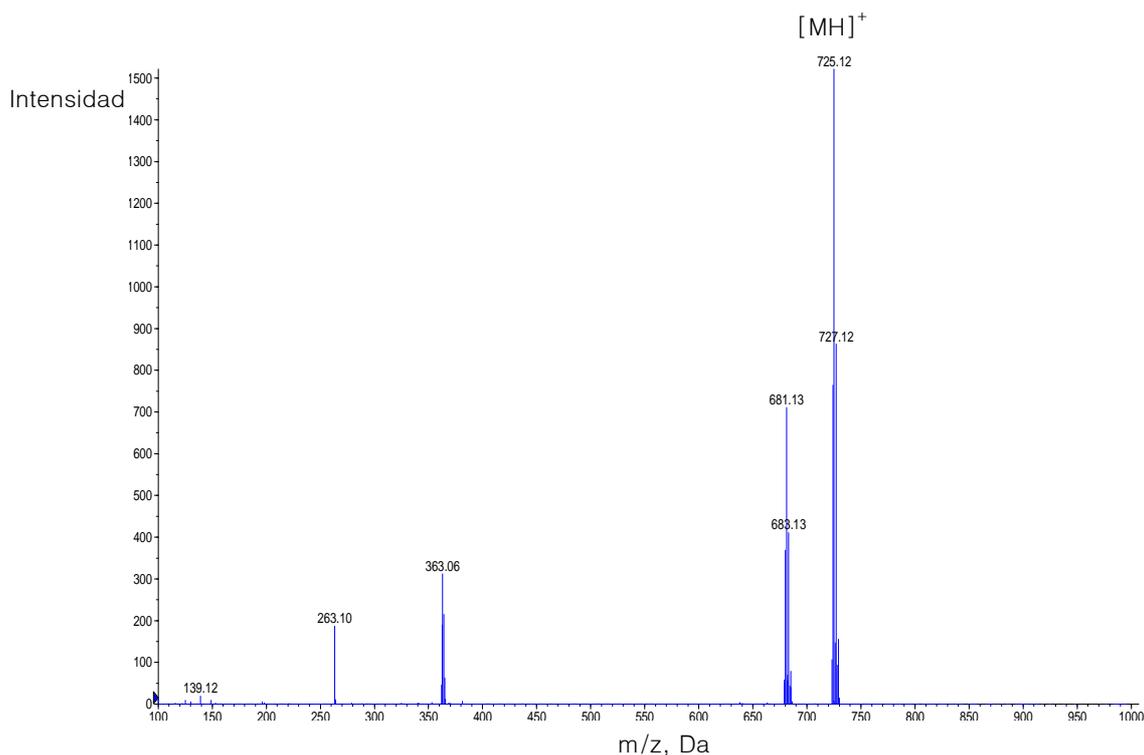


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La estructura molecular propuesta para estos complejos se ve corroborada una vez más por la localización en sus espectros de masas ESI de un cluster de picos correspondientes a sus iones moleculares (**4n**: 725 uma y **5p**: 707 uma). A continuación se muestra por espectrometría de masas-ESI la fragmentación que experimenta el complejo **4n**.

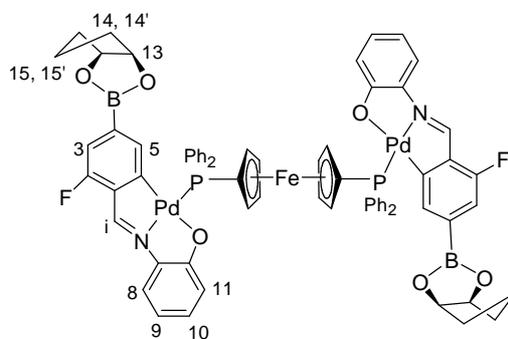


*Espectro de masas-ESI del complejo **4n** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/CH<sub>3</sub>CN)*

Por tanto, la reacción de Petasis se puede llevar a cabo sobre compuestos ciclometalados, portadores de grupos ester borónicos, convirtiéndose de este modo en una vía novedosa y sencilla, capaz de funcionalizar su fracción orgánica y en consecuencia, activarlos para futuras reacciones. Por otro lado si la reacción de Petasis fuese realizada de forma asimétrica permitiría proporcionar quiralidad al ligando ciclometalado.

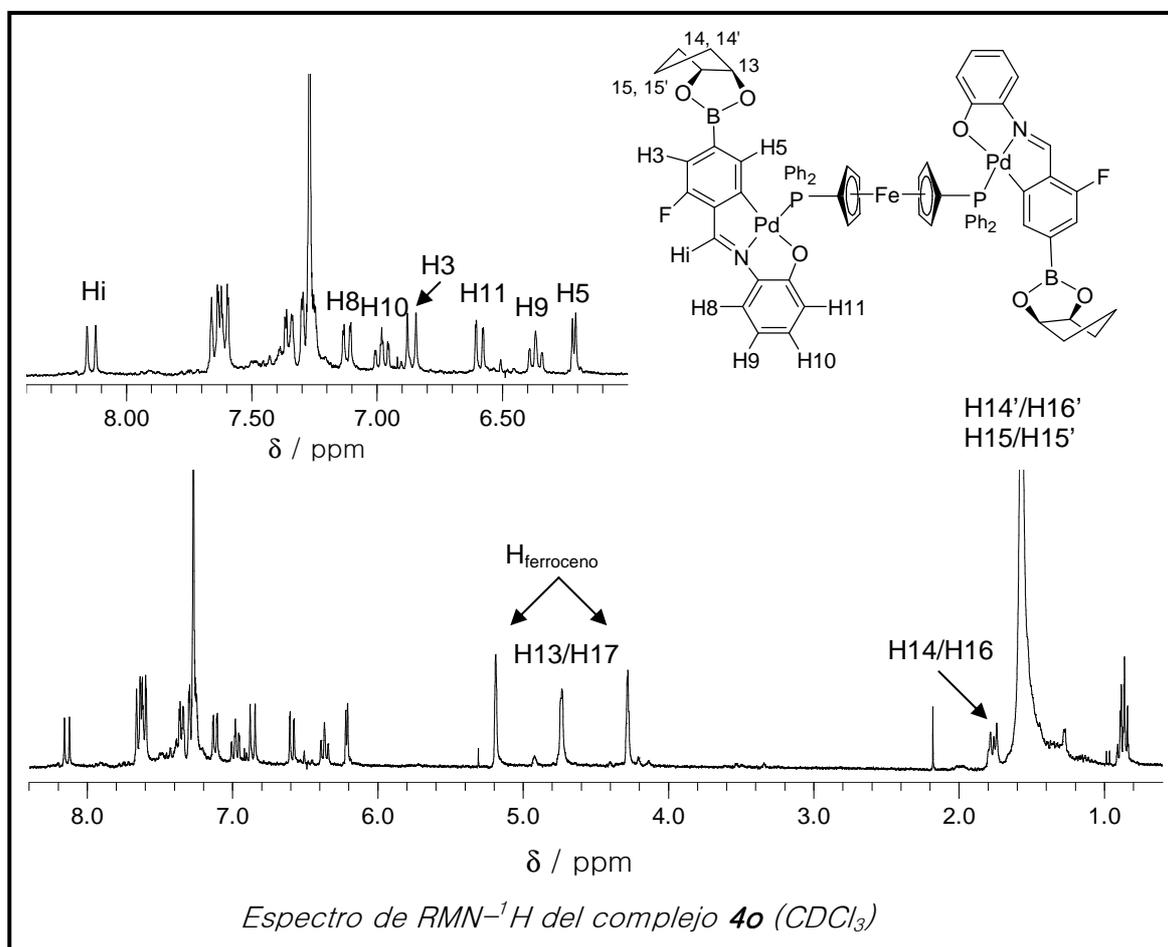
5.7.7. Complejo trinuclear [C,N,O] funcionalizado con un ester borónico

La reacción de la especie tetramérica **2o** con la difosfina dppf en relación molar 1:2, conduce a la obtención del complejo ciclometalado trinuclear **4o**.

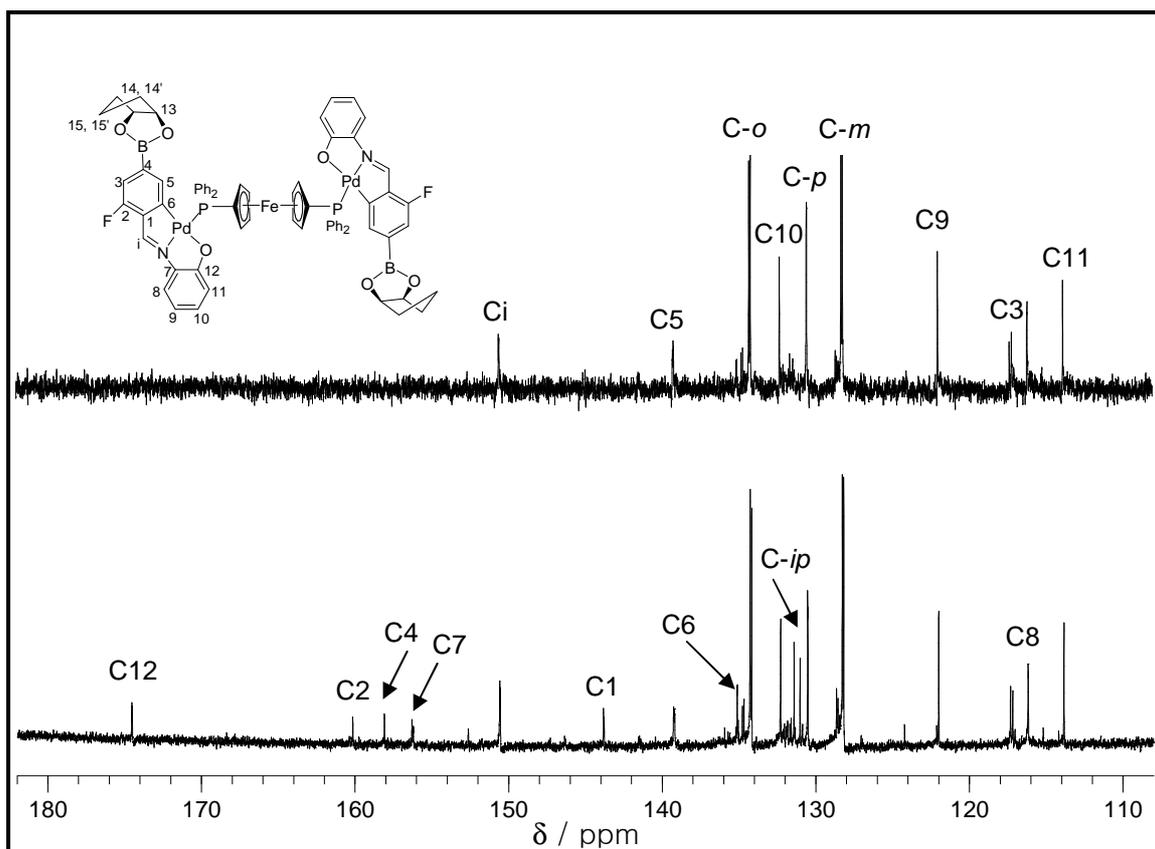


**4o**

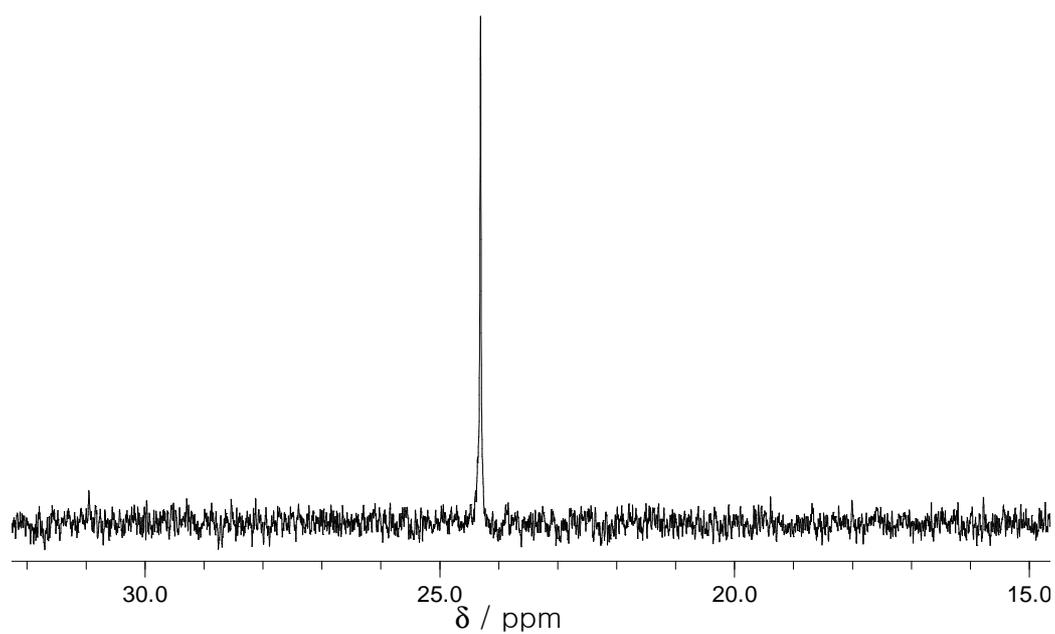
Los espectros de RMN y de IR de este complejo resultan ser muy similares a los obtenidos para su especie análoga mononuclear **3o**. En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observa un único singlete  $\delta$  24.31 ppm, atribuido a los dos núcleos equivalentes de  $^{31}\text{P}$  de la difosfina, los cuales mantienen unidos, en una simetría centrosimétrica, las dos unidades ciclometaladas que componen el complejo.



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



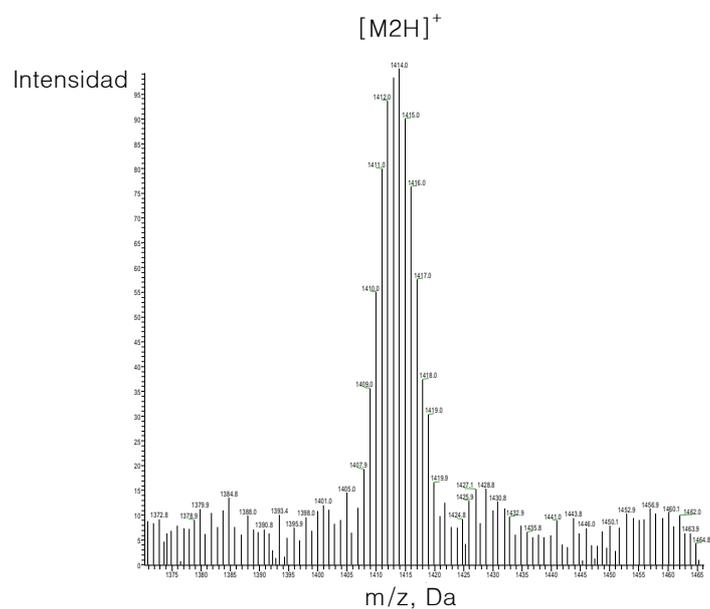
*Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  y DEPT del complejo **4o** ( $\text{CDCl}_3$ )*



*Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **4o** ( $\text{CDCl}_3$ )*

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

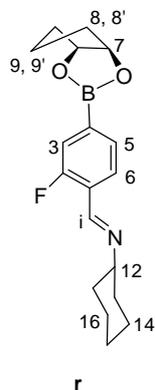
El espectro de masas FAB muestra el cluster de picos correspondiente al ión molecular con un patrón isotópico coincidente con la formulación trinuclear propuesta.



*Espectro de masas-FAB del complejo **4o** (3-nba)*

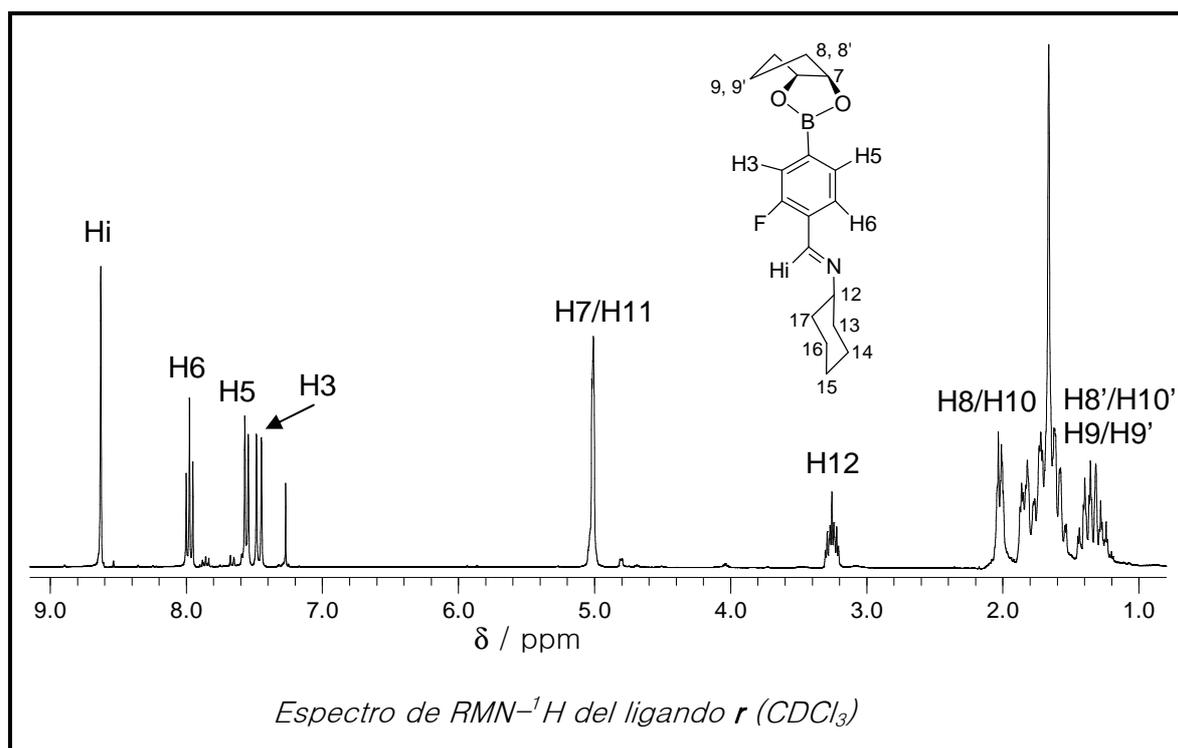
### 5.7.8. Ligando [C,N] funcionalizado con ester borónico

El ligando **r** se obtiene como un sólido blanco por condensación de **o** con ciclohexilamina a reflujo en cloroformo.



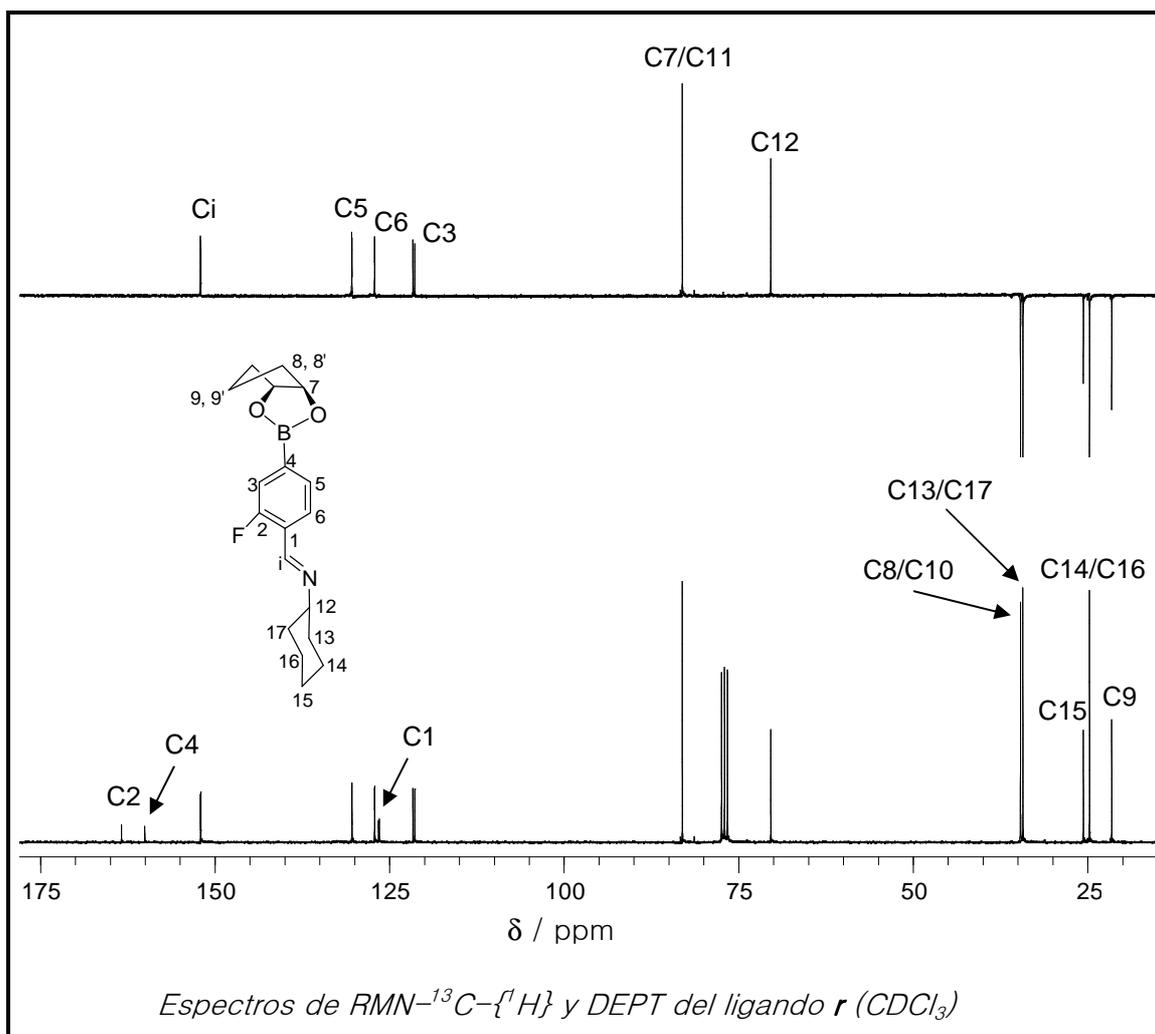
El espectro de RMN  $^1\text{H}$  evidencia, como resultado de la condensación, la presencia del protón imínico que resuena como un singlete a 8.63 ppm. Los protones aromáticos aparecen en la región esperada (8–7.5 ppm) llegándose a apreciar el acoplamiento de los protones H3 y H6 con el núcleo de  $^{19}\text{F}$  con constantes de acoplamiento *ca.* 11 y 7 Hz, respectivamente. Los protones debidos tanto a la ciclohexilamina como al grupo diol, caen en la región alifática con las multiplicidades esperadas.

El espectro IR muestra la esperada banda de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1621\text{ cm}^{-1}$ .



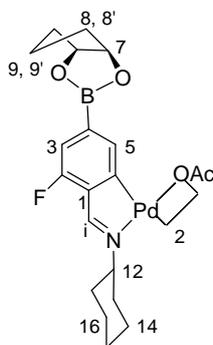
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La aplicación de las espectroscopias de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  y DEPT, permitieron identificar fácilmente todos los carbonos presentes en el ligando incluido el carbono Ci que aparece a 152 ppm como un doblete debido al acoplamiento que experimenta con el núcleo de  $^{19}\text{F}$ , debiéndose señalar que dicho núcleo también se acopla con los otros carbonos aromáticos hasta cuatro enlaces de distancia aunque curiosamente no se detecta su acoplamiento con el carbono C2.



5.7.9. Complejo dímico [C,N] con ligandos acetato puente  
funcionalizado con un ester borónico

La reacción del ligando **r** con acetato de paladio en tolueno anhidro a 60°C da lugar a un sólido amarillo que resulta ser el complejo ciclotmetalado dinuclear, **1r**, que se muestra abajo.

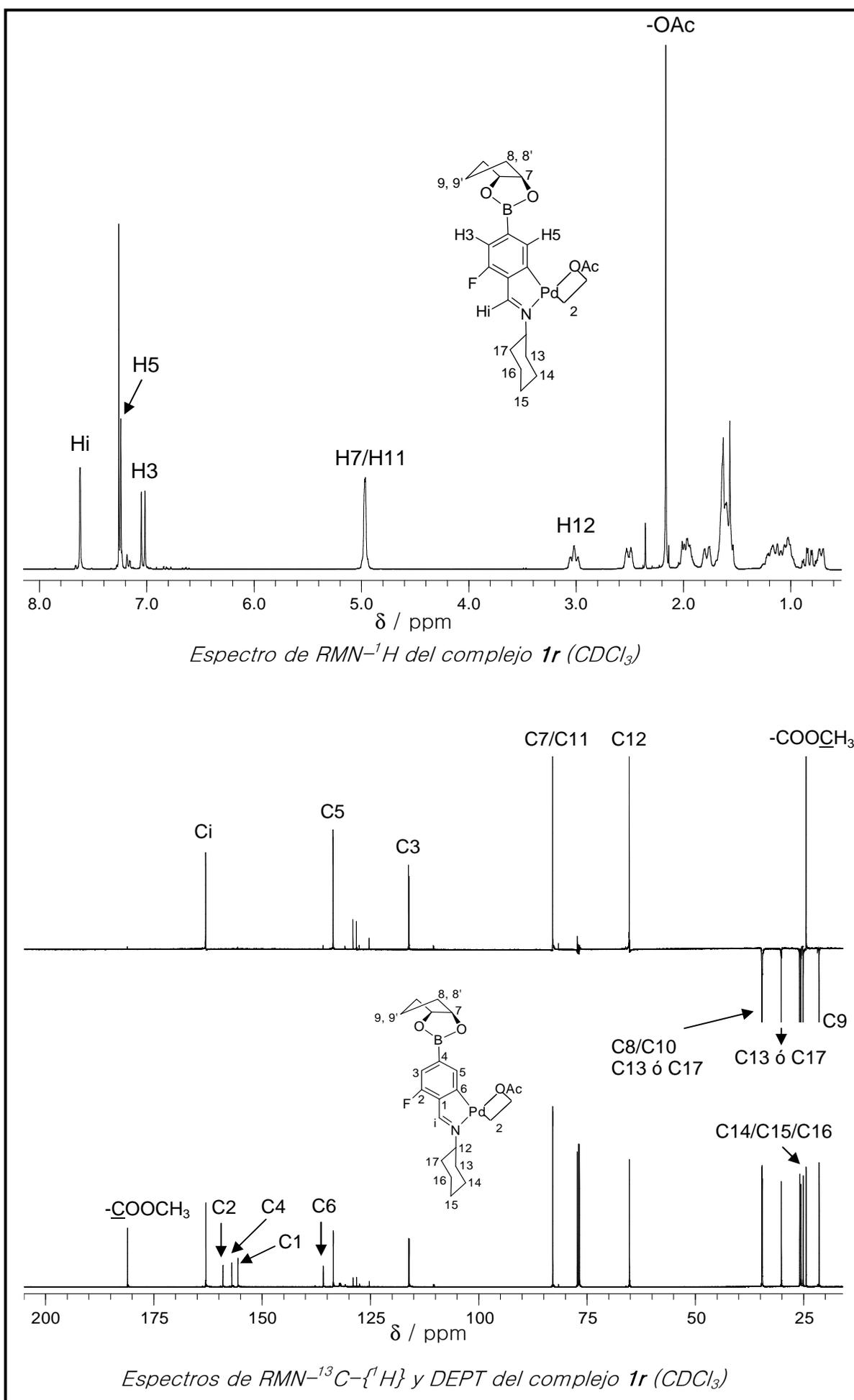


**1r**

Se observa en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  un valor de desplazamiento químico para el protón imínico,  $\text{H}_i$ , de una unidad menos que el registrado para su compuesto precursor, lo que sugiere junto con el desplazamiento de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a menores números de onda (de 1621 a 1610  $\text{cm}^{-1}$ ) la N-coordinación del grupo  $\text{HC}=\text{N}$  al átomo de paladio. Por otra parte, la metalación sobre el carbono C6 se evidencia bajo las siguientes observaciones: no resonancia del protón  $\text{H}_6$ , cambio de multiplicidad que experimenta la señal debida al protón  $\text{H}_5$  (de ser un doblete en el ligando libre pasa a un singlete) y desplazamiento a campo bajo de los carbonos  $\text{C}_i$ ,  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_6$  ( $\Delta\delta$  *ca.* 10 ppm para  $\text{C}_i$  y  $\text{C}_6$ ;  $\Delta\delta$  *ca.* 29 ppm para  $\text{C}_1$ ).

La presencia del grupo acetato se pone de manifiesto en los espectros de RMN por el singlete debido a los protones del grupo metilo a  $\delta$  2.16 ppm como por las dos señales de sus  $^{13}\text{C}$  a  $\delta$  181.08 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{CH}_3$ ) y a  $\delta$  24.41 ppm ( $\text{CO}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). Además, los espectros IR muestran intensas bandas, las cuales se atribuyen a las vibraciones  $\nu(\text{COO})$  simétrica y asimétrica esperadas para grupos acetato que actúan como ligandos puente.

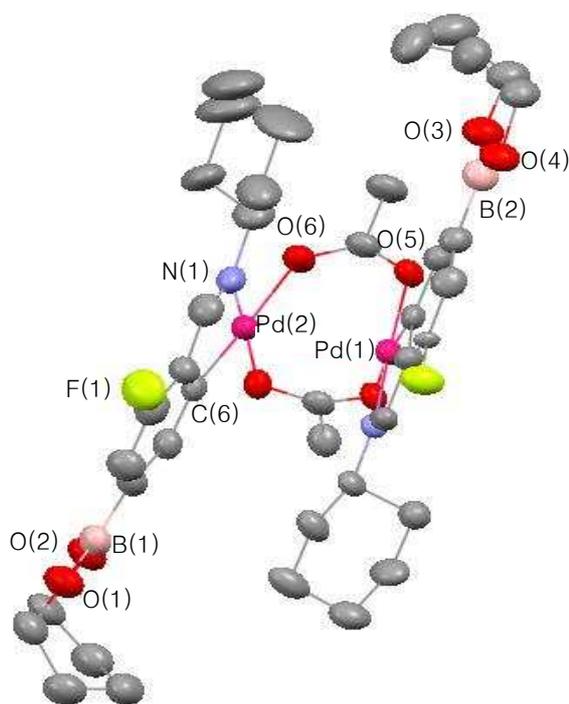
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El espectro de masas FAB muestra un cluster de picos centrado a 959 uma, que en concordancia con su patrón isotópico, corresponde al fragmento dinuclear  $[MH]^+$ .

Una lenta evaporación de una disolución del complejo en diclorometano permitió obtener cristales aptos para la resolución de su estructura por difracción de rayos X de monocristal.



Estructura cristalina del complejo **1r**

La unidad asimétrica del cristal se compone de una molécula del complejo y algunas moléculas de agua. La estructura propuesta es de naturaleza dinuclear en el que las unidades ciclotaladas se encuentran dispuestas como en un “libro semiabierto” y unidas a través de dos ligandos acetato puente, tal y como se recoge en la bibliografía para compuestos análogos<sup>28</sup>.

<sup>28</sup> (a) M. T. Pereira, J. M. Vila, E. Gayoso, M. Gayoso, W. Hiller, J. Strahle, *J. Coord. Chem.*, **1988**, 18, 245. (b) C. Navarro-Ranninger, F. Zamora, I. López-Solera, A. Monge, J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 149. (c) B. Tejido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

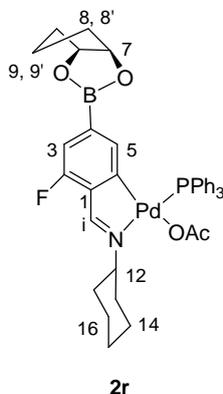
---

Se observa que cada átomo de paladio de una unidad ciclometalada se encuentra enlazado al átomo de nitrógeno del grupo HC=N, al átomo de carbono en *-orto* del anillo fenílico y a dos átomos de oxígeno del ligando acetato puente con unas distancias de enlace [Pd-N 2.019(8) y 1.999(6) Å; Pd-C 1.946(9) y 1.942(8) Å], de la misma magnitud que las observadas en compuestos similares<sup>26</sup>. El alto valor registrado para la distancia de enlace Pd-Pd [2.869(1) Å] sugiere que ambos átomos no se encuentran unidos por un enlace covalente convencional.

La suma de los ángulos en torno al paladio es aproximadamente de 360°, siendo la distorsión más notable la de los ángulos correspondientes al C-Pd-N [80.7(4)° y 81.7(3)°].

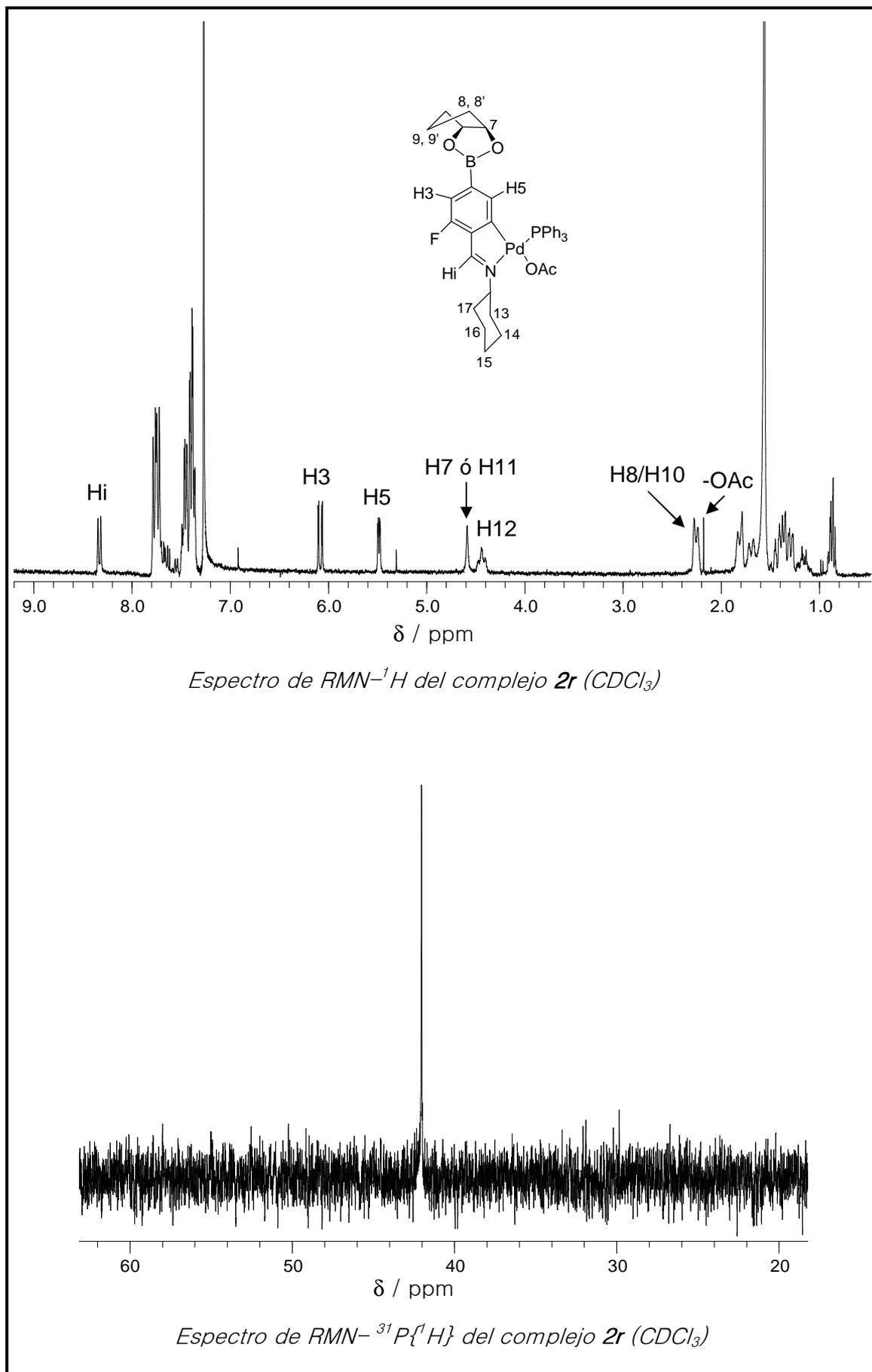
### 5.7.10. Complejo mononuclear [C,N] funcionalizado con un ester borónico

El tratamiento de **1r** con PPh<sub>3</sub> en acetona y en relación molar 1:2, conduce a la obtención del complejo **2r** como un sólido blanco.



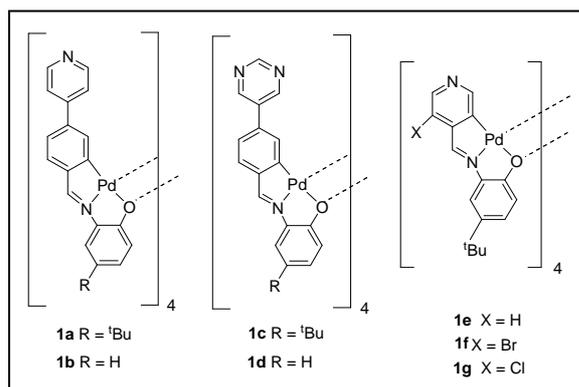
La actuación del grupo acetato como ligando terminal coordinado al átomo de paladio se pone de manifiesto por la posición relativa de sus intensas bandas de vibración simétrica  $\nu_s(\text{COO})$  y asimétrica  $\nu_{as}(\text{COO})$  registradas a 1300 y 1555  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa por un lado, un acusado desplazamiento a campo alto de la señal del protón H5 (ca. 2 ppm, respecto al ligando libre) debido a los efectos de apantallamiento que generan los anillos fenílicos de la fosfina y por otro, un acoplamiento de dicha señal y la debida al protón Hi con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  [ $^4J(\text{PHi}) = 8.7 \text{ Hz}$ ;  $^4J(\text{PH5}) = 6.0 \text{ Hz}$ ]. Estos hechos junto con la presencia de un singlete a un desplazamiento químico  $\delta$  42.04 ppm en el espectro de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , sugieren que la fosfina se encuentra coordinada al átomo de paladio en *trans* al nitrógeno.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

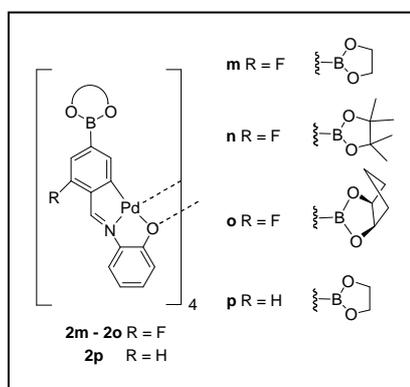
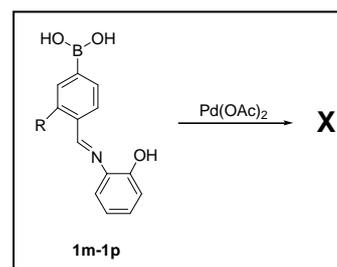


## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

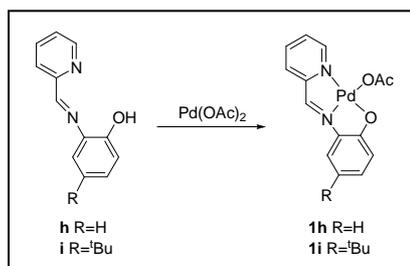
1. Se han obtenido complejos ciclometalados de Pd(II) derivados de ligandos bases de Schiff [C,N,O] (**1a–1g**) mediante su reacción con Pd(OAc)<sub>2</sub>. La estructura de estos compuestos es de naturaleza tetranuclear, con un anillo central formado por cuatro átomos de paladio y cuatro átomos de oxígeno, Pd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, en disposición alternada. A su vez, presentan dos tipos de enlace paladio–oxígeno, Pd–O<sub>quelato</sub> y Pd–O<sub>puenete</sub>.



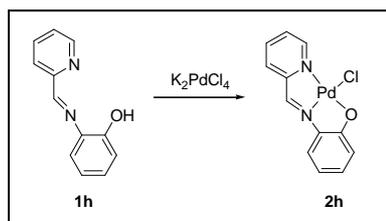
2. Las reacciones entre los ligandos que contienen el grupo –B(OH)<sub>2</sub> no protegido (**1m** o **1p**), y Pd(OAc)<sub>2</sub> provocan una importante reducción del paladio sin que se pueda obtener el compuesto ciclometalado esperado. Por tanto, se ve necesario llevar a cabo la ciclometalación sobre ligandos en los que previamente se ha protegido el grupo –B(OH)<sub>2</sub> en forma de ester borónico (**2m–2p**). Los productos resultantes son de nuevo complejos tetranucleares.



3. A diferencia de los anteriores, los ligandos **h** e **i**, derivados de un anillo de piridina sustituido en la posición *orto*, reaccionan con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  para dar lugar a los compuestos de coordinación mononucleares **1h** e **1i** en los que el ligando se comporta como tridentado [N,N,O]. La cuarta posición de coordinación del paladio se encuentra ocupada por un grupo acetato que actúa como ligando terminal.



4. La reacción del ligando **1h** con tetracloropaladato potásico, en una mezcla de etanol/ agua, conduce directamente a la obtención del compuesto **2h**.

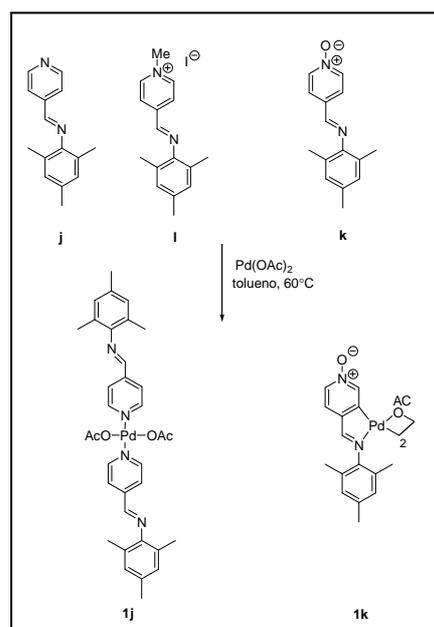


5. Se ha estudiado la ciclometalación en ligandos bidentados [C,N] funcionalizados con un anillo de piridina (**j-l**), observándose que:

– La reacción del ligando **j** con acetato de paladio conduce a la obtención de un complejo no ciclometalado, **1j**, en todas las condiciones de reacción empleadas.

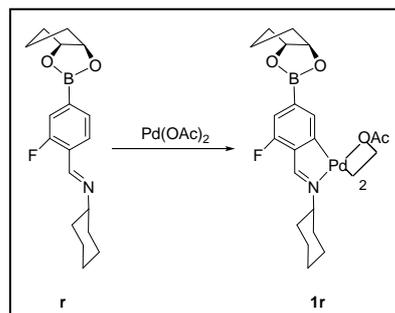
– La N-metilación del ligando **j** con  $\text{MeI}$  permite obtener el ligando **l**, cuya reacción con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  da lugar de nuevo al compuesto de coordinación **1j**.

– Sin embargo, la reacción del ligando **k** (derivado del N-óxido) con la misma sal de paladio da lugar al un complejo ciclometalado dímero con ligandos acetato puente, **1k**.



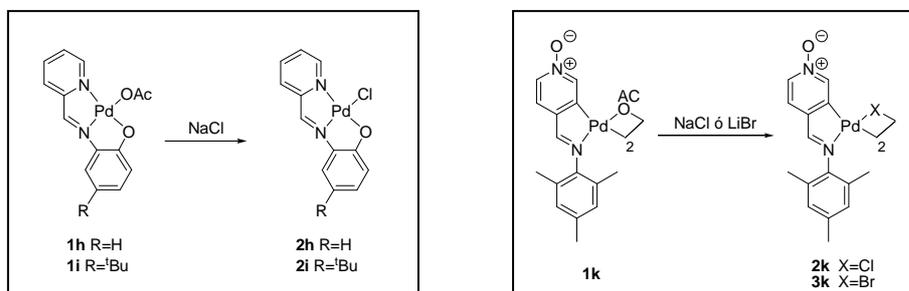
## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6. El ligando bidentado con el grupo  $-B(OH)_2$  protegido en forma de ester, **r**, reacciona con  $Pd(OAc)_2$  para dar lugar a un complejo ciclometalado dímero, **1r**, en el que el ligando actúa como bidentado [C,N] a través del carbono *orto* C6 del

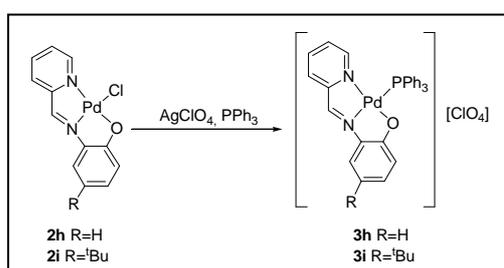


anillo benzal y del nitrógeno imínico. La resolución de su estructura por difracción de rayos X de monocristal permite confirmar su naturaleza dinuclear en el que las unidades ciclometaladas se encuentran dispuestas como en un “libro semiabierto” y unidas a través de dos ligandos acetato puente.

7. El ligando acetato, tanto si se encuentra actuando como monodentado (complejos tipo [N,N,O]) como bidentado puente (complejos [C,N]) se sustituye con facilidad por un ligando halógeno mediante reacciones de metátesis con NaCl ó LiBr.

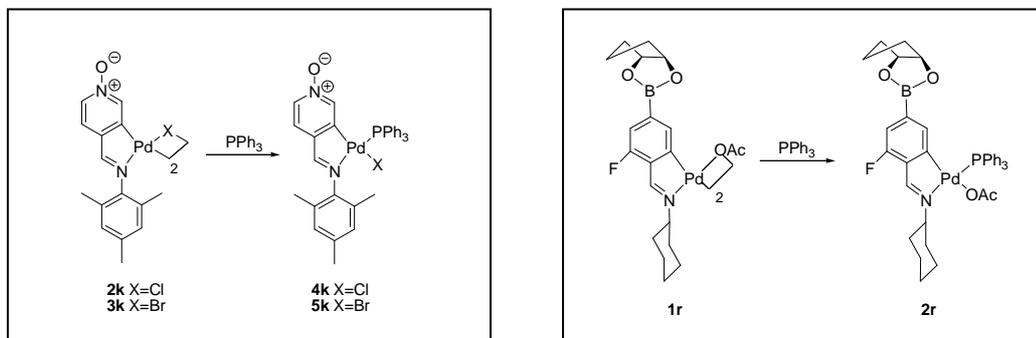


8. La extracción del ligando cloro de la esfera de coordinación del paladio de los complejos **2h** y **2i**, mediante la adición de una sal de plata, y la posterior adición de trifetilfosfina, conduce a la obtención de los complejos mononucleares catiónicos, **3h** y **3i**, en los que la fosfina se coordina al paladio situándose *trans* al nitrógeno, manteniéndose la tricoordinación [N,N,O] de los ligandos.

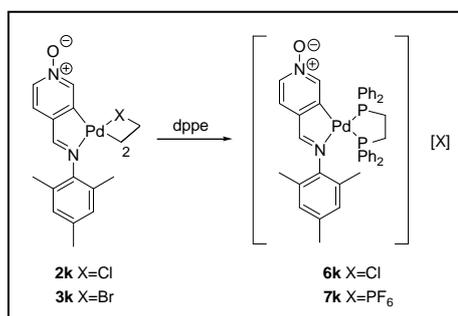


## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

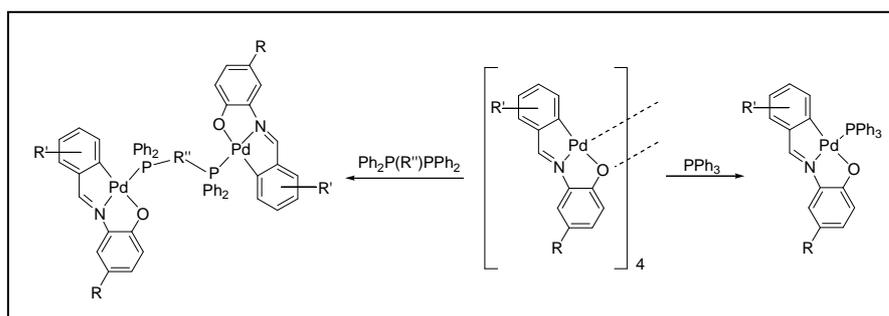
9. Por reacción de los complejos ciclometalados dímeros **2k**, **3k** y **1r** con trifenilfosfina se obtienen compuestos mononucleares en los cuales el anillo ciclometalado permanece inalterado y la fosfina se encuentra coordinada en posición *trans* al nitrógeno imínico.



10. La adición de la difosfina, dppe, a los complejos **2k** y **3k** conduce, por expulsión de los ligandos halógeno de la esfera de coordinación del paladio, a la obtención de compuestos ciclometalados mononucleares iónicos en los que la difosfina actúa como ligando bidentado quelato.

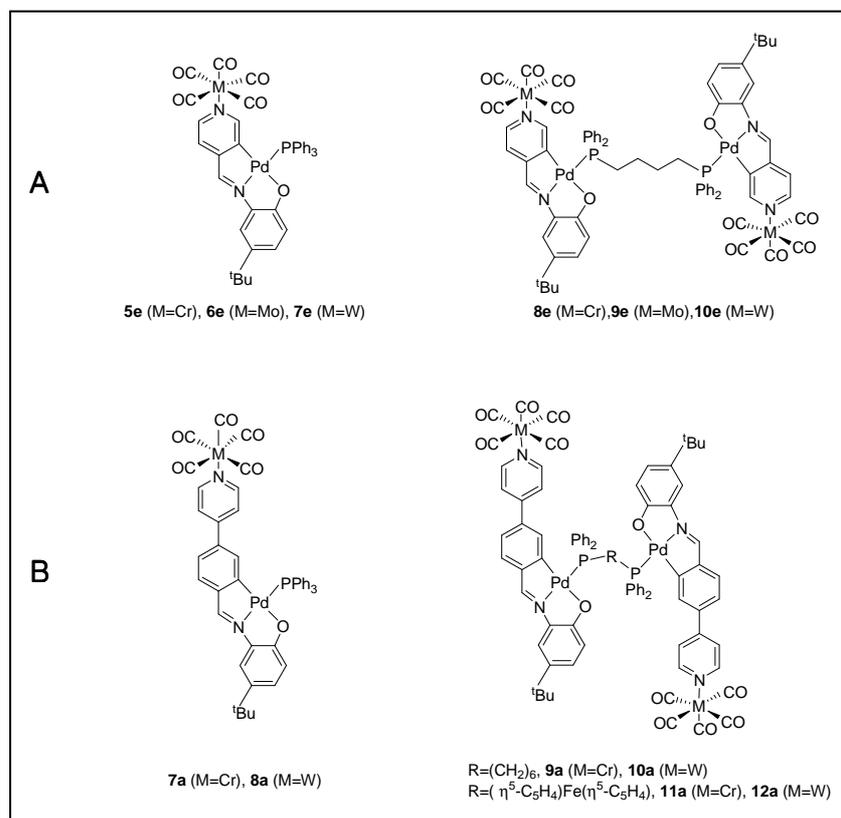


11. La reacción de los compuestos ciclometalados tetranucleares derivados de los ligandos [C,N,O] con trifenilfosfina o difosfinas terciarias (*t*-dppe, dppb, dppe, dpph, dppf) produce la ruptura del enlace Pd-O<sub>puente</sub>, obteniéndose compuestos mono o dinucleares en función del tipo de fosfina. El ligando continúa tricoordinado y el átomo de fósforo ocupa la cuarta posición del paladio en disposición *trans* al nitrógeno imínico.



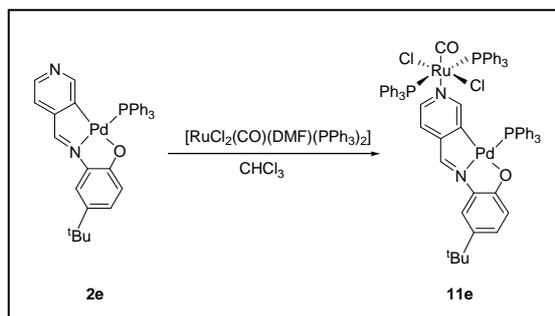
12. Los complejos ciclometalados derivados de ligandos [C,N,O] que poseen un anillo de piridina y mono- o difosfinas, han demostrado su capacidad de actuación como metaloligandos a través de la N-coordinación a complejos metálicos de dos tipos:

a)  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo, W$ ).



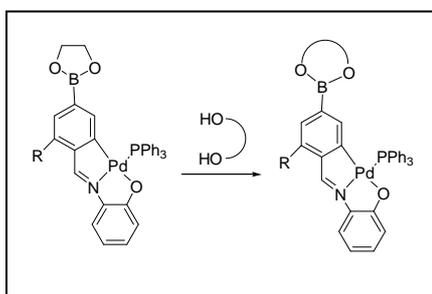
Se observa, por una parte, que los complejos preparados a partir del  $Mo(CO)_6$  son menos estables que sus análogos de cromo y wolframio y, por otra, que los derivados del ligando **e** (figura **A**) son considerablemente más estables que los del ligando **a** (figura **B**). Esta diferencia de estabilidad se justifica en términos de la diferente basicidad de ambos ligandos lo que puede explicar también el que no se hayan podido aislar los complejos  $-Mo(CO)_5$  derivados del ligando **a** y sí en el caso del ligando **e**.

b)  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$

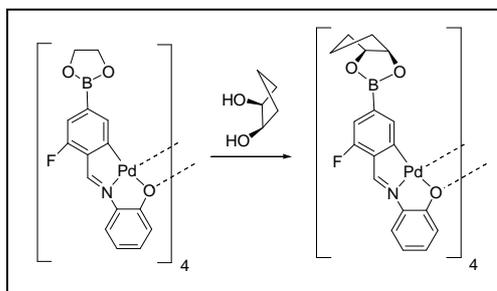


13. Se ha observado que los compuestos ciclometalados derivados de ligandos [C,N,O] funcionalizados con grupos ester borónico, experimentan con éxito la reacción de transesterificación frente a 1,2-dioles en las mismas condiciones que las empleadas para ligandos no coordinados. Estas reacciones fueron probadas:

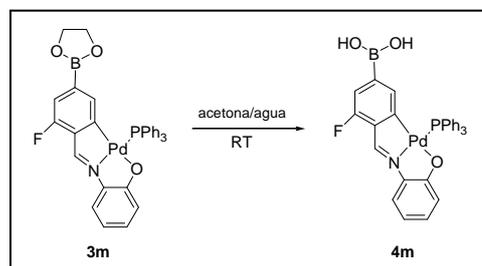
a) En complejos mononucleares derivados de fosfina por tratamiento con: pinacol, dietanolamina y *cis*-1,2-ciclopentanediol.



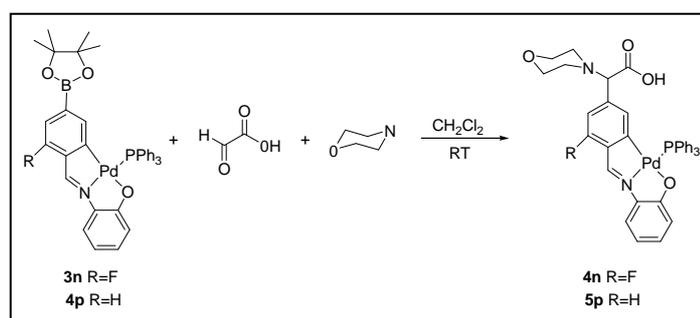
b) Y en el siguiente complejo tetranuclear por tratamiento con *cis*-1,2-ciclopentanediol.



14. La desprotección del grupo ester  $-OCH_2CH_2O-$ , presente en **3m**, se llevó a cabo por tratamiento con una mezcla de acetona/agua en alto rendimiento.



15. Los compuestos ciclometalados mononucleares derivados de ligandos [C,N,O] funcionalizados con grupos ester pinacol (**3n** y **4p**), han experimentado fácilmente la reacción de Petasis con ácido glicólico y morfolina a temperatura ambiente. El producto resultante es de nuevo el compuesto ciclometalado en el que ha tenido lugar la sustitución del grupo pinacol por un aminoácido a través de la formación de los enlaces C-C y C-N.



Esta tesis ha abordado el estudio de nuevos compuestos ciclometalados limitándose a ser una química básica pero prometedora, pudiendo así constituir un apoyo para futuros trabajos en esta área, ya sea orientados a la catálisis homogénea, la química supramolecular como a explorar y explotar las propiedades de los compuestos ciclometalados. A continuación se mencionan algunos de los puntos que podrían ser abordados:

- Con el fin de estudiar la actuación de los metaloligandos ciclometalados [C,N,O] como catalizadores, sería necesario primero confirmar los efectos electrónicos que produce la N-coordinación sobre el centro de paladio, por medio de estudios electroquímicos y espectroscopia UV-vis. El segundo paso sería estudiar la capacidad catalítica de estos complejos, por *ej.* en la “reacción de adición de kharasch”, antes y después de la N-coordinación a distintos fragmentos metálicos y, concluir cómo ésta influye en su comportamiento catalítico.
- Extender el uso de los metaloligandos ciclometalados de nitrógeno como bloques de construcción de agregados supramoleculares.
- Aplicar la reacción de Petasis como una vía sencilla y rápida de funcionalizar la parte orgánica de un complejo ciclometalado. La presencia de un grupo funcional y reactivo -COOH, puede tener utilidad en el diseño de sistemas bifuncionales (es decir, unir por vía estructural las propiedades del complejo ciclometalado con las de otras especies). A modo de ejemplo: Complejos ciclometalados, fotosensibles y útiles en terapia fotodinámica (PDT)<sup>1</sup>, se anclan a nanopartículas semiconductoras luminiscentes (*quantum dots*), adecuadamente funcionalizadas, obteniéndose simultáneamente imagen de fluorescencia<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> PDT es un tratamiento contra el cáncer que implica el uso de un agente fotosensible, previamente fijado en los tejidos, el cuál al ser expuesto a la luz, produce una especie citotóxica (*ej.* oxígeno singlete) que destruye las células tumorales.

<sup>2</sup> J.-M. Hsieh, M.-L. Ho, P.-W. Wu, P. -T. Chou, T.-T. Tsai, Y. Chi, *Chem. Commun.*, **2006**, 615.

El trabajo recogido en esta memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones y comunicaciones a congresos:

### PUBLICACIONES

“Seeking new metalloligands: Synthesis and reactivity of palladacycles with pyridine and pyrimidine rings” Jesús J. Fernández, **Nina Gómez-Blanco**, Alberto Fernández, Digna Vázquez-García, Margarita López-Torres, José M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, (28), 2679.

“Cyclometallated [C,N,O] complexes as metalloligands: Synthesis and structural characterisation of new di-, tri-, tetra-, and pentanuclear heterometallic complexes” **Nina Gómez-Blanco**, Jesús J. Fernández, Alberto Fernández, Digna Vázquez-García, Margarita López-Torres, José M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, (21), 3031.

“Synthesis and Characterization of new heterocyclic Schiff base palladacycles: Ring activation through N-oxide formation” **Nina Gómez-Blanco**, Jesús J. Fernández, Alberto Fernández, Digna Vázquez-García, Margarita López-Torres, Antonio Rodríguez, José M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, (28), 3607.

“Synthesis and reactivity of new functionalized Pd(II) cyclometallated complexes with boronic esters” **Nina Gómez-Blanco**, Jesús J. Fernández, Alberto Fernández, Digna Vázquez-García, Margarita López-Torres, Antonio Rodríguez, José M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, (694), 3597.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

Autores: **N. Gómez-Blanco**, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, D. Vázquez-García, J. J. Fernández.

Título: "Palladium(II) compounds with [C,N,O] and [N,N,O] terdentate ligands".

Tipo de participación: Poster.

Congreso: XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry.

Publicación: Libro de resúmenes

Lugar de celebración: Sofía (Bulgaria) Fecha: Septiembre (2007).

Autores: **N. Gómez**, D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila.

Título: "Synthesis and reactivity of Pd(II) cyclometallated metalloligands"

Tipo de participación: Poster.

Congreso: International Conference on Organometallic Chemistry.

Publicación: Libro de resúmenes.

Lugar de celebración: Rennes (Francia) Fecha: Julio (2008).

Autores: **Nina Gómez**, Alberto Fernández, Margarita López-Torres, Digna Vázquez-García, Antonio Rodríguez-Castro, José M. Vila.

Título: "Síntesis y reactividad de metaloligandos ciclometalados de Pd(II)"

Tipo de participación: Poster.

Congreso: XXVI Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica.

Publicación: Libro de resúmenes (I.S.B.N.: 978-84-612-3996-2).

Lugar de celebración: Santiago de Compostela (España) Fecha: Septiembre (2008).

Autores: **N. Gómez-Blanco**, A. M. Rodríguez-Castro, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J. M. Vila.

Título: "Synthesis and reactivity of polinuclear Pd(II) cyclometallated complexes functionalized with boronic esters".

Tipo de participación: Poster.

Congreso: EUCOMC XVIII

Publicación: Libro de resúmenes.

Lugar de celebración: Gothenburg (Sweden) Fecha: Junio (**2009**).

Autores: D. Vázquez-García, **N. Gómez**, A. Rodríguez-Castro, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Fernández, J. M. Vila.

Título: "Synthesis of new Pd(II) cyclometallated metalloligands"

Tipo de participación: Poster.

Congreso: FIGIPAS 10 th.

Publicación: Libro de resúmenes.

Lugar de celebración: Palermo (Italia) Fecha: Julio (**2009**).

Autores: D. Vázquez-García, A. Rodríguez-Castro, **N. Gómez**, J. J. Fernández, J. M. Vila, A. Fernández, M. López-Torres.

Título: "Cyclometallated compounds of Pd(II) functionalized with boronic esters and esters: Transesterification and petasis reaction"

Tipo de participación: Poster.

Congreso: FIGIPAS 10 th.

Publicación: Libro de resúmenes.

Lugar de celebración: Palermo (Italia) Fecha: Julio (**2009**).

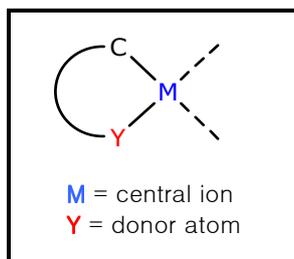
### ESTANCIA PREDOCTORAL

Durante la redacción de esta memoria se ha realizado una estancia predoctoral de seis meses en la Universidad de Edimburgo bajo la supervisión del Dr. Juan. C. Mareque Rivas. El proyecto de investigación llevado a cabo se ha basado en estudiar las reacciones fotoinducidas entre complejos de Pt(IV) y *quantum dots* con aplicación en terapia fotodinámica para el tratamiento del cáncer (PDT). Los resultados obtenidos fueron publicados recientemente en la siguiente revista:

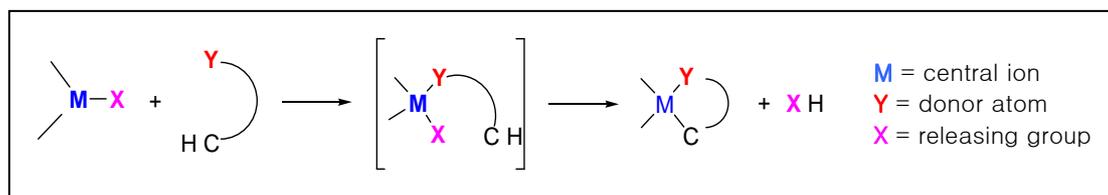
“Effective photoreduction of a Pt(IV) complex with quantum dots: a feasible new light-induced method of releasing anticancer Pt(II) drugs” **Nina Gómez Blanco**, Carmen R. Maldonado, Juan C. Mareque-Rivas, *Chem. Commun.*, **2009**, 5257.

## 9. 1. INTRODUCTION

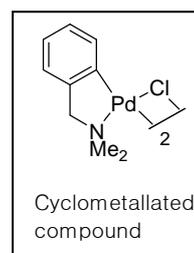
Cyclometallated compounds are organometallic complexes which contain a chelate ring constituted by two adjacent bonds: a coordinate covalent bond between the central ion and a donor atom and another bond between the central ion and a carbon atom.



The cyclometallation reaction<sup>1</sup> is one of the better known methods to obtain these types of compounds. The first step of the reaction is the interaction between the donor atom and a metal ion, giving rise to an intermediate coordination compound, which released a hydrogen atom and finally generates a chelate ring, usually of five members.



The research group “ Organometallic Chemistry (UDC)” is interested in the study of these types of compounds not only for their structural characteristics but also for their growing applications such as in homogeneous catalysis, design of new materials, medical and supramolecular chemistry (see review<sup>2</sup>).



Currently, one part of our research is focused on the study of the cyclometallated metalloligands<sup>3</sup> which mean that a cyclometallated complex with one or more free donor atoms in its structure is able to coordinate to a second metal center.

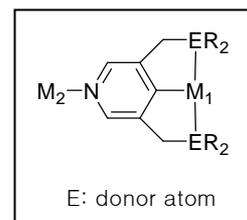
<sup>1</sup> J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

<sup>2</sup> J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2527.

<sup>3</sup> (a) J. Martínez, M. T. Pereira, I. Buceta, G. Alberdi, A. Amoedo, J. J. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, *Organometallics*, **2003**, 22, 5581–5584. (b) K. Eang Neo, H. Vinh Huynh, L. Lin Koh, W. Henderson, T. S. Andy Hor, *Dalton Trans.*, **2007**, 5701. (c) H. Meguro, T. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1109.

## SUMMARY

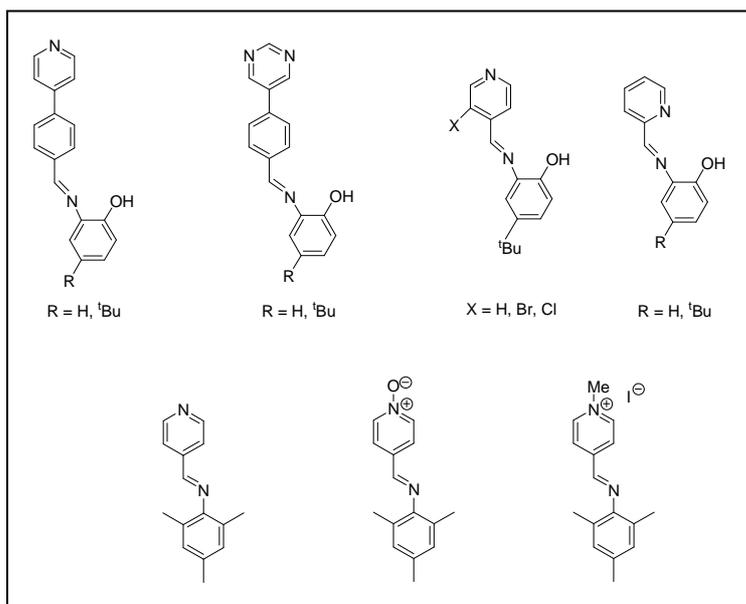
Recently there has been a growing interest in the synthesis of cyclometallated metalloligands containing a pyridine ring available to bind to another metal moiety ( $M_2$ ) because the coordination of this metalloligand through the pyridine nitrogen to a second metal center directly influences the electronic properties of the metal center ( $M_1$ ). Therefore, it would be possible to tune its reactivity which can allow the design of better catalysts<sup>4</sup>. Also this type of metalloligands can be used as building blocks in supramolecular species<sup>5</sup>.



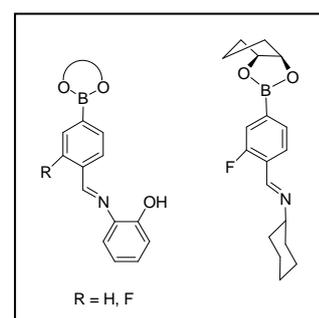
## 9.2. AIMS

The research carried out during this thesis has focused on the synthesis of palladium(II) cyclometallated complexes with polynuclear structure besides the study of their reactivity with phosphine ligands. The first part of the PhD thesis shows the behaviour of these compounds as metalloligands through the N-coordination to a metal center and in the second part, the research focus on the synthesis of new cyclometallated complexes containing boronic esters prior to the subsequent functionalization reactions. The following picture shows all the ligands used as starting materials in the PhD thesis.

### FIRST PART



### SECOND PART



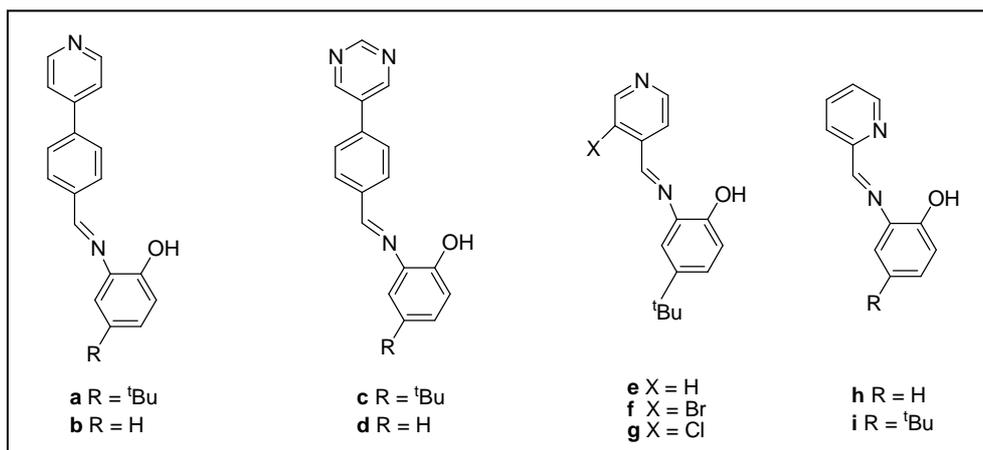
<sup>4</sup> A. Weisman, M. Gozin, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1792.

<sup>5</sup> C. H. M. Amijs, A. Berger, F. Soulimani, T. Visser, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6567.

## 9.3. RESULTS AND DISCUSSION

## 9.3.1. First part: behavior of cyclometallated complexes as metalloligands

In order to obtain new Pd(II) cyclometallated metalloligands with polynuclear structure derived from terdentate [C,N,O] Schiff bases we have chosen these ligands, which contain pyridine or pyrimidine rings.



According to previous reported results<sup>6</sup>, we reasoned that these complexes may show tetranuclear structures and also can act as metalloligands through the N-coordination of a metal moiety. For these structural characteristics we reasoned that it could result in new metalloligands with potential applications in the construction of supramolecular aggregates<sup>7</sup>.

Furthermore, these classes of ligands are interesting in the study of their behaviour in the cyclometallation reaction with palladium(II) acetate because containing pyridine nitrogen atom which is unobstructed and available to bind to a palladium atom giving coordinated and non cyclometallated compounds.

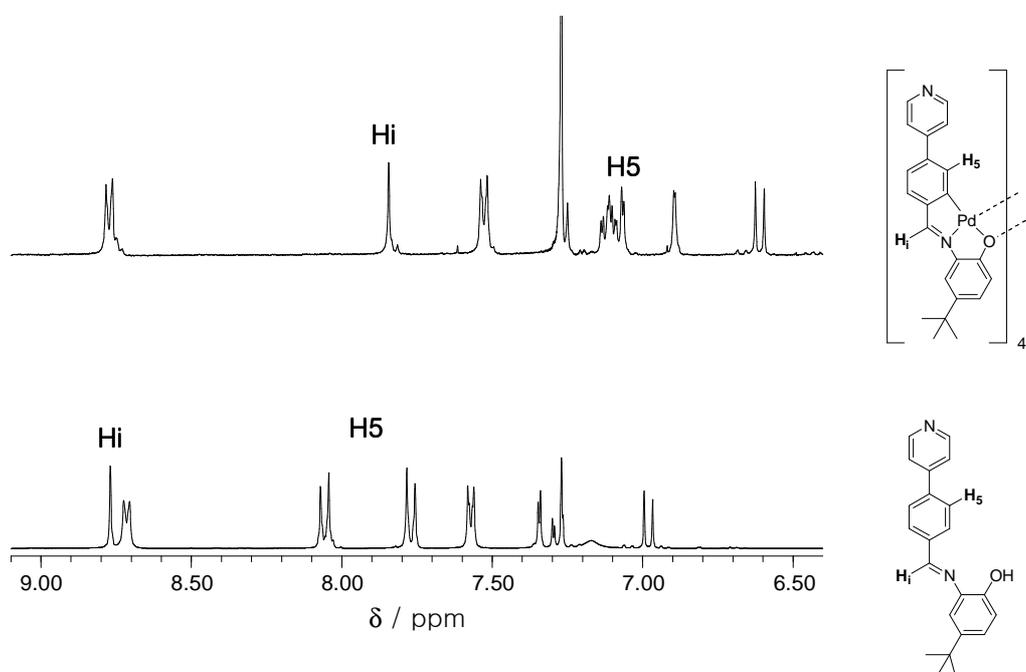
<sup>6</sup> (a) A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 398. (b) C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Soláns, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82 (c) C. Chen, Y. Liu, S. Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1806. (d) J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

<sup>7</sup> M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Vila, M. T. Pereira, *Organometallics*, **2001**, 20, 1350.

## SUMMARY

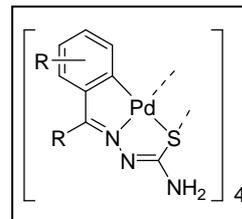
Ligands **a–g** reacted with palladium(II) acetate to give cyclometallated complexes which were fully characterized. In the IR spectrum we observed the band of imine group, which was shifted to lower wavenumber with respect to that of the free ligand due to N–coordination of the imine to palladium center ( $20\text{--}35\text{ cm}^{-1}$ ). The  $^1\text{H}$ -NMR studies confirmed the lack of the proton in *ortho* to the imine group, and upfield shifts were observed for all proton resonances. These facts indicate that the ligand is bonded to palladium atom obtaining a five-membered cyclometallated ring. However, due to the preference of palladium center to form complexes with square planar geometry, two coordinations position are still to be assigned. One possibility would be that the coordination sphere of palladium atom were filled with acetate ligands but the spectra values (NMR and IR) indicated the absence of this ligand. On the other hand, it confirmed the deprotonation of the phenol group so it is very likely that this group is bonded to palladium.

But, what is really surprising is the notable high-field shift of the resonance of the HC=N and H5 protons (1–1.4 ppm) if we compared it to the uncoordinated ligands because the observed shifts for cyclometallated complexes are usually smaller.

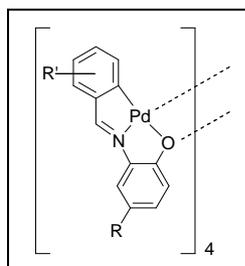


## SUMMARY

Similar displacements were found in cyclometallated complexes derived from terdentate [C,N,S] thiosemicarbazones which form tetranuclear structures.



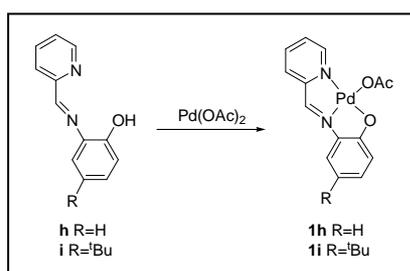
Thus, it would be possible that the coordination sphere of palladium center were filled with an oxygen atom which acted as bridged between two cyclometallated fragments.



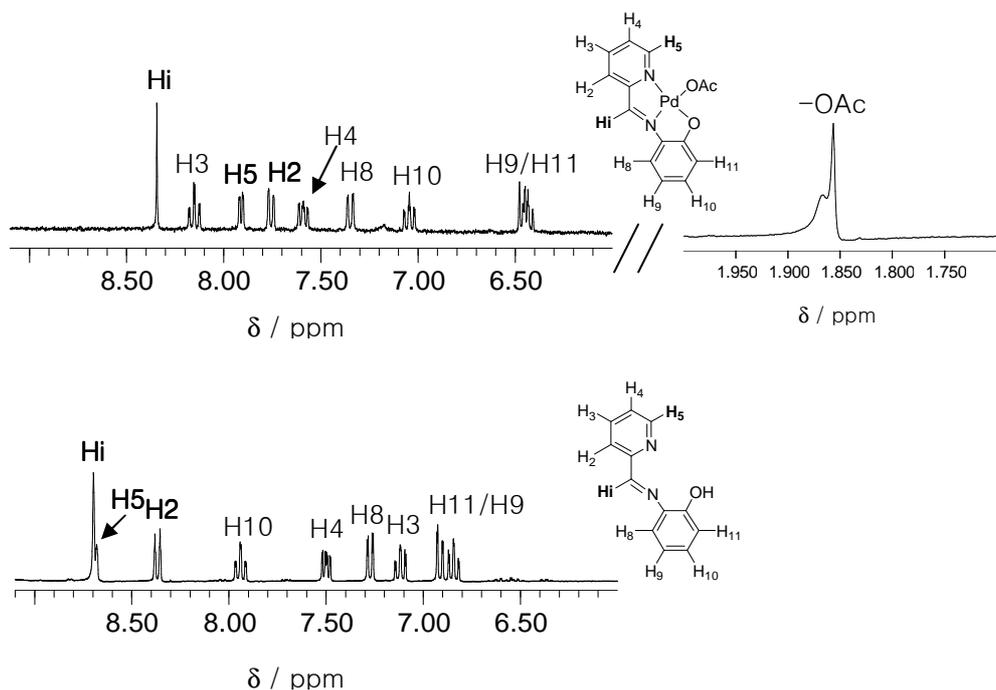
In fact, the FAB mass spectra display a cluster of peaks with the characteristic isotopic pattern corresponding to the tetranuclear structure (see the figure above).

Furthermore, the NMR and IR spectra are similar to another complex previously prepared in our group and its structure was resolved by X ray diffraction monocystal<sup>6d</sup>. (This type of structure will be discussed in the second part).

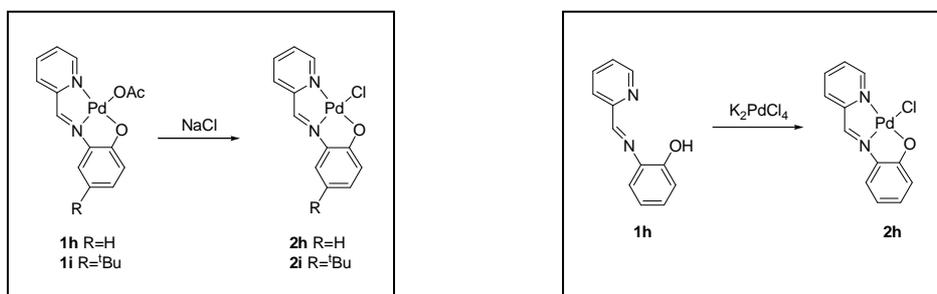
By contrast, the treatment of the ligands **h** or **i** with palladium(II) acetate gave the mononuclear coordinated complexes rather than the expected tetranuclear compounds.



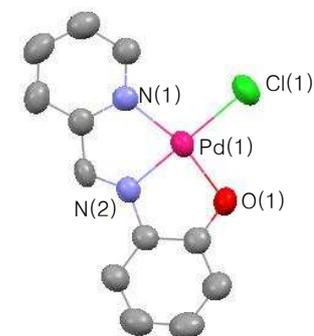
The <sup>1</sup>H-NMR spectra showed that the resonance of the imine protons are three times less high-shifted than the tetrameric structures discussed before. The presence of the H2 proton resonance precluded metallation of the pyridine ring and the H5 resonance was found to be shifted by around 0.8 ppm to high field due to coordination through the pyridine nitrogen atom.



The reaction of these complexes with aqueous sodium chloride (or, alternatively, treatment of the ligands with tetrachloropalladate potassium) gave new complexes after acetate/chloride exchange.



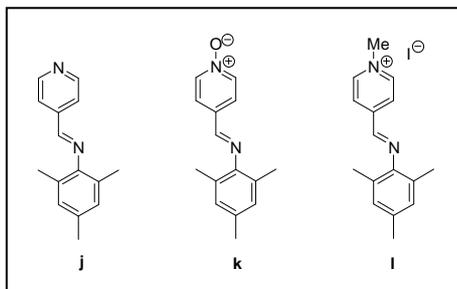
The molecular structure of one of those mononuclear complexes was determined by X ray single-crystal diffraction. In this structure the palladium atom is bonded in a slightly distorted square-planar geometry to the ligand through the nitrogen atom of the pyridine ring, the imine nitrogen atom, the oxygen atom and the chlorine atom so that the ligand acts as [N,N,O] terdentate ligand.



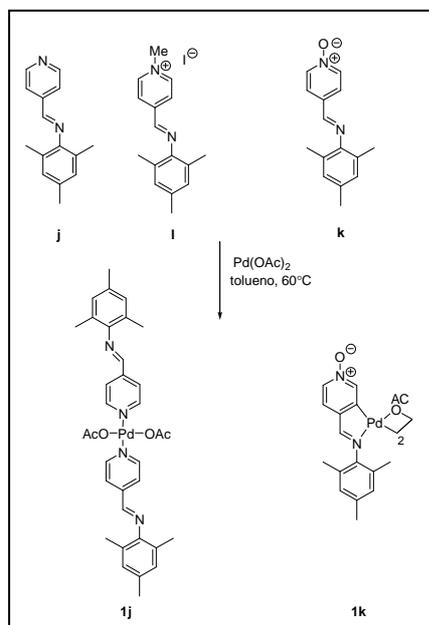
Molecular structure of **2h**

## SUMMARY

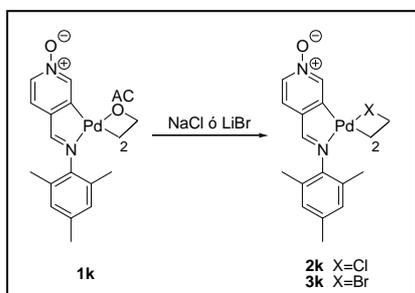
According to these results, we decided to study if the denticity of these type of ligands is a key factor that can determine in their treatment with palladium(II) acetate, the formation of coordinated or cyclometallated complexes. For this reason we have carried out the research over a [C,N] bidentate ligands (j–l).



The reaction of the Schiff base ligand **j** with palladium(II) acetate gave the non cyclometallated complex in which two ligands are coordinated to the palladium atom through the pyridine atom and the coordination sphere fills up with two terminal acetate ligands. The next step carried out was the N-methylation with IMe in order to avoid its coordination through the pyridine nitrogen and, consequently, favour the cyclometallation reaction. But, the reaction of the methylated Schiff base **l** with palladium(II) acetate in the



same reaction conditions yielded again the same coordinated compound.

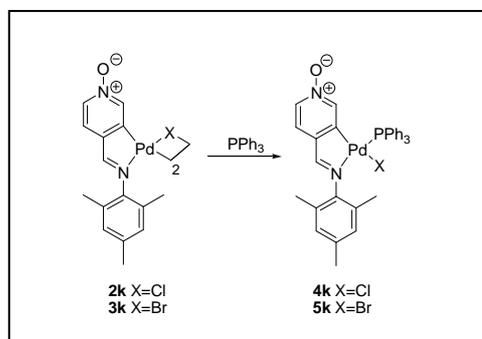


However, the same treatment of the N-oxide derivative of Schiff base **k** with palladium(II) acetate gave the desired dinuclear cyclometallated complex with bridging acetate ligands. This last complex also experimented steadily reactions of metathesis with sodium chloride or lithium bromide, to give the corresponding complexes with bridging halide ligands.

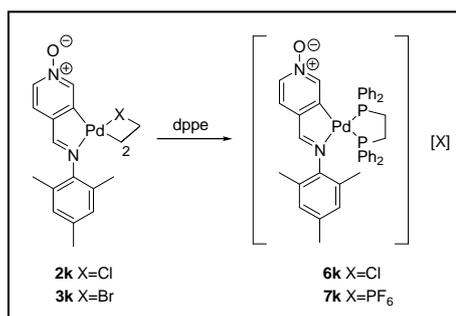


## SUMMARY

- However, reaction of the halide-bridged dimer complexes with triphenylphosphine do not need a treatment with silver salt breaking directly the bridging halide bonds.



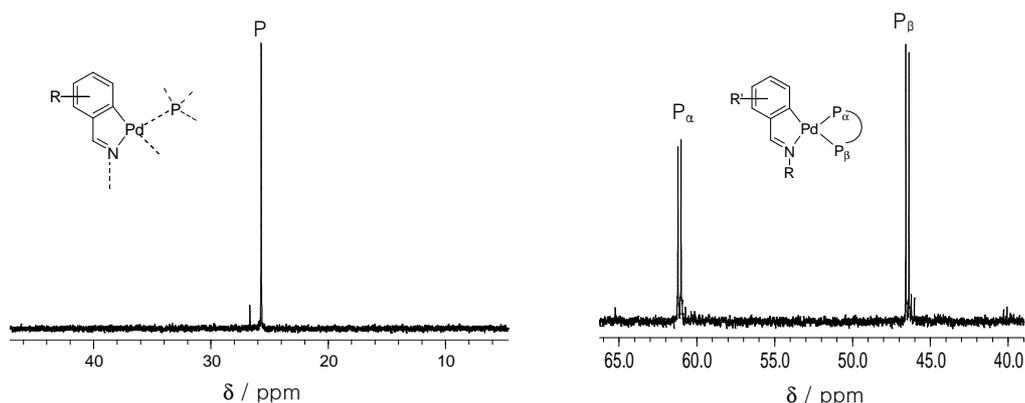
Reaction of these complexes with the diphosphine, dppe, gave mononuclear cationic complexes where the diphosphine ligand acts as chelate bidentate ligand.



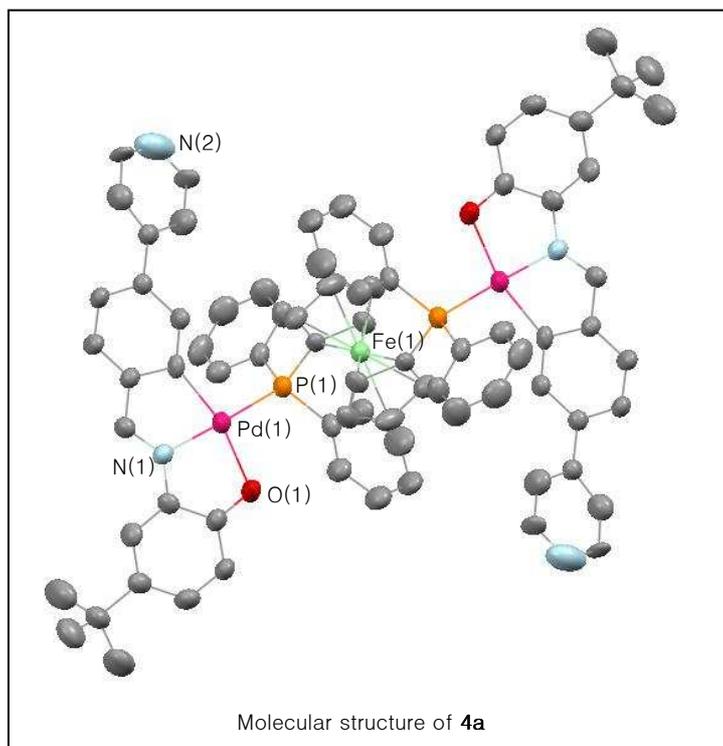
According to the NMR spectra of all the complexes obtained, the denticity of the ligands does not change and the arrangement of the phosphorus atom is in a *trans* disposition to nitrogen atom. Thus, the <sup>1</sup>H-NMR spectra show the coupling of the imine proton and proton H5 resonances to the <sup>31</sup>P nuclei and the <sup>13</sup>C-spectroscopy show the coupling of some carbon (C1, C5 and C6) resonances to the <sup>31</sup>P nuclei. Coordination of palladium to phosphine ligand is also confirmed by low-field shifted of the phosphorus resonance observed in the <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy compared to the free ligand.

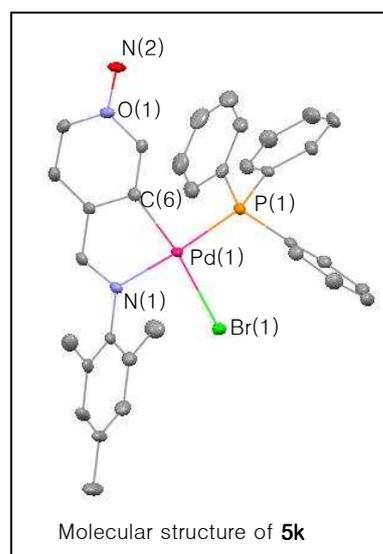
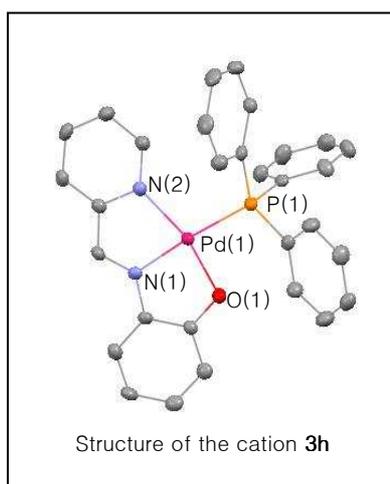
## SUMMARY

The signal observed in the  $^{31}\text{P}$  spectra is a singlet in case of triphenylphosphine or bridging diphosphines (phosphorus nuclei are magnetically equivalent), and two doublets if the diphosphine acts as chelate bidentate ligand. As for to this last situation, the resonance at lower frequency is assigned to the phosphorus nuclei *trans* to the phenyl carbon atom, in accordance with the higher *trans* influence of the latter with respect to the imine nitrogen atom.

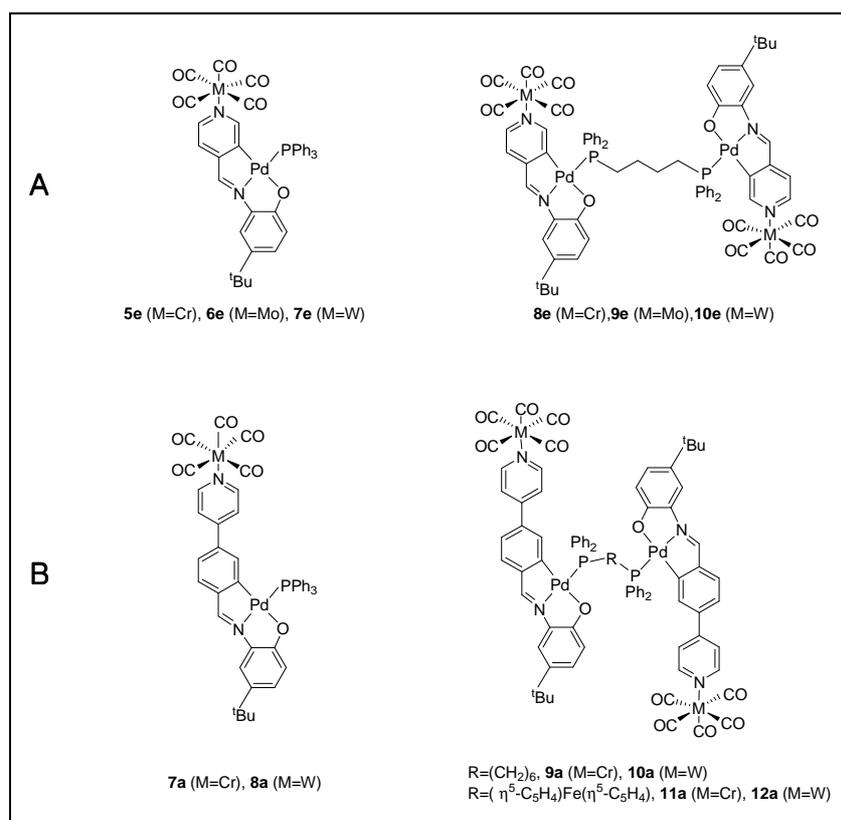


We could obtain monocrystals for each type of compound's family: [C,N,O], [N,N,O] and [C,N]. Their molecular structures were determined by X ray single-crystal diffraction and are in accordance with the mentioned experimental data.





Another aim in our research is the study of the potential activity of the obtained cyclometallated complexes as metalloligands through the N-coordination to a second metal center. According with this purpose, we opted for using the hexacarbonyls compounds of the 6 group not only for their good coordination properties but also the coordination reaction can be conveniently monitored by means of IR and NMR spectroscopy.



## SUMMARY

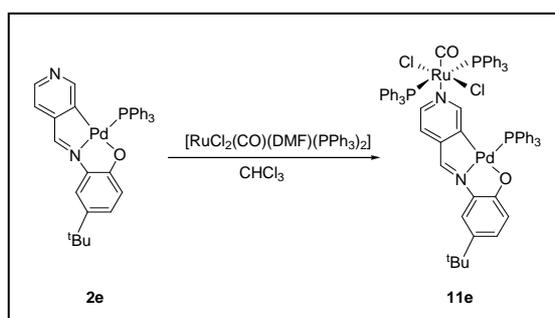
The complexes were prepared by photochemical activation of the corresponding hexacarbonyl complex (of chromium, molybdenum or tungsten) followed by the addition of the appropriate metalloligand cyclometallated at room temperature.

The complexes are all air-stable as solids for long periods, although they can decompose in solution to give again the tetrameric complexes or, in several cases, intractable mixtures. We have also observed that the derivatives of ligand **e** are considerably more stable than those of **a**, and complexes prepared with the carbonylmolybdenum reagent are less stable than their chromium or tungsten analogues.

The IR spectra of the complexes show three bands in the carbonyl region characteristic of a metal pentacarbonyl moiety with pseudo  $C_{4v}$  symmetry.

The  $^1\text{H-NMR}$  spectra are similar to those of the parent complexes with only minor shifts in all resonances. The most notable difference corresponds to the protons adjacent to the pyridine atom, which their resonances are often lowfield-shifted (between 0.1 and 0.25 ppm). Furthermore, the N-coordination of the metalloligand should result effectively in drainage of electron density from the palladium center of the metalloligand and consequently, should decrease the electron density on the phenyl carbon atoms resulting in a downfield shift of its resonance but we couldn't confirm it by  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopy because of the low solubility of these complexes. However, the mass spectra of all complexes show a set of peaks assigned to the molecular ions.

Another example concerning the N-coordination is with the following ruthenium complex.



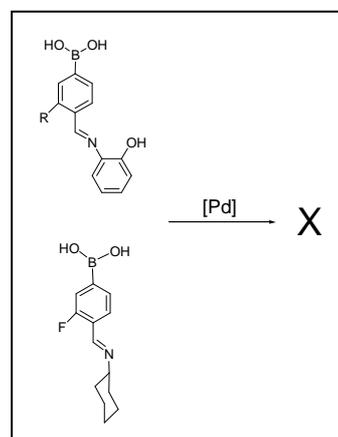
The IR spectrum of the complex **11e** shows a strong band in the carbonyl region and its  $^1\text{H-NMR}$  spectrum is similar to that of the parent complex, only one signal assigned to H3 is upfield shifted due to presence of the ruthenium fragment coordinated to the nitrogen atom. The  $^{31}\text{P-NMR}$  spectrum shows two singlets assigned to the non equivalent  $^{31}\text{P}$  nuclei of the triphenylphosphine ligands bonded to the palladium and ruthenium atoms.

In summary, these results indicate that these cyclometallated complexes serve as an  $\text{N}_{\text{py}}$ -coordinating metalloligand and do not change the basic structure of the connecting metal complexes upon coordination.

### 9.3.2. Second part: reactivity of functionalized cyclometallated complexes

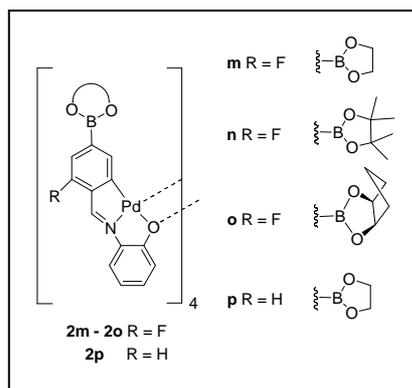
As already shown, we describe the synthesis of new terdentate [C,N,O] and bidentate [C,N] palladacycles bearing different boronic ester groups and their reactivity *versus* phosphine ligands. We also decided to study their reactivity towards the transesterification and Petasis reaction with the purpose of functionalizing the cyclometallated complexes.

To this end, we attempted to obtain cyclometallated complexes with polynuclear structure functionalized with boronic acid groups. We chose the ligands shown in the square but after many tests we were not able to obtain the desired cyclometallated compounds.

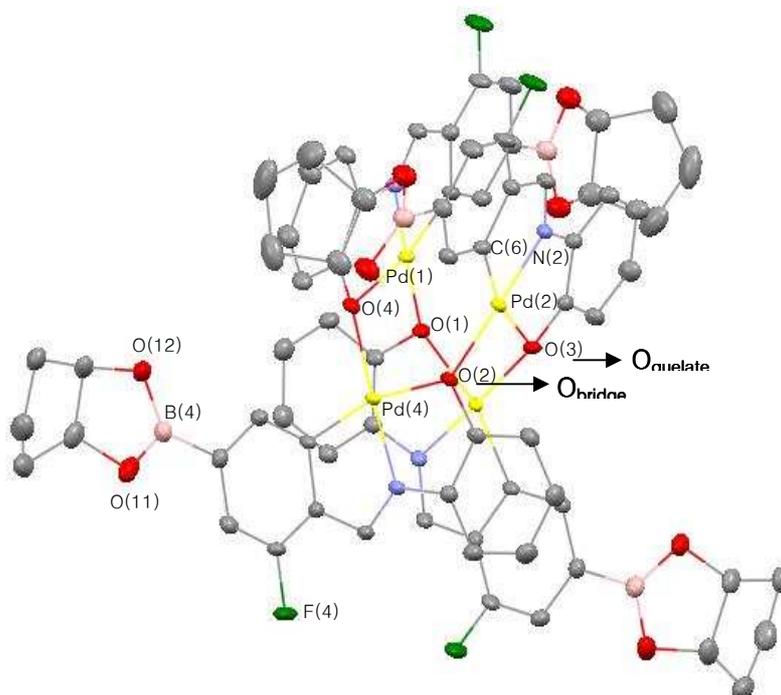


Finally we observed that it was necessary to protect the boronic acid through the use of 1,2- diols giving the boronate ester corresponding. When we repeated the reactions of terdentate [C,N,O] ligands bearing boronate esters with palladium(II) acetate, we obtained the desired products, which were fully characterized.

## SUMMARY



Their spectroscopy data are in agreement with a tetranuclear structure which is similar as already that described in the chapter 6.3.1. The determination of the molecular structure of one of these complexes by X ray single-crystal diffraction allowed to confirm it.



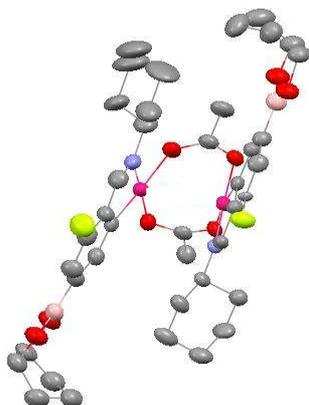
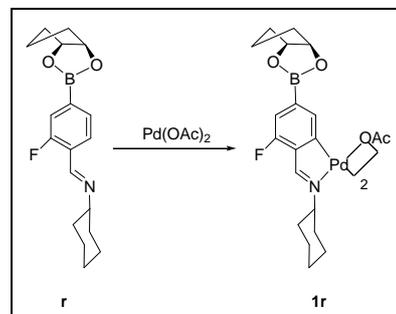
Molecular structure of **2o**

Each palladium is bonded in a slightly distorted square-planar disposition to the ligand through an aryl carbon, an imine nitrogen atom, a phenoxy oxygen atom and to a bridging oxygen atom of a neighbouring cyclometallated ligand monomer. The core of the tetrameric molecule consists of an eight-membered ring of alternating palladium and oxygen atoms. There are two types of palladium-oxygen bonds: Pd-O<sub>chelate</sub> and Pd-O<sub>phenolate</sub>.

## SUMMARY

Furthermore, the arrangement of the ligands between them, place the imine proton in the proximity of the shielding zone of the phenyl rings of a neighbouring metallated ligand, and thus explains the high shift of the resonance of this proton compared to the uncoordinated ligands.

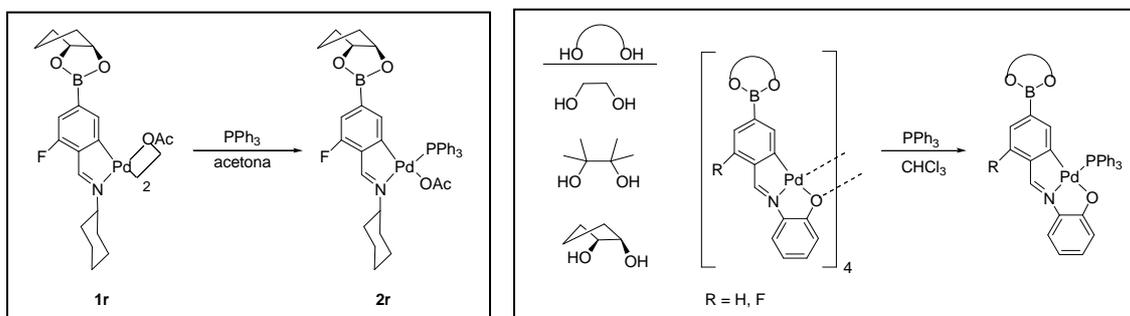
By contrast, the reaction of bidentate [C,N] ligand **r** with palladium(II) acetate gave the dinuclear cyclometallated complex. We obtained single crystals suitable for an X ray crystal structure determination.



Molecular structure of **1r**

The molecular structure shows a dimeric form with the cyclopalladated moieties in an “open book” arrangement linked by two acetate bridging ligands. The coordination sphere around each cyclometallated palladium atom consists of a nitrogen atom of the imine group, the *ortho* carbon atom of the phenyl ring, and two oxygen atoms (one from each of the bridging acetate ligands).

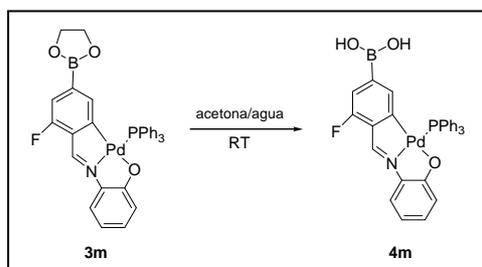
Treatment of the di- or tetranuclear cyclometallated complexes with triphenylphosphine gave mononuclear species.



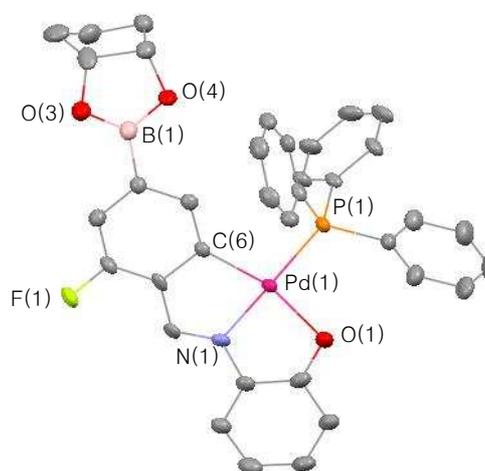
## SUMMARY

Their spectra ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and IR) show the same values as was described earlier for cyclometallated complexes with phosphine ligands (*vide supra*).

The deprotection of the boronic ester from **3m** can be easily achieved by stirring the cyclometallated complex in a mixture acetone/water in a good yield.



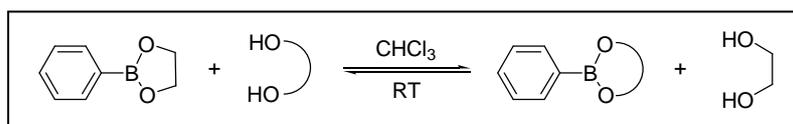
One of the molecular structure obtained from these mononuclear [C,N,O] complexes is shown on the right. The palladium atom is bonded to the aryl carbon, the imine nitrogen, the oxygen of the Schiff base ligand and to a phosphorus atom of the triphenylphosphine ligand with an arrangement *trans* to the nitrogen atom.



Molecular structure of **3o**

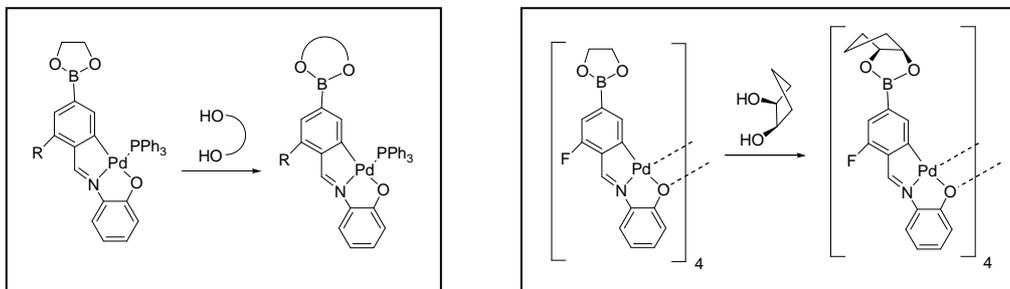
We also studied the reactivity of the boronic esters present in the cyclometallated complexes towards the transesterification and Petasis reaction.

**Transesterification reactions** consist in an exchange of diols, usually 1,2-diols and 1,5-aminodiols and are reactions that boronic esters experiment steadily being of great importance in asymmetric synthesis. This would allow us to introduce and also recover the chiral auxiliaries to or from boronic esters.



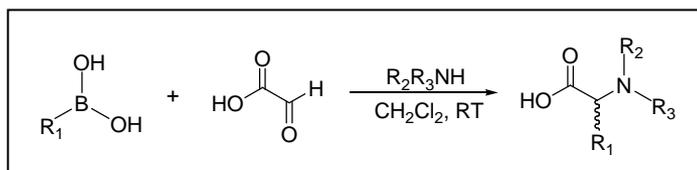
## SUMMARY

We carried out transesterification reaction both with mononuclear and tetranuclear cyclometallated complexes using different diols (*cis*-1,2-cyclopentanediol, pinacol or diethanolamine).

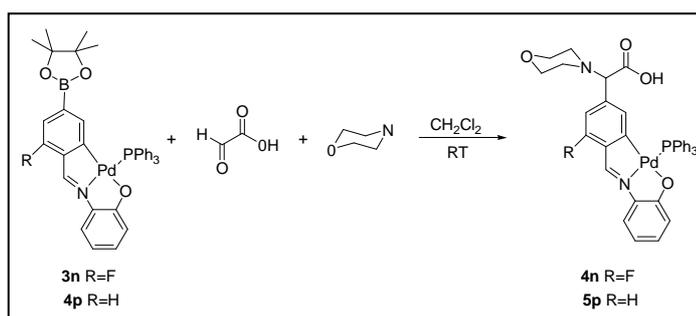


These reactions were quick (nearly ten minutes) but not quantitative, being necessary a purification by column chromatography. Therefore, the transesterification reaction can be carried out in the cyclometallated ligands using similar conditions to those used with uncoordinated boronic esters and constitute an easy method to functionalize cyclometallated ligands.

**The Petasis reaction**, sometimes referred to as the Mannich reaction, involves a three component coupling of an amine, aldehyde (usually glyoxylic acid) and aryl/vinyl boronic acids or boronate esters leading to the synthesis of unnatural aminoacids.



Thus, the mononuclear complexes derived from terdentate ligands containing pinacolyl boronate esters reacts with glyoxylic acid and morpholine at room temperature to give complexes in which the boronic group was changed by the amino acid through the formation of C-C and C-N bonds.



The more important spectra values are the resonance assigned to the  $H_{\alpha}$  appeared as a singlet *ca.* 3.3 ppm, the protons of the morpholine ring as multiplets at *ca.* 3.5 and 2.2 ppm and the signals corresponding to the pinacol disappeared. The C-NMR spectra showed the signal of the carboxylic acid carbon at *ca.* 172 ppm, the carbon  $\alpha$  at *ca.* 75 ppm and the resonances corresponding to the morpholine at *ca.* 64.6 and 51.0 ppm. The ESI-mass spectra showed the peaks corresponding to the molecular ions.

Therefore, these results show that the cyclometallated aryl boronic esters can participate in the multicomponent Petasis reaction successfully.

### 9.4. CONCLUSIONS

1. We observed that the obtention of Pd(II) cyclometallated compounds containing a ring pyridine is not easy because of the possible formation of highly insoluble polymeric species, which result of coordination of the pyridine nitrogen to palladium center. However, we could obtain easily cyclometallated complexes with very stable tetranuclear structure using similar ligands but being polidentate [C,N,O]. Reaction of the tetranuclear complexes with phosphine ligands led to the formation of mono or dinuclear species, which could act as metalloligands through N-coordination to metal hexacarbonyls and a ruthenium complex.
2. We have obtained new Pd(II) cyclometallated complexes bearing boronate ester groups with di- and tetranuclear structure. Later, we have discussed their reactivity with phosphine ligands. We found that through reactivity of the boronic groups towards transesterification and Petasis reaction it is possible to functionalize the organic fragment of these compounds easily.

## TABLAS RX

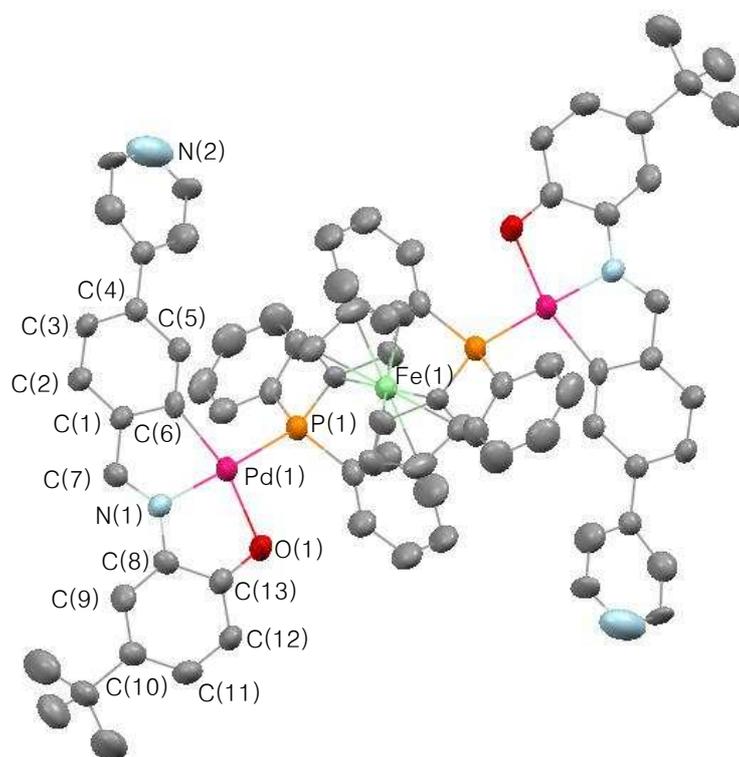
**Tabla 1.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento del compuesto **5a**

<b>5a</b>	
Fórmula Empírica	$C_{80}H_{72}Cl_2FeN_4O_2P_2Pd_2$
Peso Fórmula	1522.91
Temperatura, K	293(2)
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P 1
Dimensiones de la celda unidad	
a, Å	11.0124(18)
b, Å	11.2132(18)
c, Å	13.935(2)
$\alpha$ , °	97.622(3)
$\beta$ , °	94.350(3)
$\gamma$ , °	95.215(3)
Volumen, Å <sup>3</sup>	1691.7(5)
Z	1
Densidad (calculada), Mg/m <sup>3</sup>	1.495
Coeficiente de Absorción, mm <sup>-1</sup>	0.916
F(000)	778
Tamaño del cristal, mm	0.24 x 0.19 x 0.04
Rango $\theta$ para la adquisición de datos	1.84 a 25.10°
Reflexiones Recogidas	17828
Reflexiones Independientes	5955 [R(int) = 0.1047]
Max.y Min. Transmisión	0.9643 y 0.8101
Datos/Restricciones/Parametros	5955 / 2 / 424
Indices R Finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1059
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.1420, wR2 = 0.1376
Máximo y Mínimo de picos diferenciales, e Å <sup>-3</sup>	0.607 y 0.812

## TABLAS RX

**Tabla 2.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5a**

Pd(1)–C(6)	1.982(7)	C(6)–Pd(1)–N(1)	81.7(2)
Pd(1)–N(1)	2.022(5)	C(6)–Pd(1)–O(1)	160.7(2)
Pd(1)–O(1)	2.101(5)	N(1)–Pd(1)–O(1)	79.4(2)
Pd(1)–P(1)	2.2750(18)	C(6)–Pd(1)–P(1)	96.48(19)
N(1)–C(7)	1.281(8)	N(1)–Pd(1)–P(1)	174.81(16)
N(1)–C(8)	1.400(8)	O(1)–Pd(1)–P(1)	102.67(14)
C(6)–C(1)	1.432(9)		
C(1)–C(7)	1.447(9)		
C(8)–C(13)	1.407(9)		
O(1)–C(13)	1.315(8)		



Estructura cristalina del compuesto **5a**

## TABLAS RX

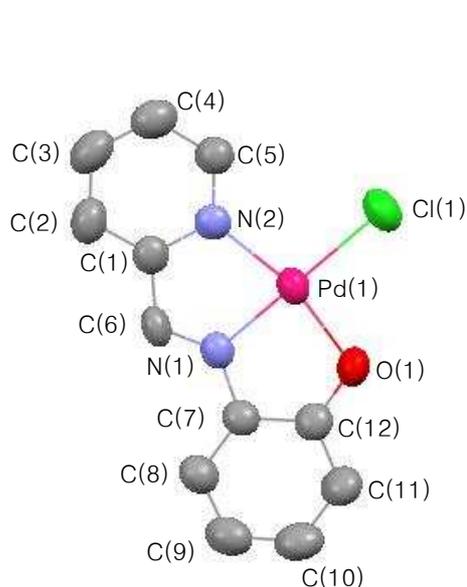
**Tabla 3.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de los compuestos **2h** y **3h**

	<b>2h</b>	<b>3h</b>
Fórmula Empírica	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> OPd	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PPd
Peso Fórmula	458,43	665,33
Temperatura, K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P12(1)/n1	P-1
Dimensiones de la celda unidad		
a, Å	13.0265(10)	9.0531(10)
b, Å	7.0932(5)	10.1126(11)
c, Å	17.3242(14)	16.3020(18)
α, °	90	84.840(2)
β, °	90.179(2)	79.405(2)
γ, °	90°	66.158(2)
Volumen, Å <sup>3</sup>	1600.72(2)	1341.6(3)
Z	4	2
Densidad (calculada), Mg/m <sup>3</sup>	1.902	1.647
Coefficiente de Absorción, mm <sup>-1</sup>	1.824	0.896
F(000)	896	672
Tamaño del cristal, mm	0.80 x 0.14 x 0.10	0.14 X 0.13 X 0.05
Rango θ para la adquisición de datos	1.95 a 28.29°	1.27 a 28.32°
Reflexiones Recogidas	11382	17848
Reflexiones Independientes	3989 [R(int) = 0.0847]	6612 [R(int) = 0.0536]
Max.y Min. Transmisión	0.8386 y 0.3232	0.9566 y 0.8848
Datos/Restricciones/Parametros	3989 / 12 / 218	6612 / 0 / 361
Indices R Finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0496 WR2 = 0.0674	R1 = 0.0402 WR2 = 0.0849
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.1468 WR2 = 0.0868	R1 = 0.0740 WR2 = 0.1030
Máximo y Mínimo de picos diferenciales, e Å <sup>-3</sup>	0.418 y -0.527	0.843 y -1.123

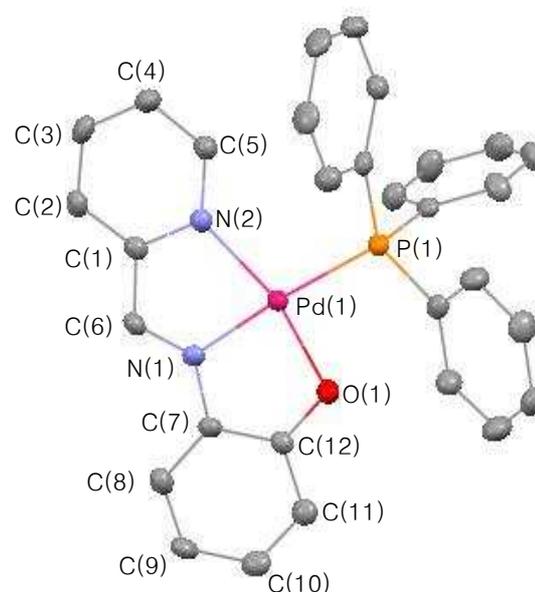
## TABLAS RX

**Tabla 4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de los compuestos **2h** y **3h**

	<b>2h</b>	<b>3h</b>		<b>2h</b>	<b>3h</b>
Pd(1)–N(1)	1.945(4)	1.989(3)	N(1)–Pd(1)–O(1)	84.22(16)	83.36(11)
Pd(1)–O(1)	2.012(3)	2.016(2)	N(1)–Pd(1)–N(2)	80.98(17)	79.75(11)
Pd(1)–N(2)	2.018(4)	2.069(3)	O(1)–Pd(1)–N(2)	165.17(15)	162.60(10)
Pd(1)–Cl(1)	2.2955(14)		N(1)–Pd(1)–Cl(1)	176.30(10)	
Pd(1)–P(1)		2.2998(10)	O(1)–Pd(1)–Cl(1)	96.25(10)	
O(1)–C(12)	1.330(6)		N(2)–Pd(1)–Cl(1)	98.59(12)	
N(1)–C(6)	1.284(5)	1.287(4)	N(1)–Pd(1)–P(1)		175.62(9)
N(1)–C(7)	1.423(6)	1.403(4)	O(1)–Pd(1)–P(1)		92.61(7)
N(2)–C(5)	1.334(6)		N(2)–Pd(1)–P(1)		104.40(8)
N(2)–C(1)	1.358(6)	1.377(5)			
C(1)–C(6)	1.442(6)	1.447(5)			



Estructura cristalina del compuesto **2h**



Estructura cristalina del catión **3h**

## TABLAS RX

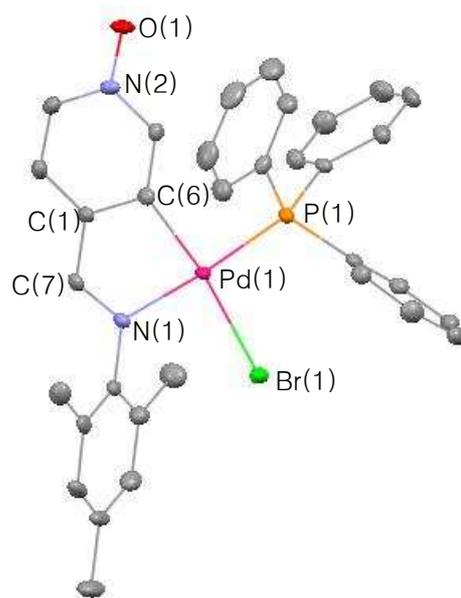
**Tabla 5.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **5k**

<b>5k</b>	
Fórmula Empírica	C <sub>35</sub> H <sub>32</sub> BrCl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OPPd
Peso Fórmula	926.61
Temperatura, K	100(2)
Sistema Cristalino	Ortorómbico
Grupo Espacial	Pbca
Dimensiones de la celda unidad	
a, Å	13.192(3)
b, Å	19.889(5)
c, Å	29.047(3)
α, °	90
β, °	90
γ, °	90
Volumen, Å <sup>3</sup>	7621(4)
Z	8
Densidad (calculada), Mg/m <sup>3</sup>	1.615
Coefficiente de Absorción, mm <sup>-1</sup>	2.029
F(000)	3696
Tamaño del cristal, mm	0.50 x 0.28 x 0.09
Rango θ para la adquisición de datos	2.16 a 28.34°
Reflexiones Recogidas	43653
Reflexiones Independientes	9490 [R(int) = 0.0463]
Max.y Min. Transmisión	0.8280 y 0.4500
Datos/Restricciones/Parametros	9490 / 0 / 427
Indices R Finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0654
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0722
Máximo y Mínimo de picos diferenciales, e Å <sup>-3</sup>	1.151 y -0.912

## TABLAS RX

**Tabla 6.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5k**

Pd(1)–N(1)	2.099(2)	N(1)–Pd(1)–C(6)	81.06(9)
Pd(1)–C(6)	2.016(2)	N(1)–Pd(1)–Br(1)	90.85(6)
Pd(1)–Br(1)	2.459(1)	O(1)–Pd(1)–N(2)	162.60(10)
Pd(1)–P(1)	2.246(1)	C(6)–Pd(1)–Br(1)	171.87(7)
C(1)–C(6)	1.418(3)	N(1)–Pd(1)–P(1)	175.56(6)
C(1)–C(7)	1.443(3)	C(6)–Pd(1)–P(1)	94.54(7)
N(1)–C(7)	1.284(3)	Br(1)–Pd(1)–P(1)	93.57(2)
N(2)–O(1)	1.304(3)		



Estructura cristalina del complejo **5k**

## TABLAS RX

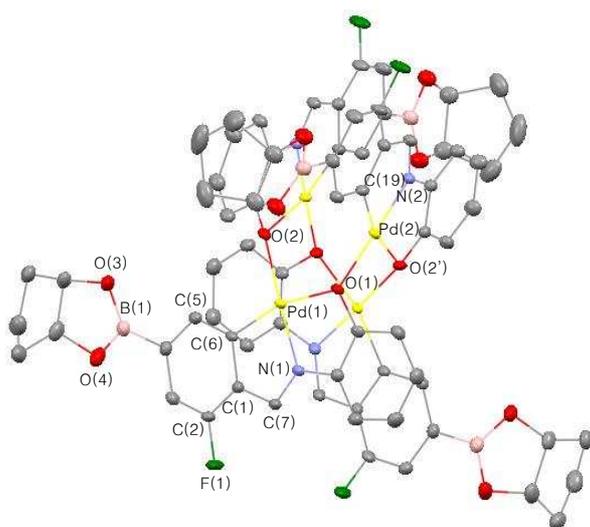
**Tabla 7.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de los compuestos **2o** y **3o**

	<b>2o</b>	<b>3o</b>
Fórmula Empírica	C <sub>77</sub> H <sub>65</sub> BCl <sub>15</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Pd <sub>4</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> BCl <sub>4</sub> FNO <sub>3</sub> PPd
Peso Fórmula	2314.92	861.64
Temperatura, K	100(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Ortorómbico	Monoclínico
Grupo Espacial	Pccn	P2(1)/c
Dimensiones de la celda unidad		
a, Å	13.912(5)	17.720(5)
b, Å	24.195(5)	13.219(5)
c, Å	26.160(5)	17.282(5)
α, °	90	90
β, °	90	113.102(5)
γ, °	90	90
Volumen, Å <sup>3</sup>	8805(4)	3724(2)
Z	4	4
Densidad (calculada), Mg/m <sup>3</sup>	1.746	1.537
Coefficiente de Absorción, mm <sup>-1</sup>	1.328	0.872
F(000)	4584	1744
Tamaño del cristal, mm	0.25 x 0.20 x 0.12	0.50 x 0.18 x 0.04
Rango θ para la adquisición de datos	1.56 a 28.29°	1.25 a 28.30°
Reflexiones Recogidas	83395	33796
Reflexiones Independientes	109.37 [R(int) = 0.0282]	9049 [R(int) = 0.0637]
Max.y Min. Transmisión	0.8665 y 0.7210	0.9660 y 0.6697
Datos/Restricciones/Parametros	10937 / 40 / 593	9049 / 53 / 479
Indices R Finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0362 WR2 = 0.1154	R1 = 0.0806 WR2 = 0.1999
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.0456 WR2 = 0.1336	R1 = 0.1131 WR2 = 0.2204
Máximo y Mínimo de picos diferenciales, e Å <sup>-3</sup>	2.404 y -2.141	2.883 y -1.568

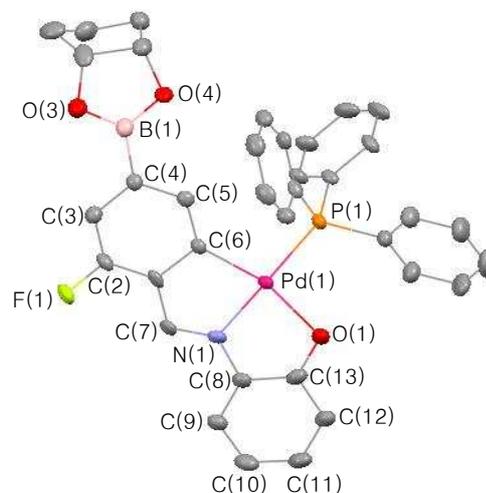
## TABLAS RX

**Tabla 8.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de los compuestos **2o** y **3o**

	<b>2o</b>	<b>3o</b>		<b>2o</b>	<b>3o</b>
Pd(1)–N(1)	1.963(3)	2.021(6)	C(6)–Pd(1)–N(1)	82.8(1)	81.7(2)
Pd(1)–C(6)	1.968(2)	2.017(6)	C(6)–Pd(1)–O(2)	98.1(1)	
Pd(1)–O(1)	2.131(2)	2.094(5)	N(1)–Pd(1)–O(1)	81.1(1)	81.0(2)
Pd(1)–O(2)	2.059(2)		O(2)–Pd(1)–O(1)	98.0(1)	
B(1)–O(3)	1.357(5)	1.367(9)	C(6)–Pd(1)–P(1)		97.2(2)
B(1)–O(4)	1.363(5)	1.374(10)	O(1)–Pd(1)–P(1)		100.1(1)
B(1)–C(4)	1.555(5)	1.553(11)	C(19)–Pd(2)–N(2)	83.11(1)	
Pd(2)–C(19)	1.965(3)		C(19)–Pd(2)–O(1)	95.7(1)	
Pd(2)–N(2)	1.959(3)		N(2)–Pd(2)–O(2')	81.4(1)	
Pd(2)–O(1)	2.030(2)		O(1)–Pd(2)–O(2')	99.8(1)	
Pd(2)–O(2')	2.156(2)		Pd(2)–O(1)–Pd(1)	113.4(1)	
B(2)–O(5)	1.358(5)		Pd(1)–O(2)–Pd(2')	118.0(1)	
B(2)–O(6)	1.365(5)				
B(2)–C(21)	1.574(5)				
Pd(1)–P(1)		2.268(2)			
C(13)–O(1)	1.325(9)				
C(27)–O(2)	1.349(4)				



Estructura cristalina del complejo **2o**



Estructura cristalina del complejo **3o**

## TABLAS RX

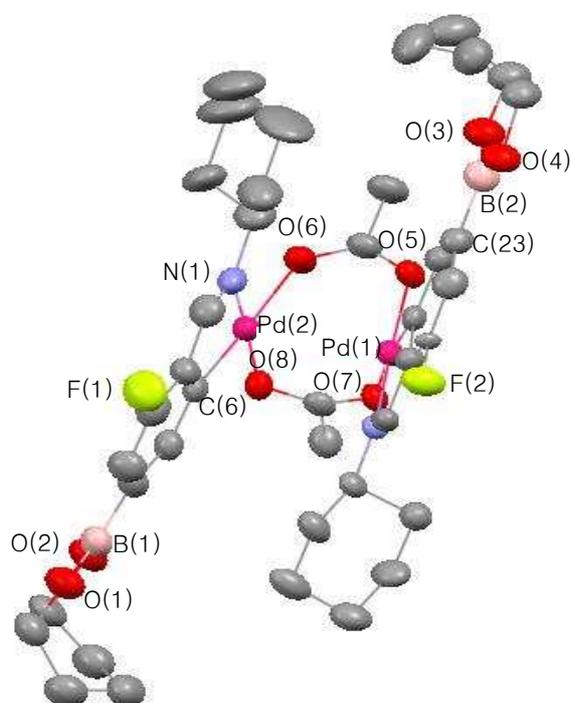
**Tabla 9.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento del compuesto **1r**

<b>1r</b>	
Fórmula Empírica	$C_{40}H_{52.50}B_2F_2N_2O_{9.25}Pd_2$
Peso Fórmula	981.76
Temperatura, K	293(2)
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo Espacial	R-3
Dimensiones de la celda unidad	
a, Å	25.928(4)
b, Å	25.928(4)
c, Å	39.404(8)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	90
$\gamma$ , °	120
Volumen, Å <sup>3</sup>	22940.5(7)
Z	18
Densidad (calculada), Mg/m <sup>3</sup>	1.279
Coefficiente de Absorción, mm <sup>-1</sup>	0.759
F(000)	9009
Tamaño del cristal, mm	0.15 x 0.12 x 0.04
Rango $\theta$ para la adquisición de datos	1.57 a 25.06
Reflexiones Recogidas	70897
Reflexiones Independientes	8911 [R(int) = 0.099]
Max.y Min. Transmisión	0.95 y 0.88
Datos/Restricciones/Parametros	8911 / 53 / 514
Indices R Finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0486 , wR2 = 0.1509
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.1217, wR2 = 0.1769
Máximo y Mínimo de picos diferenciales, e Å <sup>-3</sup>	1.137 y -0.674

## TABLAS RX

**Tabla 10.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **1r**

Pd(1)–C(6)	1.946(9)	N(1)–Pd(1)–C(6)	80.7(4)
Pd(1)–N(1)	2.019(8)	N(1)–Pd(1)–O(5)	97.2(3)
Pd(1)–O(5)	2.141(6)	O(5)–Pd(1)–O(7)	88.5(2)
Pd(1)–O(7)	2.033(6)	C(6)–Pd(1)–O(7)	93.6(3)
Pd(2)–C(21)	1.942(8)	C(6)–Pd(1)–O(5)	177.6(3)
Pd(2)–N(2)	1.999(6)	N(1)–Pd(1)–O(7)	173.8(3)
Pd(2)–O(6)	2.037(5)	C(21)–Pd(2)–N(2)	81.7(3)
Pd(2)–O(8)	2.135(5)	N(2)–Pd(2)–O(8)	95.9(2)
Pd(1)–Pd(2)	2.869(1)	O(8)–Pd(2)–O(6)	89.4(2)
B(1)–O(1)	1.360(13)	C(21)–Pd(2)–O(6)	92.8(3)
B(1)–O(2)	1.374(12)	C(21)–Pd(2)–O(8)	173.5(3)
B(1)–C(3)	1.557(15)	N(2)–Pd(2)–O(6)	174.3(2)
B(2)–O(3)	1.355(12)		
B(2)–O(4)	1.345(12)		
B(2)–C(23)	1.525(14)		



Estructura cristalina del complejo **1r**

## ABREVIATURAS

---

$\nu$	número de onda (en $\text{cm}^{-1}$ )
$\delta$	desplazamiento químico (en ppm)
$\eta$	hapticidad
$\mu$	puente
$\Delta$	reacción a reflujo
$\Lambda_m$	conductividad molar
a	señal ancha
Ac	acetil
An. elem.	Análisis elemental
ATR	Attenuated Total Reflection
Bn	bencil
Bu	butil
<i>ca.</i>	<i>circa</i>
COD	1,5-ciclooctadieno
d (IR)	intensidad débil
d (RMN)	doblete
dd	doblete de dobletes
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dppb	1,4-Bis(difenilfosfina)butano
dppe	1,2-Bis(difenilfosfina)etano
dppf	1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno
dpph	1,6-Bis(difenilfosfina)hexano
ESI	ElectroSpray Ionization
Et	etil
f	intensidad fuerte
FAB	Fast Atom Bombardement
h	hora
h (IR)	hombro
Hz	Hertzio
<i>i</i>	ipso
IR	infrarrojo
$J$	constante de acoplamiento escalar (en Hz)

## ABREVIATURAS

---

L	ligando
M	metal
M <sup>+</sup>	ión molecular
<i>m</i>	<i>meta</i>
m (IR)	intensidad media
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga
Me	metil
MHz	megahertzio
<i>o</i>	<i>orto</i>
OAc	acetato
<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -tolil
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	fenil
ppm	partes por millón
py	piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RT	temperatura ambiente
RX	Rayos X
s	singlete
sa	singlete ancho
<sup>t</sup> Bu	<i>terc</i> -butilo
td	triplete de dobletes
THF	tetrahidrofurano
TLC	Thin Layer Chromatography
<i>t</i> -dppe	<i>trans</i> -1,2-Bis(difenilfosfina)etileno
uma	unidades de masa atómica