



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**Máster Universitario en Investigación Química y  
Química Industrial**

**Patricia Gaudino Martínez**

***COMUESTOS DE PALADIO Y RUTENIO  
DERIVADOS DE LIGANDOS POLIDENTADOS***

**Directores: Alberto Fernández López  
Digna Vázquez García**

**Facultad de Ciencias. Departamento de Química Fundamental**

**Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas**

**Curso: 2015/2016 – Convocatoria: Septiembre**



Memoria del Trabajo de Fin de Máster del  
Máster Universitario en Investigación  
Química y Química Industrial presentada  
por Dña. **Patricia Gaudino Martínez** en la  
Facultad de Ciencias de la Universidade da  
Coruña.

Septiembre, 2016





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**Dr. D. ALBERTO FERNÁNDEZ LÓPEZ**, Catedrático de Universidad y **Dra. Dña. DIGNA VÁZQUEZ GARCÍA**, Profesora Titular de Universidad, pertenecientes al Área de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña.

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo titulado “**Compuestos de paladio y rutenio derivados de ligandos polidentados**”, fue realizado bajo su dirección por **Dña. PATRICIA GAUDINO MARTÍNEZ** en los laboratorios de Química Inorgánica del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña y en el laboratorio 3.2 del Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas.

Considerando que constituye un *Trabajo Fin de Máster*, autorizan su presentación dentro del Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial.

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en A Coruña a.

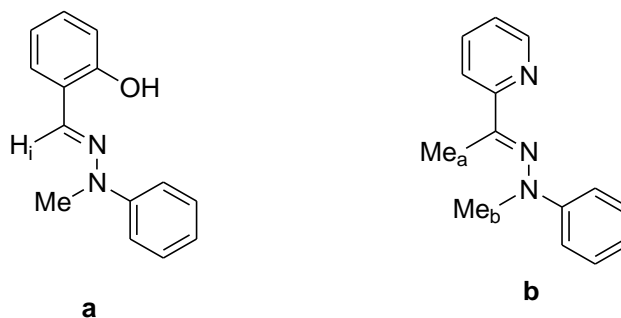
Dr. D. Alberto Fernández López

Dra. Dña. Digna Vázquez García

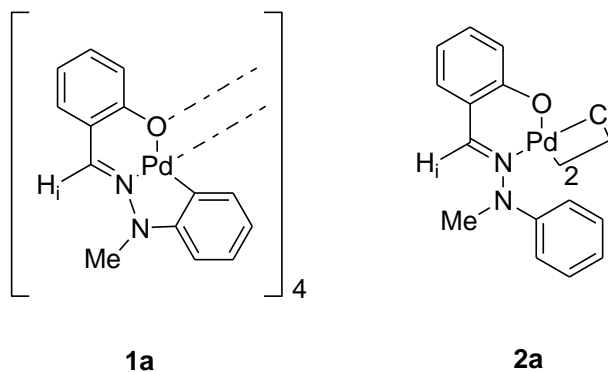


## RESUMEN

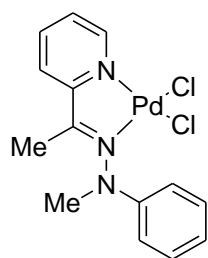
El presente trabajo de fin de máster está dedicado a la síntesis y caracterización estructural de compuestos organometálicos y de coordinación de paladio y rutenio derivados de ligandos hidrazona. Estos ligandos, preparados por condensación de 2-hidroxibenzaldehído o 2-acetilpiridina con fenilmetilhidracina, pueden comportarse potencialmente como ligandos tridentados [C,N,O] y [C,N,N], respectivamente.



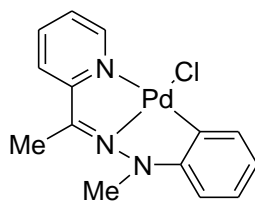
En el caso del ligando **a**, en función de las condiciones de reacción empleadas, la reacción con diferentes sales de paladio condujo, bien a la obtención de un compuesto ciclometalado de naturaleza tetranuclear (**1a**) con el ligando hidrazona actuando como tridentado [C,N,O], bien a un complejo de coordinación de naturaleza dimérica (**2a**) con el ligando hidrazona actuando como bidentado [N,O]



En el caso del ligando **b**, la reacción con  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ , sin presencia de base en el medio de reacción, dio lugar a un complejo de coordinación (**1b**), en el que el ligando hidrazona actúa como bidentado [N,N]. Sin embargo, la adición de una base al medio de reacción, lleva a la obtención del compuesto ciclometalado (**2b**), en donde el ligando actúa como tridentado [C,N,N].



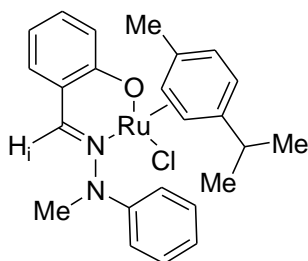
**1b**



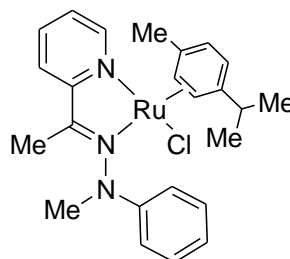
**2b**

También se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad del derivado **1b** con una sal de plata, con el fin de generar vacantes de coordinación en la esfera del metal y llevar así a cabo la activación del enlace C-H del anillo fenílico del ligando.

Cuando los ligandos hidrazona **a** y **b** se hacen reaccionar con  $[Ru(p\text{-cym})Cl_2]_2$  se obtienen compuestos organometálicos (**3a** y **3b**), en los que el ligando actúa como bidentado [N,O] y [N,N], respectivamente.



**3a**

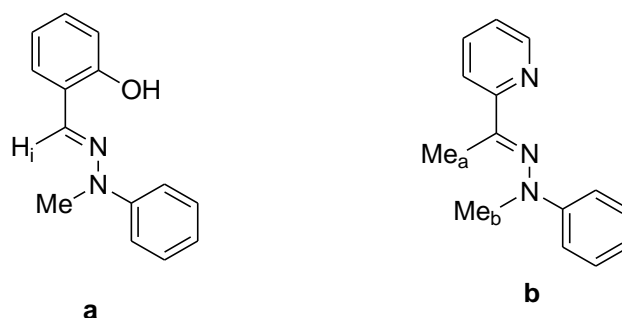


**3b**

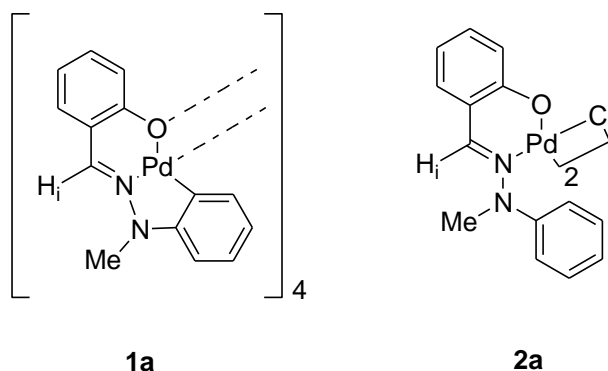


## Abstract

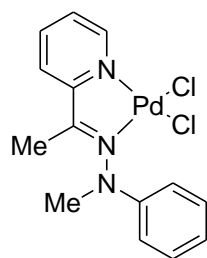
This project is focused on the study of the synthesis and characterization of ruthenium and palladium complexes with hydrazone ligands, which have been easily prepared by condensation reactions of salicylaldehyde or 2-acetylpyridine with 1-methyl-1-phenylhydrazine to potentially yield tridentate [C,N,O] and [C, N, N]ligands, respectively .



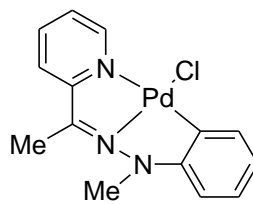
The reaction of the hydrazone **a**, using different reaction conditions with palladium(II) acetate, has enabled us to obtain a cyclometallated complex in which the ligand acts as a tridentate scaffold in a tetranuclear structure (**1a**), and a coordination dimer complex (**2a**) in which the ligand acts as a bidentate [N,O].



The reaction of hydrazone **b** with lithium tetrachloropalladate yielded the coordination complex **1b** but, however, to obtain the cyclometallated compound **2b** it was necessary the addition of a base to the reaction media. In this complex the hydrazone acts as a [C,N,N] ligand, and a chloro ligand completes the atomic environment of the square-planar palladium.



**1b**



**2b**

In the present work, it was also studied the reactivity of compound **1b** with a silver salt to achieve a vacant position in the atomic environment and to activate C-H bond in the aromatic ring of the ligand.

Hidrazone ligands **a** and **b** also react with  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ , yielding the organometallic compounds **3a** and **3b** with the ligands acting as bidentate [N,O] and [N,N], respectively.

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. Características estructurales de los compuestos de coordinación y los compuestos organometálicos</b>	<b>3</b>
1.1 Diferencia entre compuestos de coordinación y compuestos organometálicos	3
1.2 Centro Metálico	5
1.3 Ligando orgánico	7
<b>2. Compuestos derivados de ligandos hidrazona</b>	<b>11</b>
2.1 Compuestos de paladio derivados de ligandos hidrazona	11
2.2 Compuestos de rutenio derivados de ligandos hidrazona	13
<b>3. Síntesis de compuestos</b>	<b>14</b>
3.1. Síntesis de los compuestos organometálicos y compuestos de coordinación	14
3.2. Síntesis de los compuestos ciclometalados	15
<b>2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
<b>3. EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Disolventes y reactivos</b>	<b>25</b>
3.1.1. Disolventes	25
3.1.2. Reactivos	25
<b>3.2. Técnicas de caracterización</b>	<b>26</b>
3.2.1. Espectroscopía de RMN	26
3.2.2. Espectroscopía de IR	26
3.2.3. Espectrometría de masas	27
3.2.4. Medidas de conductividad	27
<b>3.3. Síntesis de los compuestos</b>	<b>27</b>
3.3.1. Síntesis del ligando a y sus derivados	27
3.3.1.1. Síntesis del ligando a	27
3.3.1.2 Síntesis de los compuestos derivados del ligando a	28
3.3.2. Síntesis de ligando b y sus derivados	31
3.3.2.1. Síntesis del ligando b	31
3.3.2.2. Síntesis de los compuestos derivados del ligando b	32
<b>3.4. Esquemas de reacción</b>	<b>37</b>
3.4.1. Esquema de la síntesis del ligando a y sus derivados	37

3.4.2. Esquema de la síntesis del ligando b y sus derivados	38
<b>4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>39</b>
4.1. Consideraciones generales	39
4.2. Estudio de los ligandos a y b y sus compuestos derivados	48
4.2.1. Estudio del ligando a	48
4.2.2. Estudio de los compuestos derivados del ligando a	50
4.3.1 Estudio del ligando b	60
4.3.2 Estudio de los compuestos derivados del ligando b	62
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>71</b>
<b>6. TABLAS</b>	<b>79</b>

# INTRODUCCIÓN

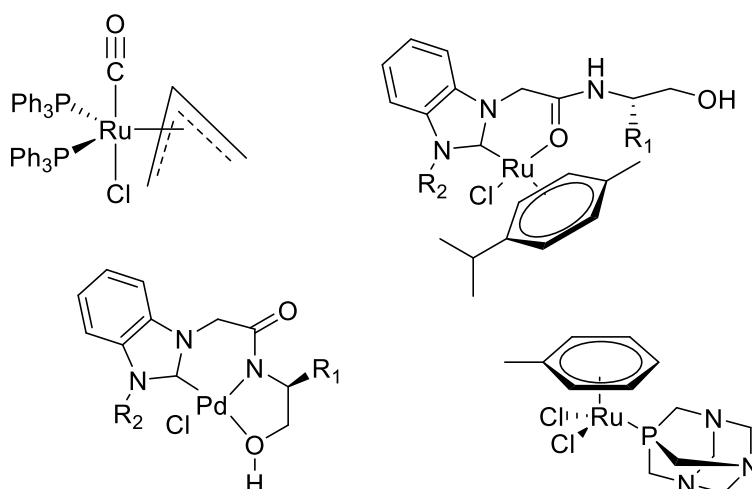


## 1. Características estructurales de los compuestos de coordinación y los compuestos organometálicos

### 1.1 Diferencia entre compuestos de coordinación y compuestos organometálicos

Un compuesto de coordinación es aquel que está formado por un átomo central, generalmente de un metal, unido a un conjunto de átomos o grupos de átomos, denominados ligandos. Esta definición tan aparentemente simple encierra en realidad una gran complejidad. Por ejemplo, el papel de ligandos lo pueden ejercer especies tan sencillas como halógenos hasta agrupaciones extraordinariamente complejas como especies polidentadas del tipo ligandos macrocíclicos.

Los compuestos organometálicos se pueden considerar como compuestos de coordinación en donde hay al menos un enlace directo metal-carbono ( $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ ), pero, debido a sus distintas propiedades se estudian de forma separada. Una de las principales propiedades es la naturaleza del enlace M-C, siendo este relativamente sencillo, por ejemplo para complejos de alquilo (dadores- $\sigma$ ), o presentando una cierta complejidad como es el caso de aquellos que presenten una contribución tipo  $\pi$ , como carbenos<sup>1</sup>, olefinas, alilos<sup>2</sup>, arenos<sup>3</sup>...

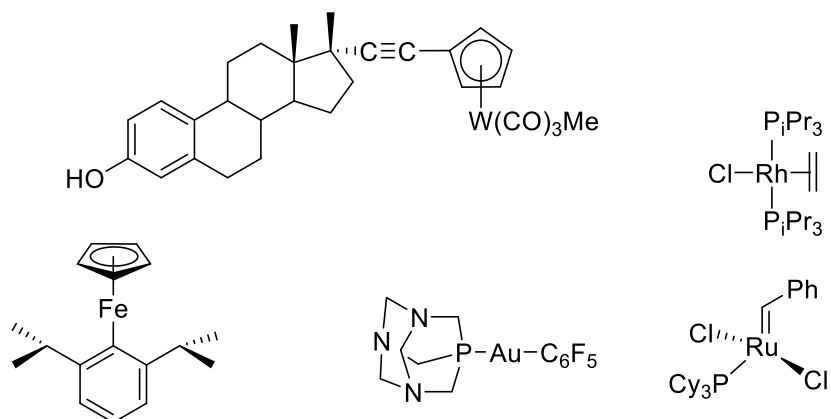


<sup>1</sup> Misato Yoshimura, Ryo Kamisue, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2013**, 740, 26.

<sup>2</sup> Zhenyang Lin, Guochen Jia, *Organometallics* **2004**, 23, 4735.

<sup>3</sup> Luca Ronconi, Peter J. Sadler, *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 1633.

En cuanto al átomo central o centro metálico, existen compuestos organometálicos de prácticamente todos los metales teniendo en cuenta que como “metal” se considera cualquier átomo que presente menor electronegatividad que el carbono, como por ejemplo el Si o el P<sup>4 5 6 7</sup>. Sin embargo, los más estudiados son los compuestos de metales de transición, tanto por su estabilidad como por su relevancia.



Además del ligando enlazado al metal a través del carbono, en la esfera de coordinación del metal, nos encontramos otros coligandos. Estos pueden ser sencillos como serían los haluros, ligandos acuo o hidroxio, carbonilos, cianuro...; aunque también los hay de mayor complejidad como ligandos polidentados, por ejemplo, las hidrazonas utilizadas en este trabajo.

Dentro de la amplia variedad de compuestos organometálicos existentes, hay un tipo de derivados que son los compuestos ciclometalados, en donde el átomo central, normalmente de un metal de transición, se enlaza al ligando a través de un enlace covalente dativo con un heteroátomo y un enlace  $\sigma$  con un átomo de carbono dando lugar a un anillo quelato.

Este enlace tipo  $\sigma$  M-C es el que diferencia los compuestos ciclometalados de los quelatos inorgánicos, donde los ligandos están unidos al metal mediante enlaces de coordinación y de los metalociclos, donde existe más de un enlace  $\sigma$  metal carbono.

<sup>4</sup> Richard A. Layfield, *Organometallics*, **2014**, 33, 108.

<sup>5</sup> Richard H. Fish, Gérard Jaouen, *Organometallics*, **2003**, 22, 2166.

<sup>6</sup> Fabian Mohr, Elena Cerrada, *Organometallics*, **2006**, 25, 644.

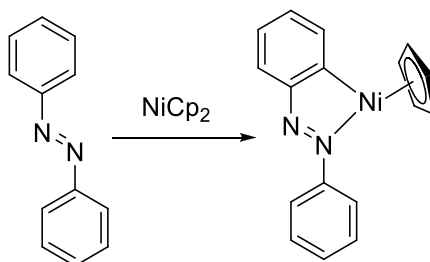
<sup>7</sup> Dmitry G. Gusev, *Organometallics*, **2013**, 32, 4239.



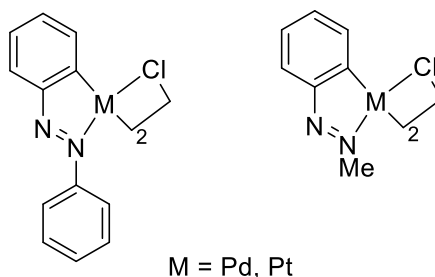


M: metal Y:heteroátomo

En 1963 Kleinman y Dubeck sintetizan a partir del azobenceno y el niqueloceno el primer compuesto ciclometalado<sup>8</sup>.



Posteriormente, Cope *et al.* obtuvieron complejos diméricos ciclometalados con puentes cloro derivados del azobenceno<sup>9</sup> y de N,N-dimetilbencilamina<sup>10</sup>:



## 1.2 Centro Metálico

Como ya hemos comentado anteriormente, se conocen complejos y compuestos organometálicos con átomo central de prácticamente todos los elementos metálicos de la tabla periódica. No obstante, tanto por su mayor estabilidad como por sus propiedades estructurales y aplicaciones, los más estudiados son los de metales de transición.

Por ejemplo, existe un amplio abanico de centros metálicos que son capaces de formar compuestos ciclometalados, incluidos metales de las series principales y

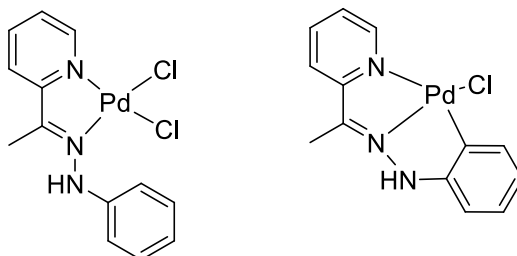
<sup>8</sup> Trofimenko, S., *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

<sup>9</sup> Kleinman J.P; Dubeck M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

<sup>10</sup> Cope, A.C.; Siekman R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

metaloideos, pero los más habituales son los que pertenecen a los grupos de transición, en concreto los elementos metálicos de los grupos 6, 7, 8, 9 y 10 que presentan una configuración electrónica  $d^6$  y  $d^8$ <sup>11</sup>.

De estos metales uno de los más estudiados es el paladio (Pd), de hecho, sus compuestos se denominan “ciclopaladatos”. Los complejos de Pd destacan por su uso como catalizadores en multitud de reacciones como activaciones de enlaces C-H, oxidación de hidrocarburos o reacciones de acoplamiento cruzado. Este metal se puede encontrar formando compuestos con varios estados de oxidación (0, I, II, III, IV), pero la gran mayoría de estos los encontraremos como Pd(0) y Pd(II)<sup>12 13</sup>.



Otro centro metálico ampliamente utilizado es el rutenio, también utilizado en el presente trabajo. Éste puede actuar en diversos estados de oxidación, desde el -II del  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{-2}$  (los estados de oxidación más bajos se estabilizan por ligandos  $\pi$  aceptores) hasta el +VIII ( $\text{RuO}_4$ )<sup>14 15</sup>. No obstante, los más abundantes son compuestos con Ru(II) y Ru(III).

Nos centraremos en los compuestos de Ru(II) de estructura pseudotetraédrica. La mayor parte de éstos<sup>16</sup> contienen ligandos tipo ciclopentadienilo ( $\text{C}_5\text{R}_5$ ) y areno ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ) que estabilizan y protegen al centro metálico y además permiten intermedios reactivos capaces de coordinar una gran diversidad de ligandos. En los compuestos con este tipo de estructuras “piano-stool” o “semi-sandwich” el metal se encuentra en un entorno pseudo octaédrico donde el anillo se coordina penta o hexahapto al metal,

<sup>11</sup> E. Baranoff, B. Curchod, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 215.

<sup>12</sup> K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3854.

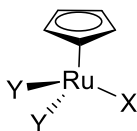
<sup>13</sup> Gabriel García-Hebrosa. *Organometallics*, **1994**, 13, 1775.

<sup>14</sup> Trost, B.M, Toste, F.D, Pinkerton, A.B., *Chem Rev.*, **2001**, 101, 2067.

<sup>15</sup> A. B. Chaplín, J. F. Hooper, A. S. Weller, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4885.

<sup>16</sup> S.-I., Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2004**.

ocupando 3 posiciones faciales, limitando así el número de isómeros. Sin embargo, su geometría también puede considerarse como pseudotetraédica, ya que se asigna al areno una única posición de coordinación, al tiempo que permite explicar la mayoría de sus propiedades estructurales.

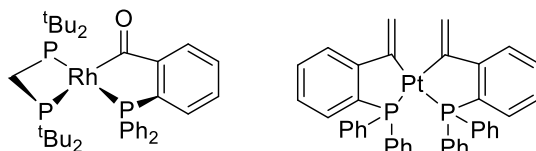


### 1.3 Ligando orgánico

Como ya hemos comentado la variedad de especies que pueden actuar como ligandos es inmensa. Sin embargo, cuando nos referimos a los compuestos ciclometalados se observa que los ligandos suelen presentar una serie de características comunes y bien definidas.

- **Naturaleza del carbono metalado**

La mayor parte de los compuestos ciclometalados que nos encontramos en la bibliografía, presentan un anillo aromático donde el carbono metalado tiene hibridación  $sp^2$ . No obstante, también se encuentran derivados ciclometalados en los que el carbono metalado tiene hibridación  $sp^2$  pero no es aromático, como es el caso de carbonos carbonílicos<sup>17 18</sup>, olefínicos e imínicos<sup>18</sup>, e incluso podemos encontrar ejemplos en los que dicho átomo presenta hibridación  $sp^3$ , como los carbonos bencílicos o alifáticos.<sup>13 19</sup>

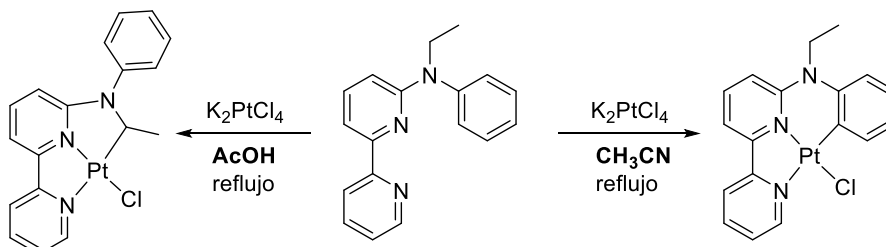


<sup>17</sup> J. Chen, C. Shin, H. H-Y Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, **2012**, 31, 1817.

<sup>18</sup> T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.

<sup>19</sup> Garner, A. W.; Harris, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1902.

Por lo general se observa que la tendencia a metalar disminuye en el sentido  $C_{\text{aromático}} > C_{\text{oleofínico}} > C_{\text{saturado}}$ , no obstante, modificando las condiciones de reacción podemos activar la metalación en un  $C_{sp^3}$  frente un  $C_{sp^2}$ <sup>20</sup>.



- **Átomo dador**

En cuanto al átomo dador del ligando que se coordina al metal, encontramos que la mayoría de las especies están coordinadas a átomos dadores de los grupos 15 y 16, siendo los más habituales los cabezas de grupo como el nitrógeno (aminas terciarias<sup>21</sup>, piridina<sup>22</sup>, azobenceno<sup>23</sup> e iminas<sup>24</sup>) y el oxígeno. Al bajar en los grupos está tendencia disminuye. Esto se debe que al descender en el grupo el tamaño de los orbitales que contienen el par no enlazante del heteroátomo es mayor, comportándose como peor base de Lewis, afectando así a la disminución de la estabilidad del compuesto formado<sup>25 26 27 28</sup>.

<sup>20</sup> (a) N. Nakata, N Furukawa, T. Toda, *Angew. Chem. Int Ed.*, **2010**, 49, 5748.

(b) D. Vázquez-García, A. Fernandez, *Organometallics*, **2010**, 29, 3303.

<sup>21</sup> K. Chen, S. A. Pullakart, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5391.

<sup>22</sup> D. C. Powers, M. A. L. Geibel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17050.

<sup>23</sup> O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, *Organometallics*, **2011**, 30, 4910.

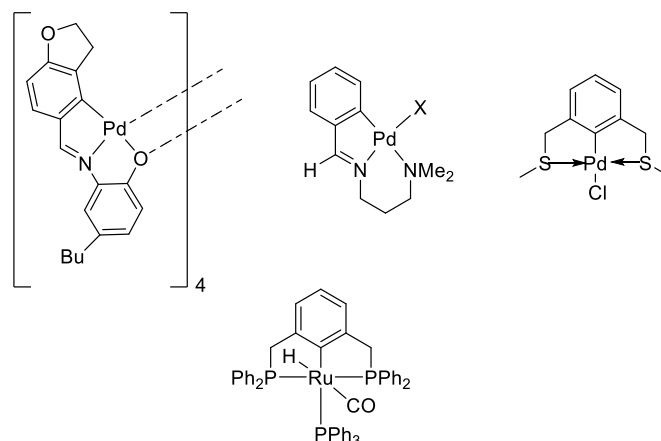
<sup>24</sup> A. Fernández, M. López-Torres, *Organometallics*, **2011**, 30, 386.

<sup>25</sup> Alberto Fernández, Patricia Uría, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 620, 8.

<sup>26</sup> Nicholas J. Korte, Valeria A. Stepanova, Irina P. Smoliakova

<sup>27</sup> Guochen Jia, Hon Man Lee, Ian D. Williams, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1997**, 534, 173.

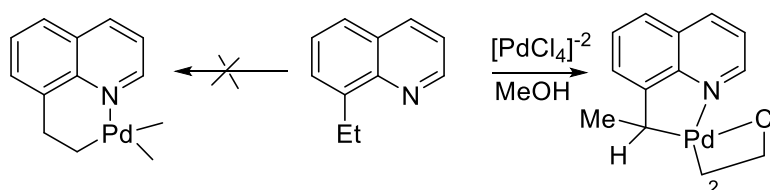
<sup>28</sup> A. C. Albéniz, P. Espinet, Y. S. Lin, *Organometallics*, **1997**, 16, 4138.



Incluso, se puede considerar que la función dadora del heteroátomo la pueden ejercer sistemas más complejos como por ejemplo un alilo<sup>29</sup>, alqueno<sup>30</sup>, ciclopentadienilo<sup>31</sup>, un anillo fenílico<sup>32</sup> o un carbeno<sup>33 34</sup>.

- **Tamaño del anillo ciclometalado**

En cuanto al tamaño del anillo ciclometalado y, en general de los anillos quelato, la mayoría son de cinco miembros debido a su mayor estabilidad<sup>35</sup>. Esto no quiere decir que no existan también anillos de diferente tamaño como por ejemplo de 6 ó 7<sup>36 37</sup> o incluso de 4 ó 3 miembros<sup>38</sup>, aunque en menor cantidad, puesto que su estabilidad es mucho menor.



<sup>29</sup> K.E.Roth, S.S. Blum, *Organometallics*, **2011**, 30, 4811.

<sup>30</sup> M. Emmert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15 8124.

<sup>31</sup> M.R. Lentz, P. E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Organometallics*, **2003**, 22, 2259.

<sup>32</sup> L. M. Maritniz Prieto, C. Melero, *Organometallics*, **2011**, 30, 386.

<sup>33</sup> Hussein A. Younusa, Nazir Ahmada, *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, 276, 112.

<sup>34</sup> A. Zucca, M. A. Cinellu, *Organometallics*, **2000**, 19, 4295.

<sup>35</sup> K. Hans-Friedrich, S. Schneider, M. He, U. Floerke, H. Hans-Juergen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2295.

<sup>36</sup> Nicasio-Collazo, E. Álvarez, *Danton trans.*, **2011**, 40, 12450.

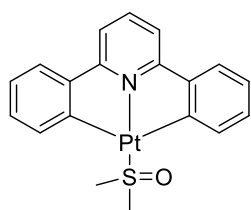
<sup>37</sup> . Vicente, I. Saura-Llamas, J-A García-López, *Organometallics*, **2010**, 29, 4320.

<sup>38</sup> W. V Konze, V.G Young, Jr., R. J. Argeceli, *Organometallics*, **1998**, 17, 5275.

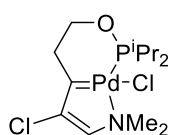
- **Denticidad del ligando**

El ligando orgánico debe coordinarse al menos por un átomo de carbono y un heteroátomo para formar el correspondiente derivado ciclometalado. Se trataría pues de un ligando bidentado [C,E]. Sin embargo, hay numerosos compuestos donde el ligando presenta varios átomos dadores, pudiendo formar un derivado ciclometalados con varios anillos fusionados a un único centro metálico. Existe una clasificación para este tipo de ligandos, denominados polidentados, en función de las posiciones relativas de los átomos dadores y de los átomos de carbono metalados.

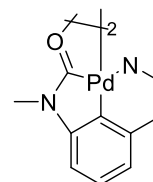
Los tipos de ligandos polidentados que podemos encontrar son del tipo: [E, C, E]<sup>39</sup>; [C, E, C]<sup>40</sup>, [C, C, E]<sup>41</sup> y [C,E,E'].



[C,E,C]

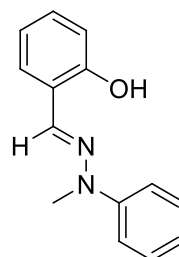
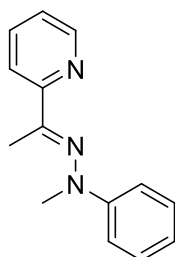


[E,C,E]



[C,C,E]

En el presente trabajo, los ligandos orgánicos empleados son de éste último tipo, más concretamente ligandos derivados de hidrazonas potencialmente tridentados [C,E,E'] (E= N; E' = N, O).



Los ligandos tridentados [C,N,O], se comportan de distinta forma que los [C,N,N]. Mientras estos últimos suelen dar estructuras monoméricas los [C,N,O] pueden dar estructuras tetraméricas. Para que se forme el tetrámero es necesario que el ligando sufra una doble desprotonación durante la reacción de ciclometalación, en

<sup>39</sup> G.R.Rosa, C. H. Rosa, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1889.

<sup>40</sup> G. W. V. Cave, F. P. Fanizzi, *Organometallics*, **2000**, 19, 1355.

<sup>41</sup> D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.

el anillo bencílico y el grupo fenol. 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.

## 2. Compuestos derivados de ligandos hidrazona

El presente trabajo se ha centrado en la síntesis de compuestos derivados de ligandos hidrazonas.

Las hidrazonas son unos ligandos de gran interés desde el punto de vista estructural, ya que el modo de unión al metal dependerá de la naturaleza de éste, de estructura del ligando y del disolvente utilizado, entre otros factores<sup>42</sup>. Por otro lado, presentan interesantes propiedades, destacando por manifestar una excelente bioactividad, como por ejemplo en insecticidas, en medicamentos como antibacterianos en general y antituberculosos en particular<sup>43</sup>, dando buenos resultados en bacterias Gran positivas como *Bacillus pumilus* NCTC814 o *Micrococcus luteus* ATCC-25922<sup>44</sup>. Parte de esta actividad biológica puede ser debida a la formación de quelatos estables con los metales de transición que catalizan procesos fisiológicos.

Además, tienen aplicación en química analítica, puesto que los ligandos multidentados pueden ser utilizados en técnicas como calorimetría y fluorimetría<sup>45</sup>.

### 2.1 Compuestos de paladio derivados de ligandos hidrazona

Los ejemplos más comunes de ligandos hidrazona con paladio, son compuestos ciclometalados.

En la bibliografía existen abundantes ejemplos de compuestos ciclometalados y de coordinación de Pd con este tipo de ligandos<sup>46 47</sup>, entre los que podemos encontrar

---

<sup>42</sup> Nataraj Chitrapriya a, Viswanathan Mahalingam, *Polyhedron*, **2008**, 27, 1573.

<sup>43</sup> Yunus Kaya, Ceyda Içsel, *Journal of Molecular Structure*, **2015**, 1095, 51.

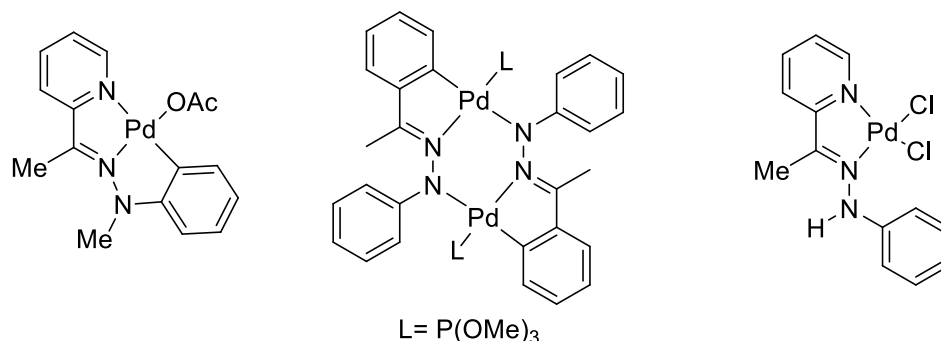
<sup>44</sup> Khadija O. Badahdah, Hamida M. Abdel Hamid, J. *Heterocyclic Chem.*, **2015**, 52, 67.

<sup>45</sup> Mark R. Crimmin, a Denise A. Colby, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 514.

<sup>46</sup> Iolana Aiello, Mauro Ghedini., *Inorganic Chemistry Communications*, **2007**, 10, 825

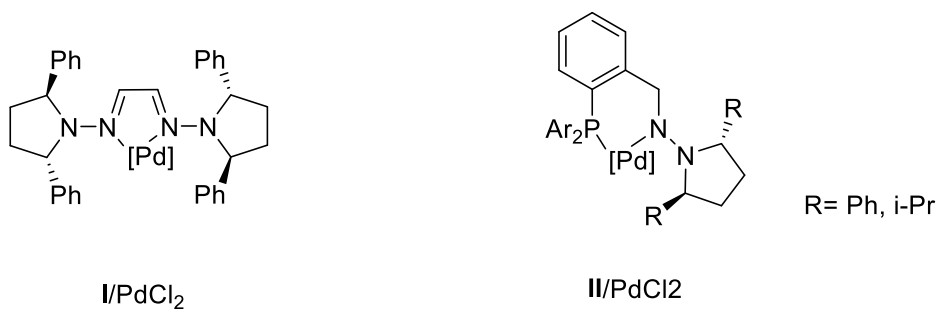
<sup>47</sup> Gabriel Gracia- Herbosa, Asunción Muñoz, *Organometallics*, **1994**, 13, 1775

especies en las que el ligando actúa como tridentado, obteniéndose una especie con dos anillos fusionados, uno ciclometalado y otro quelato<sup>48</sup>, o como bidentado, dando lugar a un único anillo quelato<sup>49</sup>.



Los compuestos de paladio derivados de ligandos hidrazona son utilizados para catálisis. Un ejemplo de esto sería la reacción asimétrica de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura, donde se utiliza un compuesto de coordinación derivado de hidrazona de paladio para la obtención enantioselectivas, a baja temperatura, de bisarilos y, particularmente, binaftalenos no funcionalizados<sup>50 51</sup>.

L\*/PdX<sub>2</sub>



El paladio además de ser un catalizador eficaz<sup>52</sup> es un metal con potencial uso en fármacos contra el cáncer<sup>53 54</sup>, puesto que presenta misma geometría y configuración electrónica que el Pt. Sin embargo, la cinética de intercambio de ligandos entre Pd(II) y Pt(II) es muy diferente. La hidrólisis del Pd(II) es del orden de 10<sup>5</sup> veces más rápida, generándose especies muy reactivas que son capaces de alcanzar los

<sup>48</sup>Bresadola, S.; Longato, B.; Morandini, F., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 128.

<sup>49</sup> Crespo, M.; Font-Bardia, M.; Calvet, T., *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 9431.

<sup>50</sup> Takashi Mino, Yoshiaki Shirae, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2191.

<sup>51</sup> En prensa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2015.12.053>.

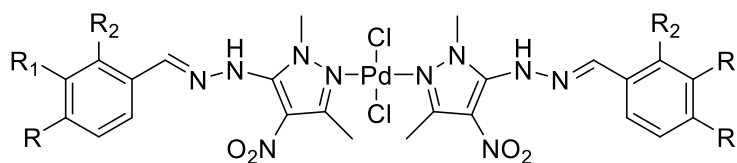
<sup>52</sup> Devaraj Pandiarajan, Rengan Ramesh, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 708, 18.

<sup>53</sup> Eric B. Lindgren a, 1, Monique A. de Brito, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2014**, 56, 12.

<sup>54</sup> Adnan S. Abu-Surrah, Kayed A. Abu Safieh, *Journal of Molecular Structure*, **2015**, 1095, 51.



objetivos farmacológicos<sup>55</sup>. Esto no quiere decir que no puedan tener actividad citotóxica. Un compuesto de quinolina-2-carboxaldehído-2-piridilhidrazona en presencia de Pd(II) utilizado como sensor cromogénico que induce la apoptosis *in vitro* de células de cáncer de próstata humana (PC-3)<sup>56 57</sup>



R: H; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: OCH<sub>3</sub>

## 2.2 Compuestos de rutenio derivados de ligandos hidrazona

Los compuestos de rutenio, ofrecen un gran potencial debido a sus propiedades biológicas y farmacológicas en función de la elección adecuada del ligando. Un buen ejemplo de estos son los compuestos de rutenio con ligandos semicarbazonas, que han atraído la atención tanto de biólogos como de químicos gracias a su gran abanico de efectos farmacológicos. Los compuestos metálicos derivados de este tipo de compuestos presentan actividad antibacteriana, antiviral, antifúngica y la más importante, actividad antitumoral<sup>58</sup>. Otro tipo de ligando son las acil/arilhidrazonas, ya que sus compuestos metálicos también han resultado tener buena actividad terapéutica<sup>59</sup>.

La importancia de los compuestos de Ru(II) areno semi-sándwich han sido objeto de gran interés en los últimos años por sus propiedades lipofílicas como hidrofílicas.

Estas propiedades son las que dotan a este tipo de compuestos de una buena solubilidad en medio acuoso y además la lipofilia necesaria para atravesar la membrana celular. Cabe destacar que la cinética de intercambio de los ligandos con centros de Pt(II) y del Ru(II) es muy similar.

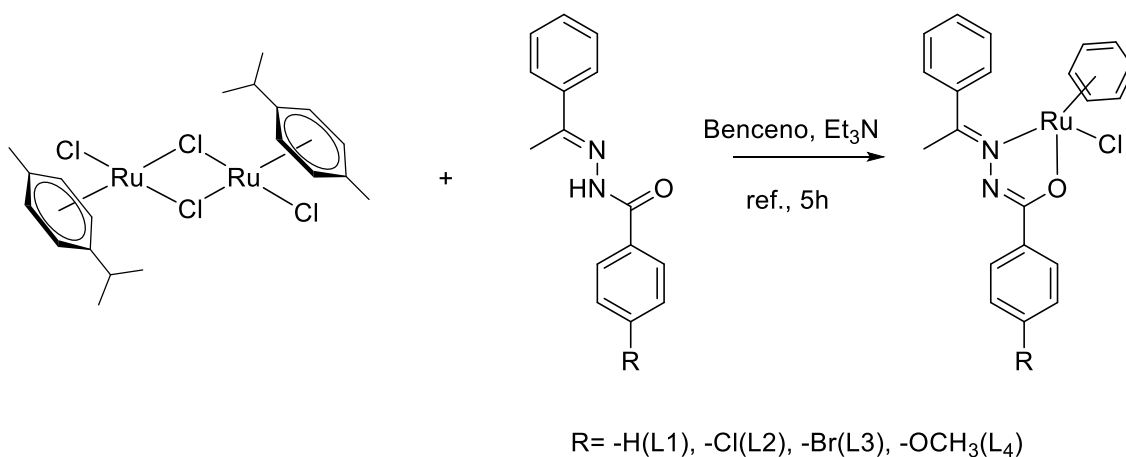
<sup>55</sup> Nebojša Begovi, Vladimir A. Blagojevi, *Thermochemica Acta*, **2014**, 592, 23.

<sup>56</sup> Adnan S. Abu-Surrah, Kayed A. Abu Safieh, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**, 45, 471.

<sup>57</sup> Soma Mukherjee, Santanu Chowdhury, *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, 373, 40.

<sup>58</sup> Sreekanth Thota, Srujana Vallala, *Chinese Chemical Letters*, **2015**, 26, 721.

<sup>59</sup> Wei-Guo Jia, Hui Zhang, *Inorganic Chemistry Communications*, **2016**, 66, 15.

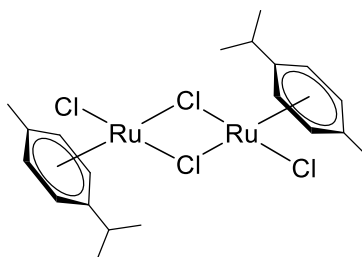


Los compuestos de rutenio no solo tienen aplicación e interés en el campo de la biomedicina. Estos tienen gran importancia en el campo de la química analítica, como colorantes, sensores o materiales optoelectrónicos y poliméricos<sup>60</sup>. También destacan por su papel en catálisis<sup>53</sup>.

### 3. Síntesis de compuestos

#### 3.1. Síntesis de los compuestos organometálicos y compuestos de coordinación

Uno de los precursores en la síntesis de compuestos derivados de rutenio es el tetraclorobis(*p*-cimeno)dirrutenio (II):



El enlace entre el átomo de rutenio y el areno es bastante inerte, por lo que éste suele permanecer inalterado frente a las reacciones de sustitución de ligandos, siendo estas unas de las más empleadas para la síntesis de los compuestos. La reacción con el ligando entrante supone la rotura del puente cloro, generando una posición vacante en el rutenio, facilitando así la entrada del nuevo ligando.

<sup>60</sup> Jonathon E. Beves, Edwin C. Constable, *Polyhedron*, **2009**, 28, 3828

La naturaleza del ligando entrante es muy variada, donde los átomos dadores pueden ser nitrógeno, oxígeno, halógenos, azufre, fósforo<sup>61</sup>.

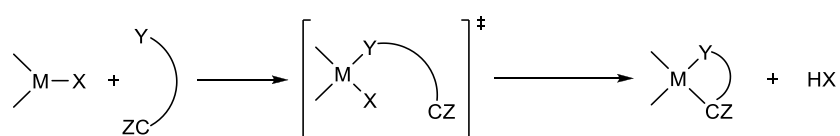
La reacción de sustitución de ligandos es aquella en la que un ligando desplaza a otro que se encuentra unido al átomo central:



Existen diversos mecanismos por el cual se puede producir el intercambio siendo los extremos el disociativo y el asociativo. Para los complejos de paladio de geometría plano cuadrada el mecanismo predominante es el asociativo, sin embargo para los complejos de rutenio semi-sandwich, este mecanismo está menos establecido.

### 3.2. Síntesis de los compuestos ciclometalados

La reacción de ciclometalación es un proceso que transcurre en dos pasos<sup>62</sup>: en primer lugar, la interacción del átomo dador y el metal da un compuesto de coordinación y, en segundo lugar, se produce el ataque del metal a un enlace C-H con la pérdida del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente cuya estabilidad será un factor importante en la formación del compuesto ciclometalado<sup>63</sup>.



**M**= metal de transición; **X**= grupo saliente; **Y**= NR<sub>2</sub>, PR<sub>3</sub>, SR, etc.; **CZ**= CH, CX, CM

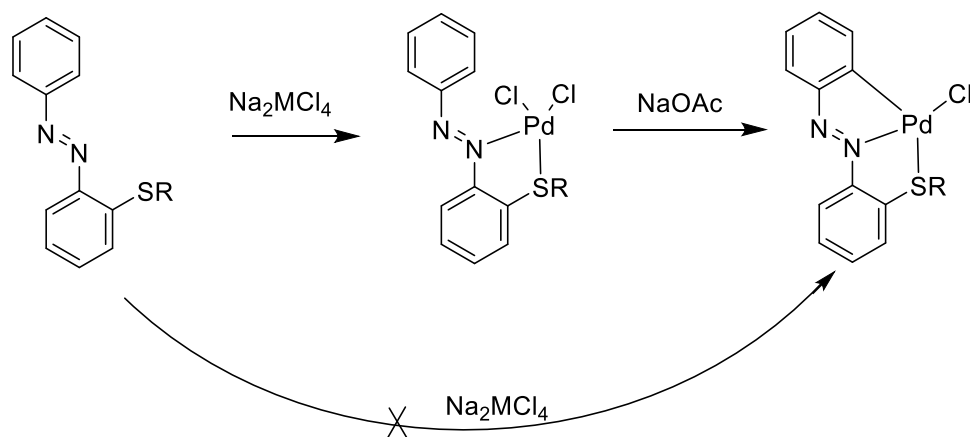
Sucedo, por ejemplo, que la presencia de una base en el medio, capaz de neutralizar el medio ácido originado como resultado de la pérdida de dicho hidrógeno, es necesaria en muchos casos para obtener el compuesto ciclometalado. En ausencia

<sup>61</sup> B. Therrien, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 493.

<sup>62</sup> J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 327

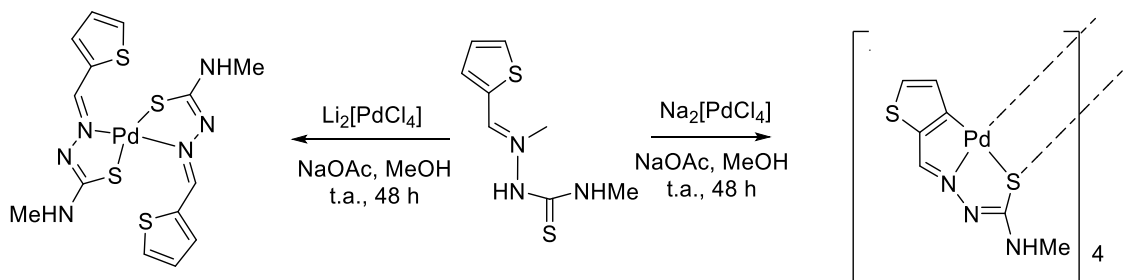
<sup>63</sup> M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73.

de la misma la reacción se detienen en el primer paso, es decir la coordinación del ligando a través del heteroátomo<sup>64</sup>.



La elección de unas buenas condiciones de síntesis es determinante a la hora de llevar a cabo la ciclometalación con éxito. Dentro de estos factores destacan la elección del agente metalante, el disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción.

La elección del agente metalante puede determinar la naturaleza del compuesto final, obteniéndose bien el producto ciclometalado o un compuesto de coordinación.

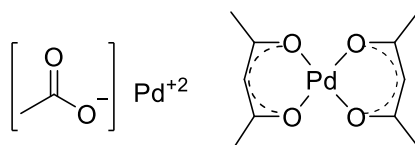


Un buen agente metalante es aquel que facilite el acceso del átomo dador del ligando orgánico a la esfera de coordinación del metal. En los compuestos de paladio destacan como agentes paladantes  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{NCR})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ),  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (acac = acetilacetato) y  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  (hexafluoroacetilacetato).<sup>65 66</sup>

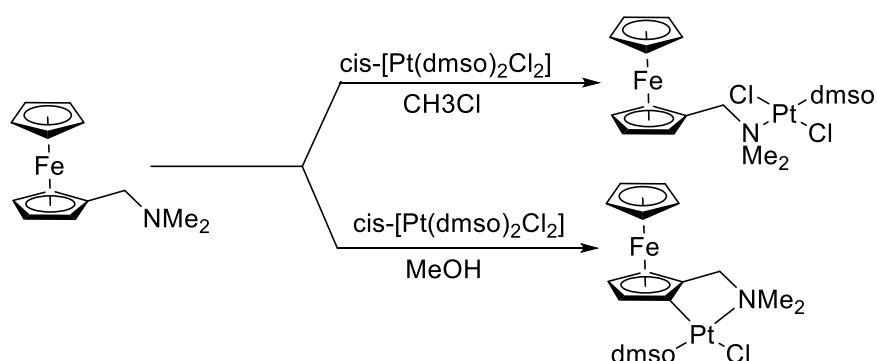
<sup>64</sup> C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardia; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 258.

<sup>65</sup> R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

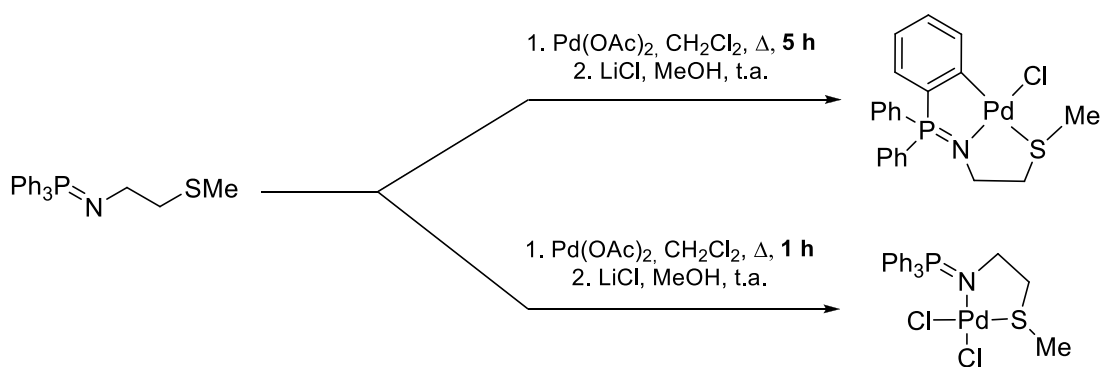
<sup>66</sup> R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.



Otro factor a tener en cuenta en la reacción de ciclometalación será la elección del disolvente. Éste, además de ayudar a disolver los reactivos, también juega un papel importante a la hora de promover la creación de posiciones libres en la esfera de coordinación del metal, favoreciendo así el proceso de ciclometalación<sup>67</sup>.



En cuanto a la temperatura y el tiempo de reacción, es necesario llegar a una condición de equilibrio entre ambas<sup>68</sup>. Por ejemplo, si el tiempo reacción es muy corto, se formará el compuesto de coordinación y, por lo contrario, si es muy largo puede reducirse el metal o que se generen reacciones secundarias indeseadas. Esto afecta directamente a la pureza y al rendimiento de la formación del compuesto deseado.



<sup>67</sup> Ramani, P.; Ranatunge-Bandarague, R.; Robinson, B. H.; Simpson, J., *Organometallics*, **1994**, 13, 500.

<sup>68</sup> . R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.



# **ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

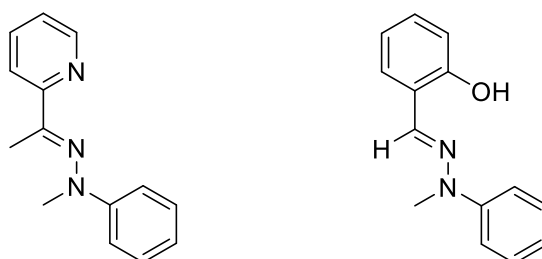




## 2. Antecedentes y objetivos

Una de las líneas de trabajo que se llevan a cabo en el grupo de investigación en donde se ha desarrollado este trabajo de fin de máster se centra en el estudio frente a la reacción de ciclometalación de ligandos polidentados derivados de fenilhidrazonas<sup>1 2 3</sup>, así como el posterior estudio de reactividad de los complejos obtenidos frente a ligandos neutros como fosfinas terciarias, aminas y más reciente ligandos carbeno.

Los ligandos escogidos han sido ligandos hidrazona tridentados [C, N, N] y [C, N, O]. Resulta particularmente inusual el comportamiento de los ligandos tipo [C, N, O] puesto que generan estructuras polinucleares donde el átomo de oxígeno actúa como puente entre dos centros metálicos de paladio. Este comportamiento se debe una doble desprotonación del ligando hidrazona.



Además, este tipo de ligandos resultan de gran interés, no solo por su actividad citotóxica tanto libres como coordinados a metales como Pd y Pt<sup>4</sup>. Además, presentan actividad biológica como actividad biológica como insecticidas, medicamentos antimicrobianos, antituberculosos y anticonvulsivos entre otras aplicaciones<sup>5</sup>.

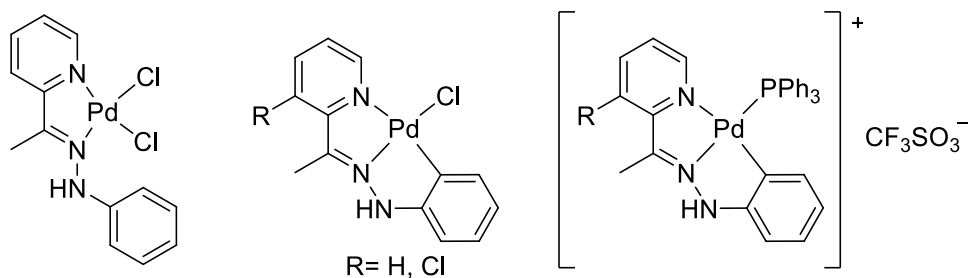
<sup>1</sup> Fernández, A.; Vázquez-García, D. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669

<sup>2</sup> Vázquez-García, D.; Fernández, A.; *Organometallics*, **2011**, 30, 396.

<sup>3</sup> Fernández, J. J.; Fernández, A. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2234

<sup>4</sup> Bekhit, A.; El-Sayed, O.; *Eur. J. Medicinal Chemistry.*, **2004**, 39, 499

<sup>5</sup> Kaya Y.; Içsel C.; Veysel T.; *Journal of Molecular Structure.*, 1095, **2015**, 51



Por otro lado, además de la enorme cantidad de investigación dirigida a la preparación de metalofármacos potenciales en base al Pt, a partir de los años 90 comenzó la exploración de compuestos organometálicos de Ru como antineoplásico.

En base a estos antecedentes se han planteado como objetivos:

1. Preparación de ligandos polidentados, en concreto ligandos hidrazona que contengan un sustituyente metilo en el nitrógeno hidrazínico.
2. Síntesis de los correspondientes derivados metalados de paladio y rutenio.

# EXPERIMENTAL



## 3.1. Disolventes y reactivos

### 3.1.1. Disolventes

Se han empleado los disolventes listados a continuación, purificados en su caso tal como se indica.

- Acetona (Panreac 99,5%)
- Acetonitrilo (Panreac 99,5%)
- Ácido acético
- Cloroformo (Panreac 99,5%)
- Diclorometano<sup>1</sup> (Panreac 99,5%)
- Dietiléter (Panreac 99,5%)
- Dimetilformamida (Panreac 99,5%)
- Etanol Absoluto (Panreac 99,5%)
- Hexano (Panreac 99,5%)
- Metanol<sup>2</sup> (Panreac 99,5%)
- Tetrahidrofurano<sup>3</sup> (Panreac 99,5%)
- Tolueno<sup>3</sup> (Panreac 99,5%)

<sup>1</sup>Se secó el disolvente por reflujo sobre pentaóxido de fósforo y destilación bajo atmósfera de argón con previo secado en cloruro de calcio.

<sup>2</sup>Se secó el disolvente por reflujo sobre hidruro de calcio y destilación bajo atmósfera de argón con previo secado en hidruro de calcio.

<sup>3</sup>Se secó el disolvente por reflujo sobre sodio y destilación bajo atmósfera de argón con previo secado en cloruro cálcico.

### 3.1.2. Reactivos

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

#### Reactivos inorgánicos

- Acetato de paladio (II) (Fluka, 47% Pd)

- Cloruro de paladio (II) (Fluka, 60% Pd)
- Tetraclorobis(*p*-cym) dirrutenio (II) ( Johnson Matthey, 40%Ru)

#### Otros reactivos inorgánicos

- Acetato sódico (Aldrich,99%)
- Celita
- Cloruro de litio
- Cloruro sódico
- Trifluorometanosulfonato de plata

#### **Reactivos orgánicos**

- 2-Acetilpiridina (Aldrich, 99%)
- metilfenilhidracina (Acros, 96%)
- 2-Hidroxibenzaldehido (Aldrich, 99%)

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

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados se ha hecho de acuerdo con los resultados obtenidos mediante las técnicas que se exponen a continuación. Los resultados se recogen para cada compuesto en el apartado 4.

#### **3.2.1. Espectroscopía de RMN**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , y de  $^{13}\text{C}$  se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300.0 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.5 MHz para  $^{13}\text{C}$ ), y BRUKER AC-500F (500.0 MHz para  $^1\text{H}$ , 125.8 MHz para  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ).

El procesamiento de los espectros se llevó a cabo usando el programa MestRe Nova.

#### **3.2.2. Espectroscopía de IR**

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

### 3.2.3. Espectrometría de masas

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

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

### 3.2.4. Medidas de conductividad

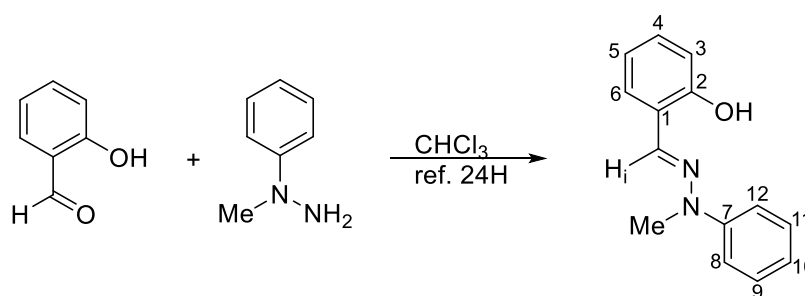
Las medidas de conductividad se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un conductímetro CRISON modelo GLP 32 provisto de compensador automático de temperatura, empleando disoluciones  $10^{-3}$  mol/L de los complejos correspondientes en acetonitrilo, dimetilformamida.

## 3.3. Síntesis de los compuestos

### 3.3.1. Síntesis del ligando a y sus derivados

#### 3.3.1.1. Síntesis del ligando a

#### 2-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=NN(Me)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (a)



En un balón de 50 cm<sup>3</sup> se añaden 0.816g (6.8mmol) de 2-hidroxibenzilaldehído y 0.832g (6.8mmol) de fenilmetilhidracina en 20 mL de  $\text{CHCl}_3$ . La mezcla se calienta a reflujo en un Dean-Stark modificado durante 24 h. Una vez finalizada la reacción se deja enfriar y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido que resulta ser el producto final.

**a**; Color: amarillo. Rend.: 67%.

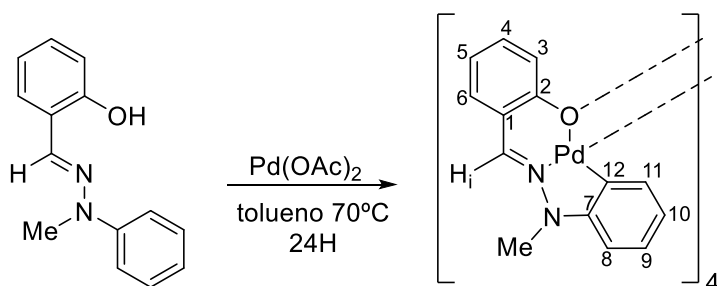
IR:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1598f  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OH})$  3523hm  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H RMN}$  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  10.75 [s, 1H, OH]; 7.93 [s, 1H,  $\text{H}_i$ ]; 7.57 [dd, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.48$ ,  $^4\text{J}(\text{HH}) = 14$ ], 7.36 [m, 4H]; 7.15 [m, 1H]; 6.9 [m, 3H] ( $\text{H}_3/\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_8/\text{H}_9/\text{H}_{10}/\text{H}_{11}/\text{H}_{12}$ ); 3.42 [s, 3H, Me].

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{RMN}$  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  156.0 [s,  $\text{C}_2$ ]; 147.6 [s,  $\text{C}_7$ ]; 134.3 [s,  $\text{C}=\text{N}$ ]; 129.7 [s,  $\text{C}_9/\text{C}_{11}$ ]; 129.2, 128.2 [s,  $\text{C}_4/\text{C}_6$ ]; 121.4 [s,  $\text{C}_1$ ]; 121.0, 119.8, 116.4 [s,  $\text{C}_3/\text{C}_5/\text{C}_{10}$ ]; 115.2 [s,  $\text{C}_8/\text{C}_{12}$ ]; 33.6 [s,  $\text{Me}$ ].

### 3.3.1.2 Síntesis de los compuestos derivados del ligando a

#### $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{-O,N,C}_{12})_4$ (**1a**)



En un tubo Shlenck de 50  $\text{cm}^3$  se introducen 0.1510g (0.668mmol) del ligando **a** y 0.1500g (0.668mmol) de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en 10 mL de tolueno seco. Se burbujea argón durante 5 minutos, se sella el tubo y se calienta a 70°C durante 24 h con agitación magnética. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar y se evapora el disolvente en el rotavapor. El sólido obtenido se redisuelve en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a continuación se filtra la disolución sobre celita. Las aguas del filtrado se concentran hasta la mitad de su volumen, apareciendo un precipitado que se filtra a vacío.

**1a**; Color: amarillo. Rend.: 61%.

IR:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1592m  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H RMN}$ . (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  8.1 [d, 1H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_3\text{H}_4)=8.3$ ]; 7.3 [s, 1H,  $\text{H}_i$ ]; 6.8 [m, 2H]; 6.7 [t, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7$ ]; 6.4 [m, 2H]; 6.05 [d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7.6$ ]; 5.7 [t, 3H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7$ ] ( $\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_8/\text{H}_9/\text{H}_{10}/\text{H}_{11}$ ); 3.4 [s, 3H, Me].

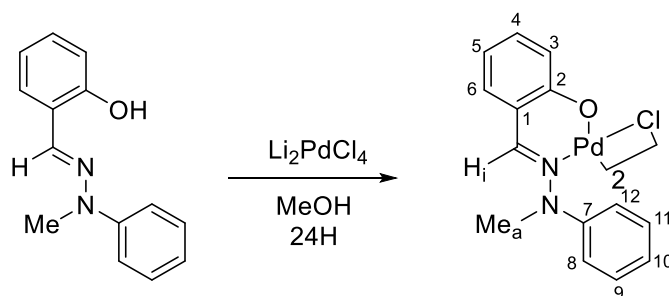


**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN** (300 MHz, ACN,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  163.3 [s, C<sub>2</sub>]; 150.4 [s, C<sub>7</sub>]; 140.3 [s, C=N]; 130.7 [s, C<sub>12</sub>]; 119.1 [s, C<sub>1</sub>]; 34.0 [s, Me]; 134.0, 133.9, 131.9, 124.9, 121.2, 118.6, 113.3, 107.3 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>/C<sub>8</sub>/C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>11</sub>].

**Masas-FAB:** m/z =1322.0 [(L-2H)Pd]<sub>4</sub><sup>+2</sup>; 331.4 [(L-2H)Pd]<sup>+2</sup>

**Conductividad molar específica:** 3.46  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (CH<sub>3</sub>CN)

**[Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O)C(H)=NN(Me)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O,N}(Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2a)**



En un balón Schleck de 50 cm<sup>3</sup> se añaden 0.1354 g (0.76 mmol) de dicloruro de paladio y 0.071g (1.67mmol) de cloruro de litio en 20 mL de MeOH seco para generar *in situ* tetracloropaladato de litio. Sobre la mezcla de reacción se burbujea argón 5 minutos, se sella el balón y se deja en agitación magnética durante 3 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añaden 0.1871 g (8.23mmol) del ligando **a** y se calienta a reflujo con agitación bajo atmósfera de argón durante 24 h. Finalizada la reacción aparece un precipitado que se filtra a vacío y se lava con Et<sub>2</sub>O (3 x 2 mL).

**2a;** Color: amarillo. Rend.: 50%.

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1588 cm<sup>-1</sup>.

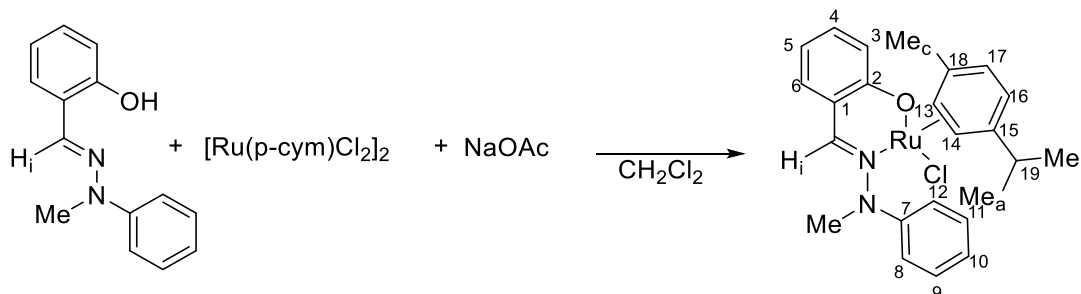
**$^1\text{H}$  RMN.** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  8.16 [s, 1H, H<sub>i</sub>]; 7.73 [d, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)=6]; 7.54 [d, 1H, <sup>3</sup>J(HH)=6]; 7.37 [d, 1H, <sup>3</sup>J(HH)=6]; 7.30 [d, 1H, <sup>3</sup>J(HH)=6]; 7.08 [t,1H, <sup>3</sup>J(HH)7.5 ]; 7.01 [t,1H, <sup>3</sup>J(HH)=7.5]; 6.61 [m,3H] (H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>/H<sub>8</sub>/H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>/H<sub>11</sub>); 3.56 [s,3H, Me]

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  150.33 [s, C<sub>2</sub>]; 149.43 [s, C<sub>7</sub>]; 137.63 [s, C=N]; 128,3 [s, C<sub>1</sub>]; 33.92 [s, Me]; 135.6, 135.04, 132.02, 129.68, 125.33, 121.55, 119.17, 115.22, 108,53 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>/C<sub>8</sub>/C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>11</sub>/C<sub>12</sub>].

**Masas-ESI:**  $m/z = 697.9$   $[(L-H)PdCl]_2^+$ .

**Conductividad molar específica**=10.29  $\mu\text{s}/\text{cm}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

**$[\text{Ru}\{(\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_5\text{-O,N})\}\{p\text{-cym}\}\{\text{Cl}\}]$  (3a)**



En un tubo Schlenk de 50  $\text{cm}^3$  se añaden 0.05g (0.082mmol) de  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ , 0.056g (0.041mmol) de  $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 0.037g (0.163 mmol) del ligando **a** en 5mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco. A continuación, la mezcla de reacción se purga con argón 5 minutos, se sella el tubo y se agita a temperatura ambiente durante 5 días. Transcurrido este tiempo la disolución se filtra a vacío, y el filtrado se lleva a sequedad, obteniendo un aceite que se tritura con éter (2 mL), hasta obtener un precipitado que se filtra y se seca a vacío.

**3a**; Color: marrón. Rend.: 37%.

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1599  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz, ACN,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  8.01 [s, 1H,Hi]; 7.34[t, 2H,  $^3\text{J}(\text{HH})=8.02$  ]; 7.18 [dt,1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=8.64$ ,  $^4\text{J}(\text{HH})=1.8$ ]; 7.03 [d,2H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7.93$ ]; 6.93 [t,1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7.48$ ]; 6.85 [dd, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7.85$ ,  $^4\text{J}(\text{HH})=8.64$ ]; 6.72[d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=8.64$ ], 6.36[d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=7.34$ ], ( $\text{H}_3/\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_8/\text{H}_9/\text{H}_{10}/\text{H}_{11}/\text{H}_{12}$ ); 5.42 [d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=6.26$ ]; 5.36 [d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=6.23$ ]; 5.67 [d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=5.67$ ]; 4.89 [d,1H,  $^3\text{J}(\text{HH})=5.67$ ] ( $\text{H}_{13}/\text{H}_{14}/\text{H}_{16}/\text{H}_{17}$ ); 2.75 [m, 1H,H<sub>19</sub>]; 3.47[s,3H, Me<sup>a</sup>]; 2.1 [s,3H, Me<sup>d</sup>] 1.24 [d, 3H, Me<sup>c</sup>,  $^3\text{J}(\text{HH})=7$ ]; 1.20 [d, 3H, Me<sup>b</sup>,  $^3\text{J}(\text{HH})=7$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN** (300 MHz, ACN,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$ 169.9 [s, C=N]; 148.4 [s, C<sub>7</sub>]; 135.5, 134.6 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>]; 129.3 [s, C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>]; 121.6 , 119.3, 113.6 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>10</sub>]; 113.3 [s, C<sub>8</sub>/C<sub>11</sub>]; 102.6,

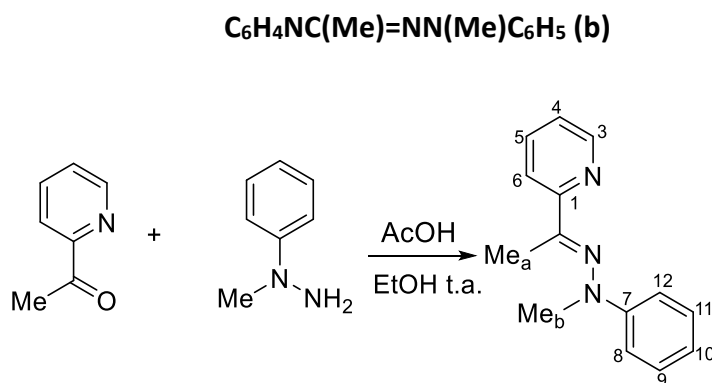
95.3, 2 señales ocluidas [s, C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>/C<sub>15</sub>/C<sub>18</sub>]; 89.9, 85.9, 82.2, 78.3 [s, C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub>/C<sub>17</sub>]; 39.6 [s, C<sub>19</sub>]; 30.5 [s, N-Me]; 22.0, 20.7 [s, Me<sup>a</sup>, Me<sup>b</sup>]; 17.2 [s, Me<sup>c</sup>].

**Masas-FAB:** m/z =496.1 [(L-H)Ru(p-cym)(Cl)]<sup>+</sup>.

**Conductividad molar específica:** 31.1 μs/cm (CH<sub>3</sub>CN).

### 3.3.2. Síntesis de ligando b y sus derivados

#### 3.3.2.1. Síntesis del ligando b



En un balón de 50 cm<sup>3</sup> se adicionan 0.52 mL (4.46 mmol) de fenilmetilhidracina, 0.5 mL (4.46 mmol) de 2-acetilpiridina y unas gotas de AcOH en 20mL de EtOH. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Finalizada la reacción, el disolvente se evapora en el rotavapor obteniéndose un aceite.

**b;** *Color* : marrón. *Rend.*: 52%.

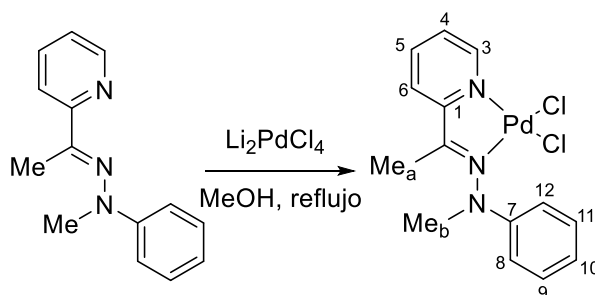
**IR:** ν(C=N) 1597f cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 8.63 [d, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)= 6]; 8.15 [d, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)= 10]; 7.85 [dt, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)= 14 , <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)= 6]; 7.4[dt, 1H, H<sub>4</sub> <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)= 6 , <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)= 3]; 7.25 [t ,2H, H<sub>11</sub>/H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)= 15, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)= 9]; 7.02 [d, 2H, H<sub>8</sub>/H<sub>12</sub>,<sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>/H<sub>9</sub>)= 9]; 6.88 [t, 1H, H<sub>10</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>11</sub>)=15, <sup>4</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)=7.3]; 3.20 [s, 3H, Me<sup>b</sup>]; 2.41 [s, 3H, Me<sup>a</sup>]

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 162.8, 156.2, 151.3 [s, C=N/C<sub>1</sub>/C<sub>7</sub>]; 148.9[s, C<sub>3</sub>]; 136.9[s, C<sub>5</sub>]; 129.3 [s, C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>]; 125.5[s, C<sub>4</sub>]; 121.1, 120.3[s, C<sub>6</sub>/C<sub>10</sub>]; 115.8[s, C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>]; 42.6[s, Me<sup>a</sup>]; 15.8[s, Me<sup>b</sup>].

### 3.3.2.2. Síntesis de los compuestos derivados del ligando **b**

#### [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Me)=NN(Me)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-*N,N*}(Cl<sub>2</sub>)] (**1b**)



En un balón Schleck de 50 cm<sup>3</sup> se añaden 0.1354g (0.76mmol) de cloruro de paladio y 0.071g (1.67mmol) de cloruro de litio en 20mL de MeOH seco para generar *in situ* tetracloropaladato de litio. A través de la mezcla de reacción se burbujea argón 5 minutos, se sella el balón y se deja en agitación magnética durante 3h a temperatura ambiente. Pasado el tiempo se añaden 0.1871g (0.823mmol) de ligando **b** y se agita bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente 24 h. Finalizada la reacción se obtiene un precipitado que se filtra a vacío y se lava con Et<sub>2</sub>O (3 x 2 mL).

**1b**; Color: naranja. Rend.: 92.5%.

IR: 1595.19f cm<sup>-1</sup>.

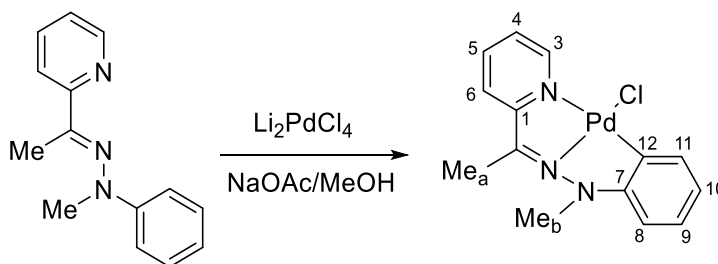
<sup>1</sup>H RMN . (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 9.16 [d, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)= 5.38]; 8.37 [m, 2H, H<sub>6</sub>/ H<sub>4</sub>]; 7.92 [t, 1H, H<sub>5</sub> <sup>3</sup>J(HH)= 7.14]; 7.24 [t, 2H, H<sub>11</sub>/ H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(HH)= 7.86]; 6.89 [d, 3H, H<sub>8</sub>/ H<sub>10</sub>/ H<sub>12</sub>, <sup>3</sup>J(HH)= 8.31] ; 3.37 [s, 3H]; 3.54 [s, 3H] ( $\text{Me}_a$ ,  $\text{Me}_b$ ).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 185.28 [s, C=N]; 155.4, 147.45 [s, C<sub>1</sub>/C<sub>7</sub>]; 150.48, 141.31, 129.25, 129.08, 120.03, 118.37, 113.78 [s, C<sub>2</sub> C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>/C<sub>8</sub>/C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>11</sub>/C<sub>12</sub>], 16.47 [s,  $\text{Me}_a$ / $\text{Me}_b$ ].

Masas-FAB: m/z =367 [(L-H)PdCl]<sup>+</sup>.

Conductividad molar específica: 4.4 μs/cm (CH<sub>3</sub>CN).

**[Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Me)=NNMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N,N,C<sub>12</sub>}(Cl)] (2b)**



En un balón Schlenk de 50mL se añaden 0.1500g (0.846mmol) de cloruro de paladio y 0.0717g (1.69mmol) de cloruro de litio en 20mL de MeOH seco para generar *in situ* tetracloropaladato de litio. A continuación, se burbujea argón durante 5 minutos a través de la mezcla de reacción, se sella el balón y se deja en agitación magnética durante 3 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añade 0.1151 g (0.846mmol) de NaOAc y 0.1905g (0.846mmol) de ligando **b**, y se refluxe con agitación bajo atmósfera argón durante 24 h. Finalizada la reacción, se lleva a eliminación del disolvente en rotavapor, y el residuo obtenido se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtra sobre celita. Finalmente, el filtrado se lleva a sequedad apareciendo un sólido que se recristaliza en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Et<sub>2</sub>O.

**2b**; Color: Naranja. Rend.: 37%.

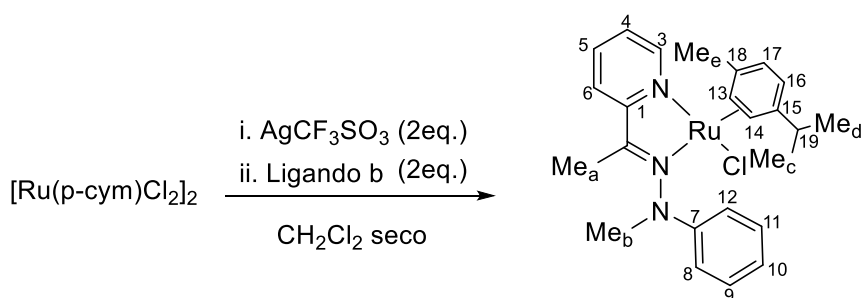
**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1593  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  8.45 [d, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)=5]; 8.15 [t, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)=15.5, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)=7.7]; 7.9 [d, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=7]; 7.7 [t, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)=12.8, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)=6]; 7.2 [d, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)=7]; 6.9 [t, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)= 15, <sup>4</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)= 7.46]; 6.6 [m, 2H, H<sub>11</sub>/H<sub>10</sub>]; 3.36 [s, 3H, Me<sup>b</sup>]; 2.55 [s, 3H, Me<sup>a</sup>].

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  162.4, 158.1, 156.1 [s, C=N/C<sub>1</sub>/C<sub>7</sub>]; 148.6 [s, C<sub>3</sub>]; 140.8 [s, C<sub>5</sub>]; 138.2 [s, C<sub>12</sub>]; 135.3 [s, C<sub>11</sub>]; 127.6, 125.8, 125.0, 121.5 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>/C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>]; 112.8 [s, C<sub>8</sub>]; 46.78 [s, Me<sup>a</sup>] 17.75 [s, Me<sup>b</sup>].

**Masas-FAB:** m/z: 367.01 [(L-H)PdCl]<sup>+</sup>.

[Ru{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Me)=NN(Me)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N,N)}{(p-cym)(Cl)}] (**3b**)



En un tubo de 50 cm<sup>3</sup> Schlenk se añaden 0.07g (0.0115mmol) de [Ru(p-cym)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y 0.06g (0.230mmol) de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> en 15mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. A continuación, se burbujea argón a través de la mezcla durante 5 minutos, se sella el tubo y se agita magnéticamente durante 1,5 h aislada de la luz. Transcurrido este tiempo, la disolución se filtra bajo argón mediante cánula a otro tubo de 50 cm<sup>3</sup> Schlenk donde se añade el ligando **b** y se deja 18 h bajo agitación magnética. Finalizado este tiempo, la mezcla de reacción se lleva a sequedad obteniendo un sólido que se lava con Et<sub>2</sub>O (3 x 2 mL).

**3b:** Color: marrón. Rend.: 70%.

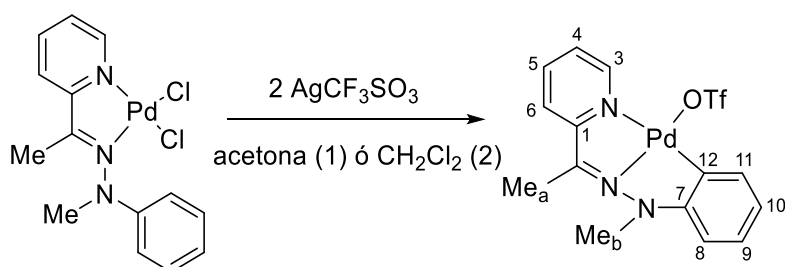
**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1595,59f cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz);  $\delta$  9.42 [d, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)= 5.6]; 8.42 [d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 4.2]; 7.81 [dd, 1H, <sup>3</sup>J(HH)= 9.29, <sup>4</sup>J(HH)= 5.59]; 7.48 [t, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 7.99]; 7.21 [t, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(HH)= 7.4]; 7.07[d, 2H, H, <sup>3</sup>J(HH)= 8.02] (H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>/H<sub>8</sub>/H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>/H<sub>11</sub>/H<sub>12</sub>); 5.9 [d, 1H, <sup>3</sup>J(HH)= 6.06]; 5.53 [d, 1H, <sup>3</sup>J(HH)= 6.47]; 5.48 [d, 1H, <sup>3</sup>J(HH)= 5.89]; 5.12 [d,1H, <sup>3</sup>J(HH)= 5.86] (H<sub>13</sub>/H<sub>14</sub>/H<sub>16</sub>/H<sub>17</sub>); 2.53 [m, 1H, H<sub>19</sub>]; 3.34[s, H, Me]; 2.74 [s, 3H, Me] (Me<sub>a</sub>, Me<sub>b</sub>); 1.07 [d, H, Me, J= 6.9]; 0.91[d, H, Me, J= 6.92] (Me<sub>c</sub>, Me<sub>d</sub>).

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} RMN** (300 MHz, ACN,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$ 161.26 [s, C<sub>3</sub>]; 159.14 (C=N); 150.94 [s, C<sub>7</sub>]; 144.89; 132.99, 134.33, 327.57, 120.95, 117.62, 93.31 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>/C<sub>8</sub>/C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>]; 111.79, 107.32, 90.69 [s, C<sub>1</sub>/C<sub>15</sub>/C<sub>18</sub>]; 93.20, 89.44, 88.07, 87.00 [s, C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub>/C<sub>17</sub>]; 45,07 [s, C<sub>19</sub>]; 36,10 [s, N-Me<sub>b</sub>]; 27.34 [s, Me<sup>a</sup>]; 25.98, 23.26 [s, Me<sub>c</sub>, Me<sub>d</sub>]; 21,68 [s, Me<sub>e</sub>].

**Masas-FAB:** m/z: 496.3[(L-H)Ru(p-cym)(Cl)]<sup>+</sup>.

**Conductividad molar específica:** 29.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



### Método 1

En un matraz Erlenmeyer se introduce 0.1000g (0.25mmol) de complejo **1b** en 20 mL de acetona. A continuación, se añade 0.128g (0.5mmol) de trifluorometanosulfonato de plata ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ) 0.128g (0.5mmol), y se agita durante tres horas en ausencia de luz. Pasado el tiempo se observa la aparición de un precipitado blanco, que es  $\text{AgCl}$ , y se filtra la disolución tres veces con celita. El filtrado se lleva a sequedad en el rotavapor, y el aceite granate que se obtiene se recrystaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, formándose un precipitado naranja, que se filtra a vacío y se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 2 mL).

### Método 2

En un balón Schlenck se introducen 0.5g (1.25 mmol) del complejo de paladio **1b** y 0.64g de  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  junto con 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 6h en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo la disolución se lleva a sequedad y se redisuelve en acetona, filtrándose a través de celita. El filtrado obtenido se lleva a sequedad en el rotavapor, obteniéndose un aceite que se tritura con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL) hasta la aparición de un sólido que se filtra a vacío.

**4b:** Color: marrón. Rend.: 70%.

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})1571 \text{ cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz);  $\delta$  8.43 [d, 1H, H<sub>3</sub>,  $^3\text{J}(\text{H}_3\text{H}_4) = 4.2$  Hz]; 8.15 [t, 1H, H<sub>5</sub>,  $^3\text{J}(\text{H}_5\text{H}_4) = 7.95$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H}_5\text{H}_3) = 1.69$  Hz]; 7.79 [d, 1H, H<sub>6</sub>,  $^3\text{J}(\text{H}_6\text{H}_5) = 8.08$  Hz]; 7.67 [t, 1H, H<sub>4</sub>,  $^3\text{J}(\text{H}_4\text{H}_5) = 7.845$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H}_4\text{H}_6) = 1.21$  Hz]; 7.11 [t, 1H, H<sub>9</sub>,  $^3\text{J}(\text{H}_9\text{H}_{10}) = 7.56$  Hz,

$^4J(\text{H}_9\text{H}_{11}) = 1.41 \text{ Hz}$ ; 7.02 [d, 1H, H<sub>8</sub>,  $^3J(\text{H}_8\text{H}_9) = 7.63 \text{ Hz}$ ]; 6.77 [dt, 1H, H<sub>10</sub>,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ]; 6.67 [d, 1H, H<sub>11</sub>,  $^3J = 7.97 \text{ Hz}$ ]; 3.37 [s, 3H, Me<sub>b</sub>]; 2.57 [s, 3H, Me<sub>a</sub>].

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  RMN** (300 MHz, ACN,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  162.28, 160.33, 157.89 [s, C=N/C<sub>1</sub>/C<sub>7</sub>]; 150.07 [s, C<sub>3</sub>]; 141.52 [s, C<sub>5</sub>]; 137.04 [s, C<sub>12</sub>]; 134.25 [s, C<sub>11</sub>]; 128.3, 127.56, 125.66, 122.53 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>/C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>]; 113.7 [s, C<sub>8</sub>]; 46.92 [s, N-Me<sup>a</sup>]; 17.71 [s, Me<sup>b</sup>].

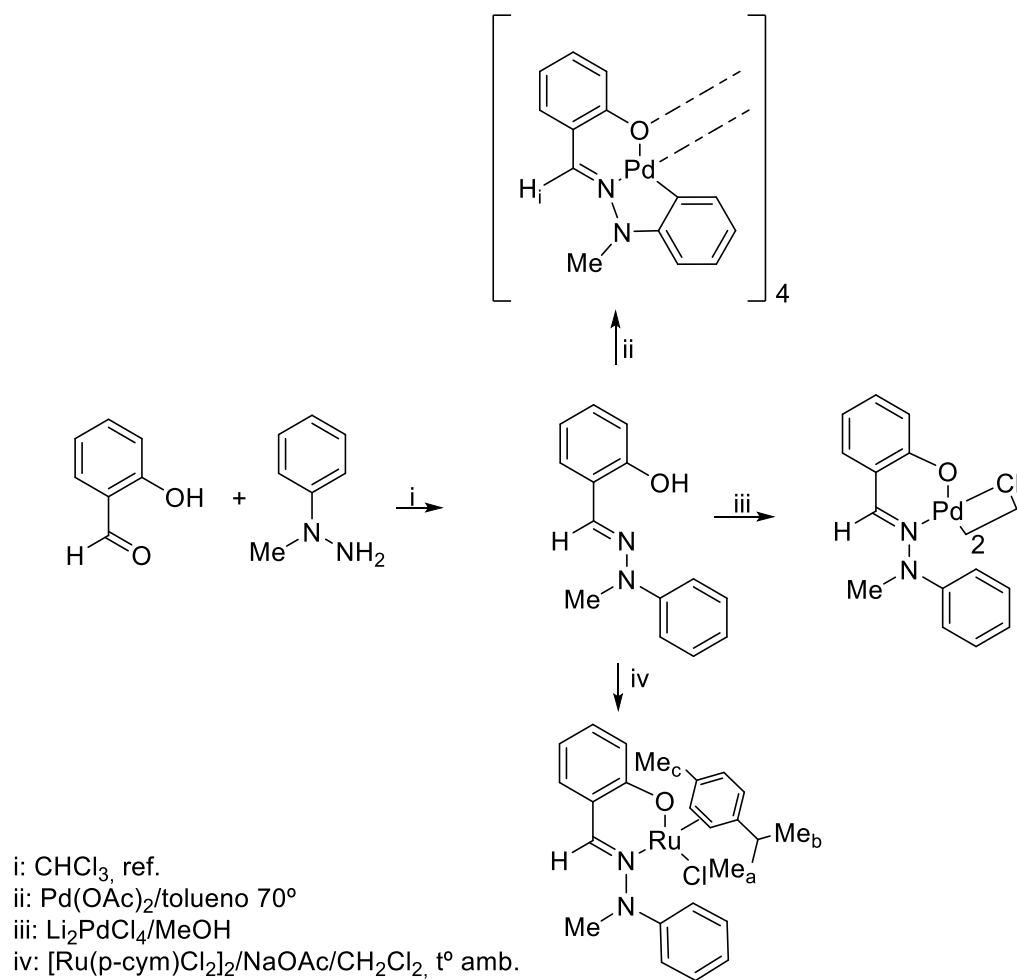
**Masas-FAB m/z:** 330.1 [(L-H)Pd]<sup>+</sup>.

**Conductividad molar específica:** 183  $\mu\text{s}/\text{cm}$  (CH<sub>3</sub>CN).

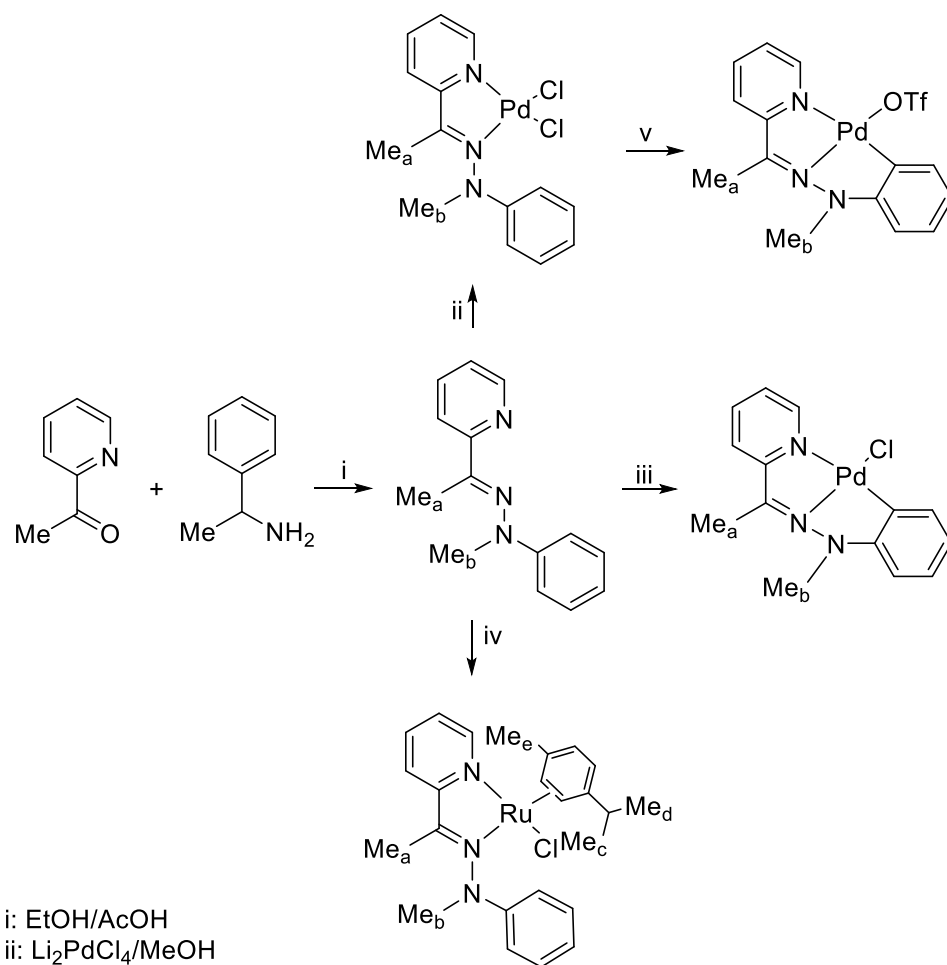


### 3.4. Esquemas de reacción

#### 3.4.1. Esquema de la síntesis del ligando a y sus derivados



### 3.4.2. Esquema de la síntesis del ligando b y sus derivados



i: EtOH/AcOH

ii: Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/MeOH

iii: Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> NaOAc/MeOH

iv: AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (2 eq.), [Ru(p-cym)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/ MeOH

v: AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (2 eq.) / Método 1: acetona; Método 2: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

# **DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**



## 4. Discusión de los resultados

### 4.1. Consideraciones generales

Para la elucidación estructural de los compuestos preparados en el presente trabajo fueron empleadas una serie de técnicas que a continuación se describen, así como la información más relevante que se obtiene con cada una de ellas.

#### Espectroscopía de masas (FAB)

La espectroscopía de masas resulta muy útil puesto que permite conocer tanto la composición, la estructura como las relaciones isotópicas de los átomos en los compuestos sintetizados. La técnica utilizada para obtener los espectros de masas de los compuestos aquí presentados es la denominada FAB<sup>+</sup>, que consiste en el bombardeo del compuesto a analizar por átomos rápidos, con posterior detección de iones positivos cargados. En algún caso particular se ha utilizado la técnica denominada electrospray (ESI), la cual es menos agresiva y permite analizar moléculas grandes y no volátiles directamente desde una fase líquida. El hecho de no bombardear las moléculas con ningún tipo de partículas hace que el mecanismo de ionización sea más suave por lo que las moléculas grandes no sufren tanto la fragmentación como en la técnica de FAB<sup>+</sup>.

La comparación de los resultados obtenidos para complejos de estructura similar permite establecer, en ocasiones, una secuencia de ruptura de los complejos. No obstante, esta fragmentación debe considerarse con cautela, ya que no siempre llegan a observarse todos los fragmentos de la secuencia debido a que las características estructurales y electrónicas de cada complejo la determinan en gran medida.

La determinación estructural se ha llevado a cabo mediante la observación de los iones moleculares [M]<sup>+</sup>, pseudomoleculares [MH]<sup>+</sup>, y otros fragmentos característicos. Cabe decir que este estudio se ve favorecido por la comparación de patrones isotópicos experimentales con los simulados o teóricos a partir de fórmulas

---

<sup>1</sup> N. Cech, C. Enke, "Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals". *Mass Spectrometry Reviews.*, **2001**, 20,362.

previamente descritas, corroborando así la composición propuesta para cada compuesto o fragmento<sup>2</sup>.

Tanto el paladio y el rutenio presentan patrones característicos lo que permite identificarlos con bastante facilidad. Los isótopos del paladio aparecen en un intervalo de m/z de 10 uma/e ya que presenta un gran número de isótopos siendo el más abundante el <sup>106</sup>Pd con un 27,3% de abundancia relativa. Para los compuestos de rutenio se sabe que el isótopo de mayor abundancia relativa es <sup>102</sup>Ru<sup>3</sup>.

### **Espectroscopía infrarroja**

La información más relevante que aporta esta técnica es el modo de coordinación del centro metálico con el grupo imínico.

- Estudio de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$

El estudio de la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , cuyo valor cae sobre 1680-1600  $\text{cm}^{-1}$ <sup>4</sup>, nos aporta información de cómo está coordinado el centro metálico al nitrógeno imínico.

La identificación de esta banda no es sencilla, puesto que puede encontrarse solapada con otras, como por ejemplo las bandas de vibración de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los anillos aromáticos y, además, su intensidad y su posición presentan notables variaciones debidas a los cambios que puedan producirse en el entorno del grupo imino. Por tanto, se sabe que, para iminas no conjugadas, **R-CH=N-R**, esta banda cae en el intervalo 1674-1664  $\text{cm}^{-1}$ , en las iminas monoconjugadas, **AR-CH=N-R**, la banda puede encontrarse entre 1656-1629  $\text{cm}^{-1}$  y por último encontramos la banda de vibración (C=N) correspondiente para la iminas diconjugadas tipo **AR-CH=N-AR** en la región entre 1637 y 1613  $\text{cm}^{-1}$ .

El centro metálico <sup>5 6</sup> puede unirse al grupo imino de distinta forma, lo que implica un desplazamiento en la banda tanto si este se une al metal a través del doble

---

<sup>2</sup> L.Tusek-Bozic, M. Curec, P. Tradi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 49.

<sup>3</sup> D.r.Lide(ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, **1998**, 79ª Ed

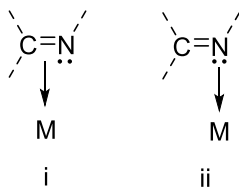
<sup>4</sup> (a) L.E.Clougherty, J.A.Sousa, G.M.Wyman, *J.Organomet.Chem.* **1957**, 22, 462.

(b) F.H.Suydam, *Anal.Chem.*,**1963**, 35, 193.

(c) J.Fabian,M.Legrand,P.Porier, *Bull.Soc.Chim.France.*, **1956**, 1499.

<sup>5</sup> H. Onue, M. Morinati, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 431.

enlace o si lo hace a través del par electrónico de no enlace del nitrógeno como se muestra a continuación:



Para el caso **i**, la donación de la carga transcurre a través del par de electrones de no enlace del átomo de nitrógeno, que se encuentra alojado en un orbital de no enlace, por lo que, no afecta a la constante de fuerza del enlace C=N. Sin embargo, es posible una retrodonación del metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ , generando una disminución tanto en el orden de enlace, como en la constante de fuerza y, por tanto, en la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

En el caso **ii**, la donación de carga se produce a través del orbital  $\pi(\text{C}=\text{N})$ , y como consecuencia, se debilita el enlace, provocando un desplazamiento de la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  hacia números de onda inferiores en el espectro de IR. Este efecto puede ser incrementado debido a la retrodonación del metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  mencionada en el caso anterior.

Ambas situaciones provocan el mismo efecto en las bandas de vibración de tensión del grupo imino,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , siendo un efecto más pronunciado en el caso **ii** (ca.  $150 \text{ cm}^{-1}$ ) que en el caso **i** (ca.  $15\text{-}35 \text{ cm}^{-1}$ ).

- Estudio de la banda  $\nu(\text{OH})$

El estudio de esta banda perteneciente al grupo fenol tampoco resulta sencillo<sup>7</sup> ya que suele estar mal definida y ser muy ancha. Esto se debe por un lado, a la presencia de enlaces de hidrógeno y, por otro a la presencia de agua tanto de los compuestos a analizar como del propio KBr, provocando un oscurecimiento en la zona del espectro donde se encontraría la banda. Esta aparece en la zona comprendida entre  $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ .

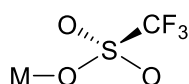
---

<sup>6</sup> H. Onue, M. Morinati, K.Nakagama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3480

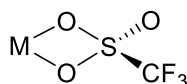
<sup>7</sup> E. Pretsche, J.Seibl, W. Simon y T.Clerc, "*Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden*", **1990**, 3<sup>ra</sup> Edn., Springer-Verlag, Verlin.

- Estudio de la banda del ligando triflato

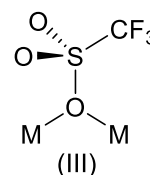
El ligado  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  puede unirse al metal de distintas formas que se pueden identificar por espectroscopía infrarroja. El ligando puede actuar como monodentado (I), bidentado quelato (II), bidentado puente por uno de los átomos de oxígeno (III); bidentado puente a través de dos átomos de oxígeno (IV); tridentado puente (V) o como contraión (VI).



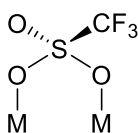
(I)



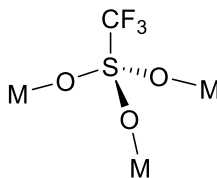
(II)



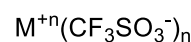
(III)



(IV)



(V)



(VI)

La asignación de la banda triflato no resulta sencilla puesto que numerosas veces los modos de vibración del  $\text{CF}_3$  se superponen con los del  $\text{SO}_3$ . No obstante, si el triflato se encuentra como contraión los valores de las bandas correspondientes a los modos  $\nu(\text{SO}_3)$  y  $\nu(\text{CF}_3)$  aparecerán en torno a  $1270$ ,  $1043 \text{ cm}^{-1}$  y  $1237, 1167 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que si el triflato se encuentra monocoordinado estas estarán comprendidas entre  $1300$ ,  $1200$ ,  $1043 \text{ cm}^{-1}$  y  $1237$ ,  $1167 \text{ cm}^{-1}$ <sup>8</sup>.

### Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$

La técnica de resonancia magnética nuclear de protón es una de las más útiles para la elucidación estructural de los compuestos sintetizados para este trabajo. Gracias a ésta se obtiene información estructural clave.

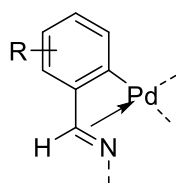
Así, se puede confirmar el modo de coordinación del centro metálico al grupo imino. En los espectros de los ligandos bases de Schiff la señal correspondiente al protón imínico aparece entre  $8.7$  y  $7.9 \text{ ppm}$ . La posición de esta señal, que aparece a

<sup>8</sup> Geoffrey A. LAwrance; *Chem. Rev*; **1986**, 86, 17

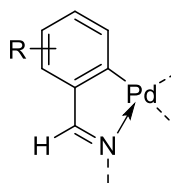


campo bajo, es debida a que el protón se encuentra dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico<sup>9</sup>.

Por el desplazamiento del protón imínico, con respecto al ligando libre, se confirma la unión del centro metálico al grupo C=N correspondiente al ligando **a**, ya que la señal del dicho protón se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición en el ligando libre<sup>10</sup>. Este desplazamiento es clave para determinar el modo de unión, puesto que si es a través del doble enlace este desplazamiento será del orden de 2 ppm mientras que si lo hace a través de par de no enlace de átomo de nitrógeno, el desplazamiento es menos pronunciado, del orden de 0.5-1.2 ppm.



ca. 2 ppm



ca. 0.5-1.2 ppm

De esta forma, se puede confirmar que la unión del átomo metálico transcurre a través del nitrógeno, puesto que en ningún caso el desplazamiento de la señal del protón imínico es mayor de 1.3 ppm, con respecto a la señal del ligando libre.

En el presente trabajo se han preparado tanto compuestos de coordinación como compuestos ciclometalados, y la espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H ha sido clave para distinguir la formación de uno u otro.

-Si el ligando se encuentra metalado, las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos sufren un desplazamiento con respecto al ligando libre. Esto se debe a que tanto el Pd(II), d<sup>8</sup>, y el Ru (II), d<sup>6</sup>, son ricos en electrones, de forma que existe cierto grado de la retrodonación  $\pi$  al anillo metalado, provocando el desplazamiento al campo alto de dichas señales.

-Por otro lado, la formación del enlace  $\sigma$ M-C en los compuestos ciclometalados conlleva la pérdida del hidrógeno metalado, de forma que variará el

<sup>9</sup> A. van Putten y J.W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**,27, 2007.

<sup>10</sup> Y.A.Ustynyul, V.A. Chetow y I.V. Barinov, *J.Organomet. Chem.*,29(**1971**) C53.

número y la multiplicidad de las señales correspondientes a los protones de dicho anillo metaldado.

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

Esta técnica resulta de gran utilidad a la hora de caracterizar especies organometálicas gracias a su relativa sencillez a la hora de asignar las señales, ya sea, por comparación con los espectros de las especies precursoras o por el apoyo del experimento DEPT-135, donde las señales de los carbonos cuaternarios desaparecen y las señales pertenecientes a los carbonos secundarios se invierten, mientras que, las señales de los carbonos tanto primarios como terciarios permanecen inalterables.

La ciclometalación del ligando hace que este sufra una variación de la densidad electrónica, produciéndose una modificación de la posición de las señales de este respecto al ligando libre. Dicha modificación será evidente en carbono metalado, en este caso nombrado como  $\text{C}_{12}$ , ya que sufre un desplazamiento hacia campo bajo. Este efecto también lo sufrirá el átomo que se encuentra en *orto* a este y el carbono imínico<sup>11 12</sup>. Como consecuencia de la ciclometalación el carbono metalado se convierte en cuaternario, por lo que su señal desaparece en el espectro de DEPT-135.

Por último, la espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  resulta de gran utilidad a la hora de determinar la coordinación al metal del segundo heteroátomo (oxígeno en el ligando **a** y nitrógeno en el ligando **b**), puesto que provoca el desplazamiento de la señal de los carbonos contiguos a éste por efecto inductivo.

### **Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X de monocristal es, sin duda, una de las técnicas más poderosa y útiles a la hora de determinar la estructura molecular de las especies químicas. Sin embargo, esta técnica posee dos limitaciones, una de ellas es que no siempre es posible obtener un monocristal adecuado para la difracción, y la otra sería que, al dar información sobre la estructura en estado sólido, esta no tiene por qué coincidir con la presente en disolución. Además, no permite detectar la posición de

---

<sup>11</sup> A. Albinati, *Organometallics*, 9 (1990) 379.

<sup>12</sup> P.J.Steel y G.B.Caygill, *J. Organomet Chem*, 85 (1975) 249

átomos ligeros, hidrógenos en particular, en las proximidades de los átomos más pesados.

Gracias a esta técnica se elucidó la estructura del compuesto **1a** que presenta una estructura tetramérica y del compuesto **3b**.

### **Conductividad molar específica**

Esta técnica permite determinar si un compuesto se comporta o no como electrolito, lo que viene a evidenciar si un determinado ión se encuentra formando parte de la esfera de coordinación del metal o si este se encuentra como contraión neutralizando la carga del complejo.

Para determinar la conductividad hay que centrarse en tres aspectos: carga y número de iones disueltos, así como la movilidad de estos en disolución, siendo este último aspecto el menos influyente, por lo que se podrá determinar la carga de los iones realizando medidas de conductividad a una disolución de concentración conocida con posterior comparación con valores tabulados para electrolitos en un disolvente apropiado. Para la realización de estas medidas de conductividad, se hicieron disoluciones  $10^{-3}\text{M}$  en el disolvente más adecuado para el compuesto a analizar. A continuación, se muestra una tabla con los intervalos de conductividad en  $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$  para los distintos tipos de electrolitos en acetonitrilo y en dimetilformamida:

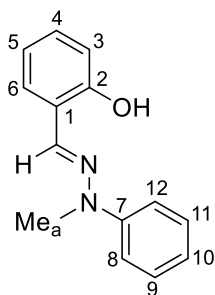
<b>Disolvente</b>	<b>electrolitos 1:1</b>	<b>electrolitos 1:2</b>
Acetonitrilo	120-160	220-330
Dimetilformamida	65-90	130-170

Esta técnica ha sido de gran utilidad a la hora de saber si estábamos ante una especie mononuclear o polinuclear como en el caso del compuesto **2a**.

## 4.2. Estudio de los ligandos a y b y sus compuestos derivados

### 4.2.1. Estudio del ligando a

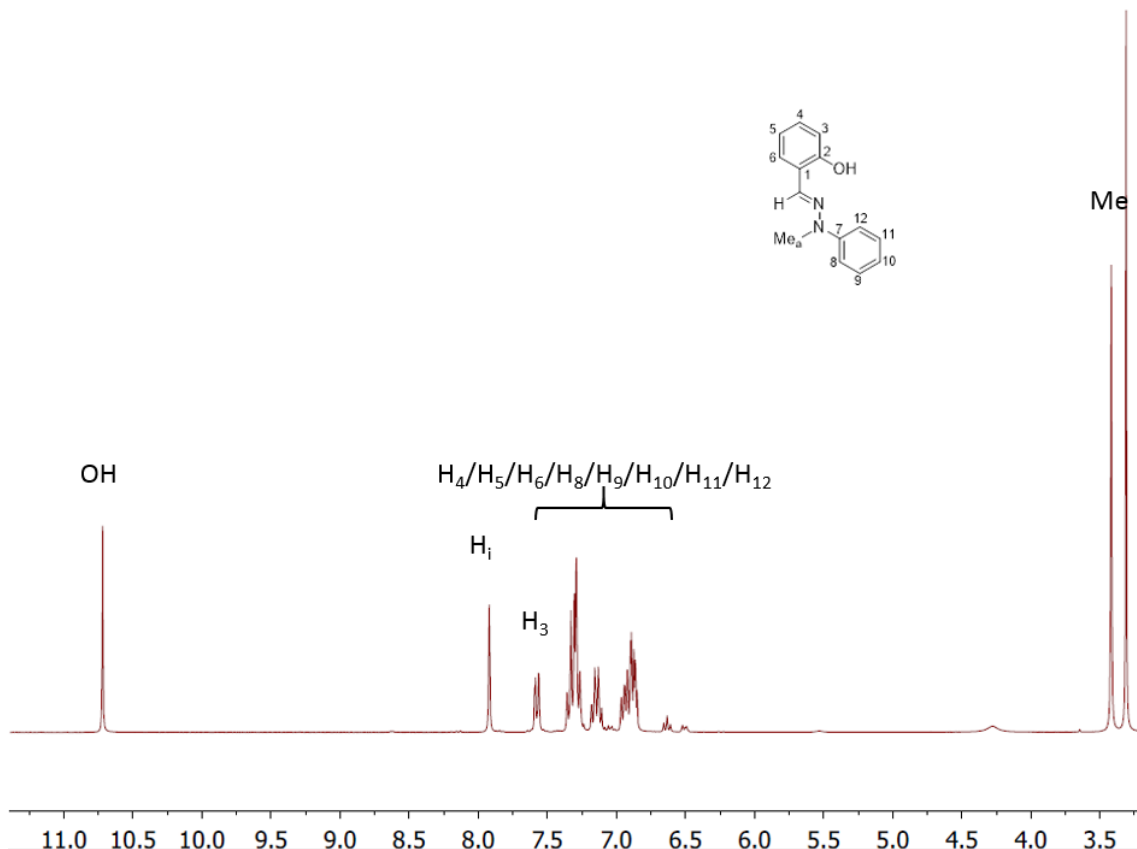
El ligando **a** surge de la condensación entre hidroxibencilaldehído y fenilmetilhidrazina en cloroformo, calentando a reflujo.



En el espectro de IR se observa la banda de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1598\text{ cm}^{-1}$ , y otra banda a  $3523\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{OH})$ .

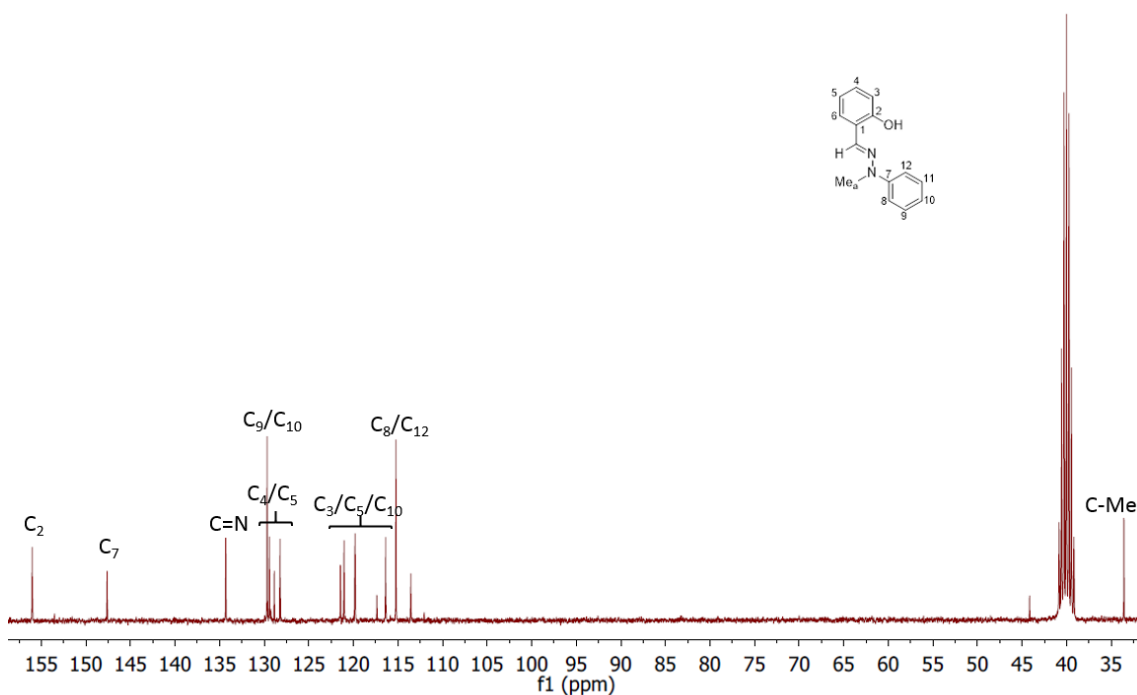
La espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN confirma la formación de dicho ligando, puesto que por un lado no se observa la señal de los protones correspondientes al grupo  $\text{NH}_2$  de la hidracina libre, y por otra parte la señal del protón imínico aparece a un desplazamiento de  $7.93\text{ ppm}$ , a campo bajo como consecuencia del desapantallamiento anisotrópico del enlace  $-\text{C}=\text{N}$ . Otra señal característica de este ligando es la del protón perteneciente al grupo fenol, que aparece a campo bajo a  $10.75\text{ ppm}$ .

El resto de las señales correspondientes al ligando no se han podido asignar de forma precisa, pero, en todo caso, la integración de las mismas coincide con el número de átomos de hidrógeno esperado.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **a** (dmsO).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  se observa que la señal correspondiente al carbono C=N aparece a campo bajo, *ca.* de 134.3 ppm, corroborando la formación de dicho enlace; las señales del carbono fenólico C<sub>2</sub> y de C<sub>12</sub> aparecen a 156.0 y 115.2 ppm, respectivamente. Este grupo de señales será clave a la hora de corroborar la formación de los compuestos derivados de dicho ligando, puesto que sufrirán modificaciones tanto en los desplazamientos como en su naturaleza.

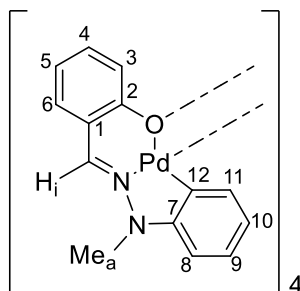


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del ligando **a** (dmsO).

#### 4.2.2. Estudio de los compuestos derivados del ligando **a**

-Compuesto ciclometalado **1a**

Para la obtención del compuesto ciclometalado **1a** se hace reaccionar el ligando **a** con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en tolueno a  $70^\circ\text{C}$ .

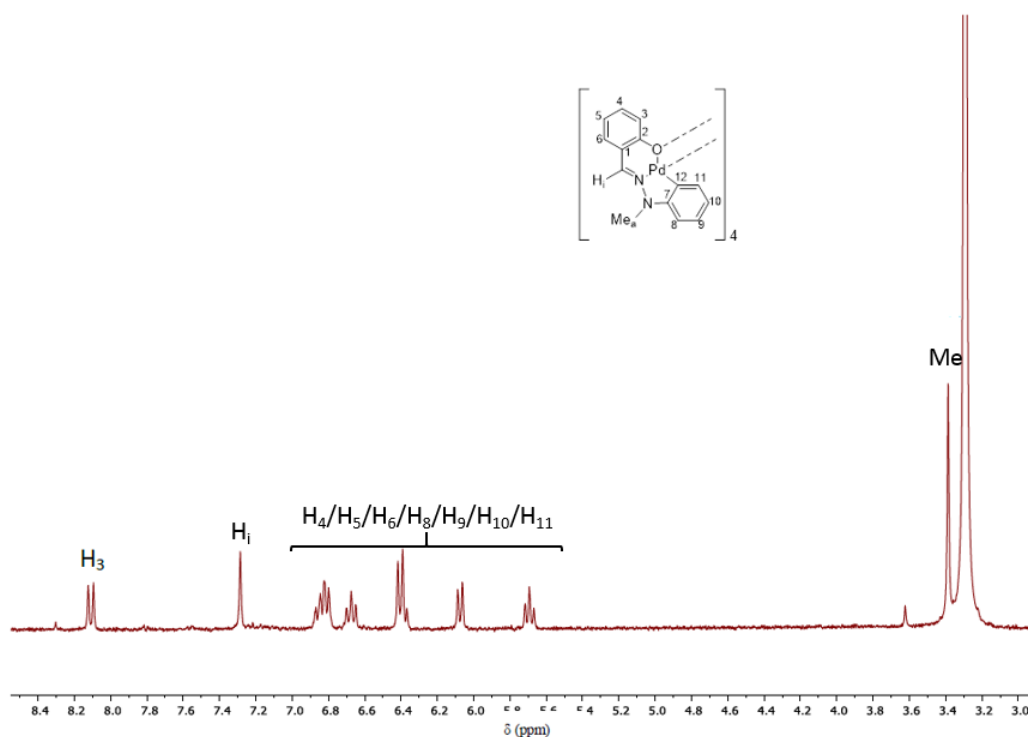


En el espectro de infrarrojo de este derivado se observa que desaparece la banda perteneciente al grupo fenólico; por otro lado, en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN no aparece la señal asignada al protón del grupo  $-\text{OH}$ , lo que muestra que dicho grupo

funcional se encuentra desprotonado, y nos indica que se ha llevado a cabo la coordinación del ligando al paladio a través del átomo de oxígeno.

Por otro lado, la banda a  $1592\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de tensión del grupo imino  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , se desplaza hacia números de onda inferiores con respecto a su posición en el ligando libre, lo que está de acuerdo con la coordinación al metal del grupo  $\text{C}=\text{N}$  a través del par electrónico del átomo de nitrógeno. Además, en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN la señal correspondiente al protón imínico aparece a un valor de 7.3 ppm, desplazada hacia campo alto con respecto al ligando libre, sufriendo un fuerte apantallamiento.

La integración de las señales restantes en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN evidencia la desaparición de un protón, hecho indicativo de que se ha llevado a cabo la metalación del anillo fenílico.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1a** (dmsO).

El modo de coordinación del ligando se corrobora mediante el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , puesto que se observa el desplazamiento de las señales a campo bajo, tanto del carbono imínico (140.3 ppm) como del carbono fenólico (163.3 ppm), con respecto a su posición en el espectro del ligando libre. Estos valores resultan

coherentes para la coordinación de ambos heteroátomos al paladio. Además, la ciclometalación del ligando también se confirma, puesto que el carbono C<sub>12</sub>, que aparece a 130.7 ppm, se convierte en un carbono cuaternario y sufre un desplazamiento hacia campo bajo como consecuencia de la formación del enlace C<sub>12</sub>-Pd.

Puesto que el ligando actúa como tridentado [C,N,O] y teniendo en cuenta la tendencia del paladio(II) a formar especies de geometría planocuadrada, falta una cuarta posición de coordinación por asignar. Se podría esperar que dicha posición estuviera ocupada por un ligando acetato, sin embargo, ni en el espectro infrarrojo del complejo aparece alguna de las bandas características de dicho grupo, ni en su espectro de <sup>1</sup>H-RMN ni de <sup>13</sup>C-RMN se observan las señales características del acetato. En base a antecedentes de este tipo de compuestos<sup>13 14 15</sup>, se espera que el oxígeno actúe como puente entre dos subunidades ciclometaladas (L-2H)Pd.

Efectivamente, en el espectro de masas FAB del compuesto se observa un clúster de picos centrado a 1322.0 uma, cuya la relación m/z coincide con la masa del ión molecular [(L-2H)Pd]<sub>4</sub><sup>+</sup>. Además, el patrón isotópico es el esperado para una especie tetranuclear.

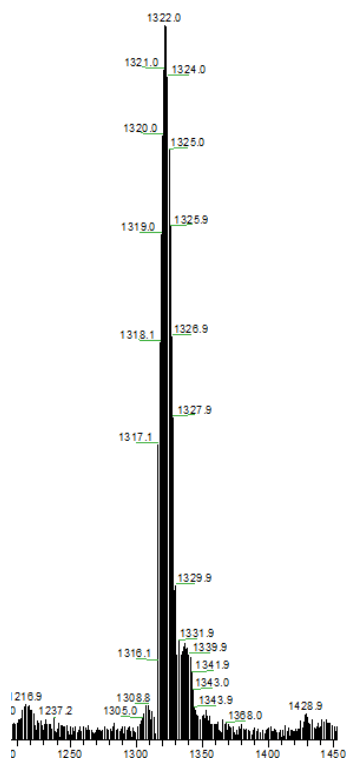
---

<sup>13</sup> A.Fernández, D. Vázquez-García, J.J. Fernández, M.López-Torres, A. Suárez, S.Castro-Juíz, J.M.Vila, *New Chem.*, **2002**, 26, 398.

<sup>14</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.

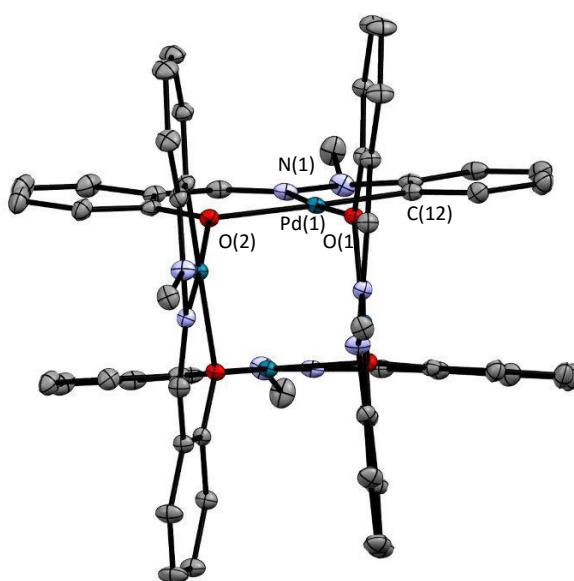
<sup>15</sup> (a) C.López, A. Caubet, S.Pérez, X.Soláns, M. Font-Bardía, *J.Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82. (b) C. Chen, Y. Liu, S.Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1806.





Espectro de masas para el compuesto **1a**.

Se ha obtenido un monocristal por difusión lenta en disolución de diclorometano, adecuado para su estudio mediante análisis por difracción de rayos X. La resolución del mismo confirma que el compuesto es una especie tetramérica donde el oxígeno actúa como puente entre los núcleos de paladio.



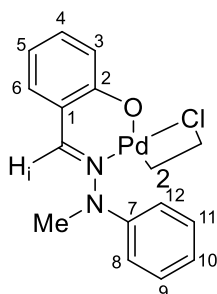
Estructura cristalina del compuesto **1a**.

En la estructura cada átomo de paladio se encuentra enlazado en una geometría plano cuadrada distorsionada a los átomos de carbono C1, nitrógeno imínico, al oxígeno fenólico, y al átomo de oxígeno puente de una unidad ciclometalada vecina. Como resultado, el núcleo de su estructura consiste en un anillo de ocho miembros que resulta de unir átomos de paladio y oxígeno alternados. Las distancias de enlace Pd-C, Pd-N y Pd-O caen dentro de los valores esperados observándose que Pd-O (*trans* al carbono) muestra una mayor influencia *trans* al átomo de carbono que el comparado con el átomo de nitrógeno<sup>16</sup>.

Se observa que las unidades ciclometaladas se encuentran enfrentadas dos a dos en una conformación casi paralela siendo la distancia entre unidades de 3.1 Å.

#### -Compuesto de coordinación **2a**.

El compuesto **2a** se obtiene mediante la preparación *in situ* de  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$  y posterior adición del ligando **a** bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente en metanol.



Al igual que en el caso del derivado **1a** la espectroscopia de IR y de  $^1\text{H}$ -RMN nos indican que se ha llevado a cabo la coordinación del ligando al metal a través del grupo imino y del oxígeno fenólico.

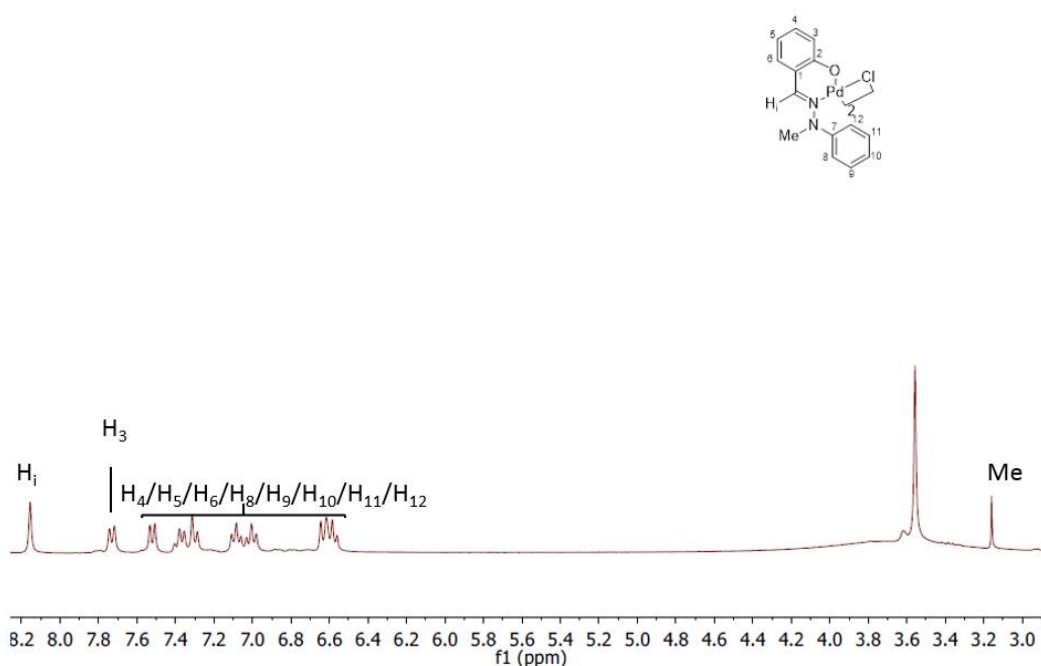
El espectro de IR permite confirmar la coordinación del nitrógeno del grupo imino al paladio, puesto que aparece la banda de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a un valor de  $1588\text{cm}^{-1}$ , valor que es coherente para la coordinación a través del par

<sup>16</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.

electrónico de no enlace del nitrógeno. En cuanto a la señal del grupo fenólico, esta no aparece en dicho espectro.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN podemos observar que la señal asignada al protón imínico sufre un ligero desplazamiento a campo bajo *ca.* 0.67 ppm con respecto al ligando libre, lo que supone la coordinación al metal del nitrógeno del grupo imino. Además, no se aprecia la señal característica del grupo -OH, lo que nos indica que se ha llevado a cabo la desprotonación del ligando y también coordina al paladio por el oxígeno fenólico.

Sin embargo en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de este derivado, aparece la señal perteneciente a  $\text{H}_{12}$ , indicando que no se ha llevado a cabo la ciclometalación del ligando.



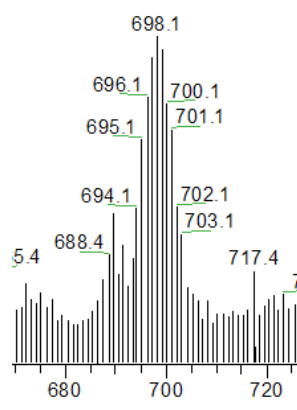
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2a** (dmsol).

La espectroscopia de  $^{13}\text{C}$ -RMN nos ayuda a confirmar los hechos anteriores: por una parte, en su espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN observamos que el carbono perteneciente al grupo imino sufre un desplazamiento a campo bajo *ca.* 3.33 ppm, mientras que el  $\text{C}_2$  unido al -OH fenólico sufre un desplazamiento a campo alto (149.43 ppm) en

comparación con el ligando libre, lo que confirma la coordinación del paladio a los heteroátomos del ligando. Además, en espectro DEPT, aparece la señal perteneciente al C<sub>12</sub>, lo que indica que no es cuaternario y, por tanto, que no se ha producido la metalación.

Confirmadas dos de las posiciones de coordinación del paladio, quedan otras dos por asignar. Teniendo en cuenta que hemos empleado como agente metalante tetracloro paladato de litio, y por analogía con otros derivados de bases de Schiff preparados con anterioridad por el mismo método<sup>17</sup>, cabría esperar que sean dos ligandos cloro los que ocupen esas posiciones vacantes, en una estructura dímica en la que los ligandos cloro actúan como puentes entre dos centros metálicos.

El espectro de masas muestra un cluster de picos centrado en m/z 698.1 cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para la especie dinuclear [(L-H)PdCl]<sub>2</sub><sup>+</sup>.



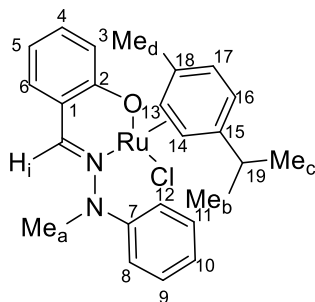
Espectro de masas para el compuesto **2a**.

Por último, la medida de conductividad  $\Lambda = 10.29 \mu\text{s}/\text{cm}$  corrobora que la especie es un no electrolito, lo que está de acuerdo con la formulación propuesta.

<sup>17</sup> Fernandez, Alberto; Vazquez-Garcia, Digna; Fernandez, Jesus J.; Lopez-Torres, Margarita; Suarez, Antonio; Vila, Jose M. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690,3669.

### -Compuesto organometálico **3a**

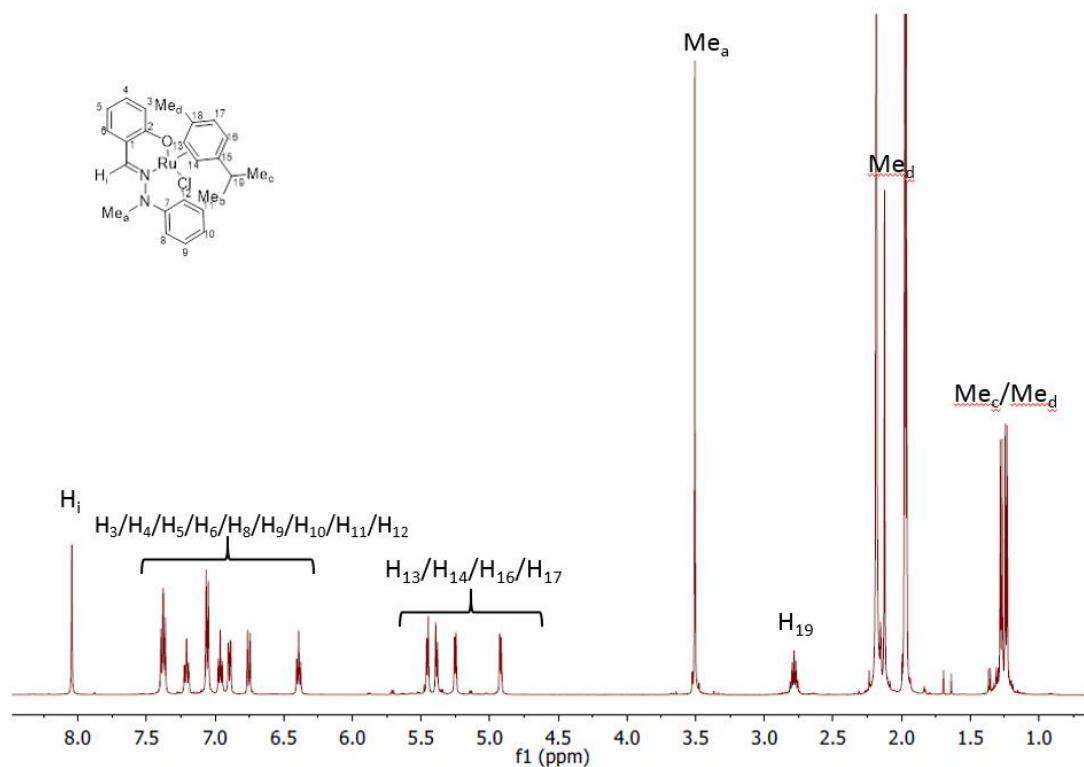
La obtención del compuesto **3a** se lleva a cabo mediante la reacción de  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$  con el ligando **a** en presencia de una base a temperatura ambiente.



En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3a** se observa que el protón imínico sufre un desplazamiento a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre de *ca.* 0.04 ppm y, por otro lado, no se aprecia la señal del protón fenólico del ligando, hechos indicativos de que el ligando se ha coordinado por ambos heteroátomos al rutenio. Esto se ve corroborado analizando el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , en donde vemos como la señal correspondiente al carbono del grupo  $\text{C}=\text{N}$  se desplaza a campo bajo a 169.9 ppm, mientras que la señal del  $\text{C}_2$  del grupo fenol se desplaza a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre.

Por otro lado, en espectro de RMN de  $^1\text{H}$  podemos ver que aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos del ligando *p*-cimeno  $\text{H}_{13}/\text{H}_{14}/\text{H}_{15}/\text{H}_{16}$  que se asignan a 5.42, 5.36, 5.67, 4.89 ppm, lo que confirma la presencia de dicho grupo. También se observa que los grupos  $\text{Me}_c$  y  $\text{Me}_b$  de este coligando dejan de ser equivalentes, apareciendo a 1.24 y 1.20 ppm. Este desdoblamiento de las señales del ligando paracimeno se puede explicar en base a que tras la coordinación del ligando hidrazona al rutenio, se pierde el plano de simetría que, en el compuesto de partida  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ , cortaba perpendicularmente al *p*-cimeno. El resto de las señales que aparecen en el espectro de  $^1\text{H}$ , aunque no se han asignado, integran por el total de protones que corresponden al ligando hidrazona sin metalar, lo que se puede corroborar con la asignación de la señal del  $\text{C}_{12}$  que aparece en el DEPT a un

desplazamiento de 133.3 ppm, indicando que dicho carbono no es un carbono cuaternario, de modo que no se ha establecido un enlace con el átomo de Ru a través del mismo.

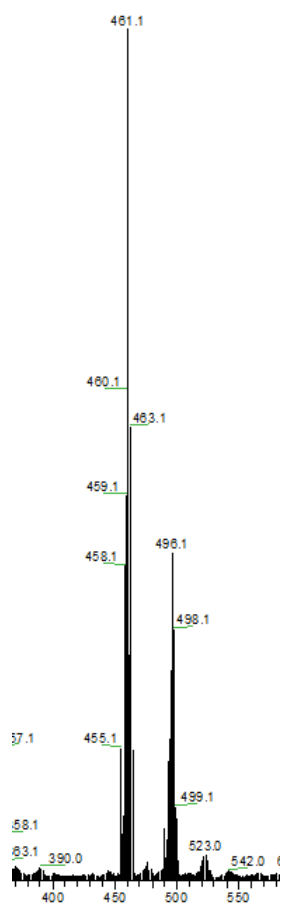


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3a** (AcCN).

La presencia del ligando paracimeno queda confirmada por la asignación de las señales del mismo en el RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , en donde se observan a 89.9; 85.9; 82.2 y 78.3 ppm las señales de los carbonos C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>17</sub>. Las señales de los grupos metilo Me<sub>b</sub> y Me<sub>c</sub> aparecen 22.2 ppm y a 20.7 ppm, mientras que el metilo Me<sub>d</sub> aparece a 17.2 ppm.

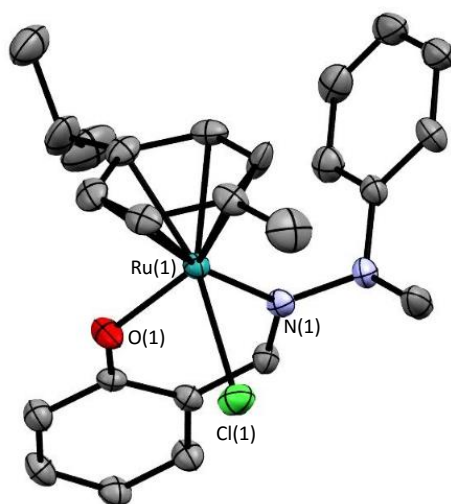
Queda por lo tanto una cuarta posición de coordinación por asignar en el entorno del rutenio, y que probablemente sea el ligando cloro procedente de la sal metálica de partida.

En el espectro de masas observamos un clúster de picos centrado a 461.1 una cuyo patrón isotópico coincide con el esperado para el ión  $[(\text{L-H})\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})\text{Cl}]^+$ , corroborando la formulación propuesta.



Espectro de masas para el compuesto **3a**.

Se han obtenido monocristales adecuados del complejo **3a** el cual se obtuvo mediante la evaporación de una disolución del compuesto en acetonitrilo, lo que ha permitido determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal.



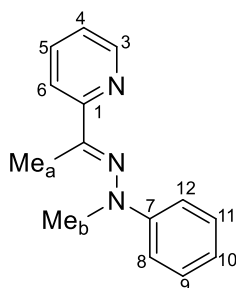
Estructura cristalina del compuesto **3a**

En la estructura del complejo podemos observar cómo el átomo de rutenio se encuentra coordinado al anillo de *p*-cimeno, que actúa como hexahapto ligando, encontrándose las distancias de enlace en el entorno de los 2.2 Å, como es habitual en este tipo de compuestos. El átomo de rutenio también está coordinado al ligando hidrazona a través del nitrógeno del grupo imino y del oxígeno fenolato, que se encuentra desprotonado. La última posición de coordinación la ocupa un ligando cloro terminal. Globalmente, la geometría entorno al átomo de rutenio puede describirse como tetraédrica, si asumimos que el ligando areno ocupa una única posición de coordinación. Distancias y ángulos de enlace están dentro de los valores normales para este tipo de compuestos<sup>18</sup>.

#### 4.3.1 Estudio del ligando **b**

-Ligando **b**

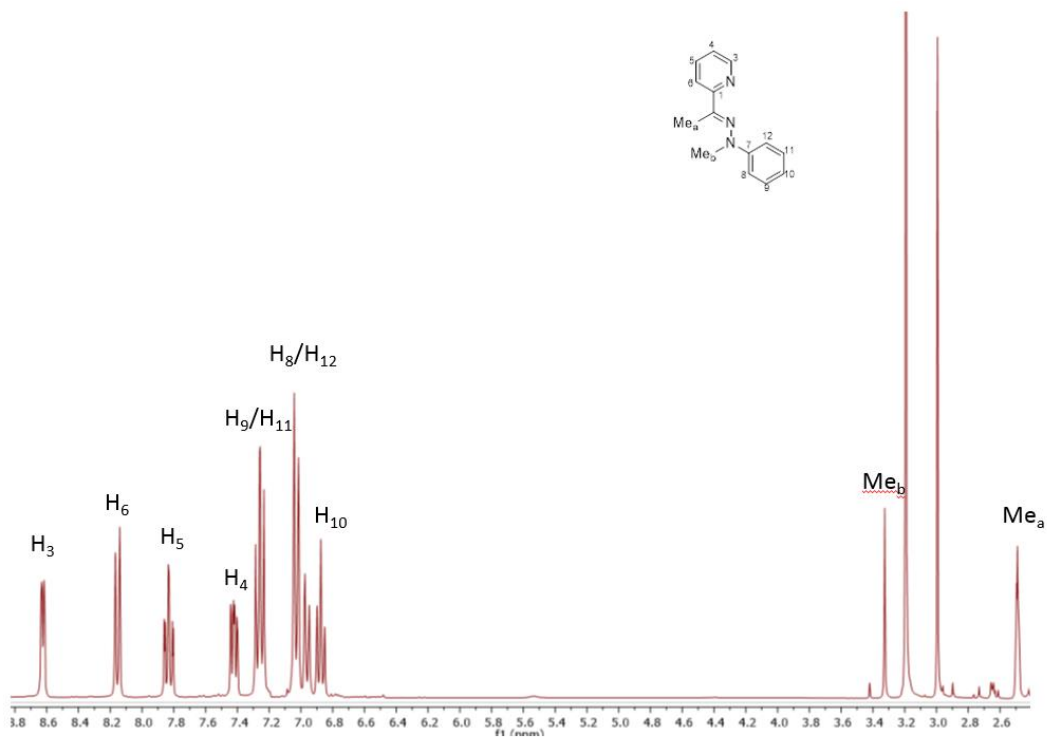
El ligando **b** surge de la condensación entre 2-acetilpitidina y fenilmetilhidracina en EtOH con cantidad catalítica de ácido acético, a temperatura ambiente.



En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H no se aprecian las señales de los protones correspondientes al grupo NH<sub>2</sub> de la hidracina libre. Por otro lado se pueden asignar el resto de las señales del ligando, destacando la señal de H<sub>3</sub>, que aparece muy desapantallada a 8.63 ppm. En la zona alifática se observan dos singletes a 3.20 ppm y 2.41 ppm que se asignan a los metilos Me<sub>b</sub> y Me<sub>a</sub> respectivamente.

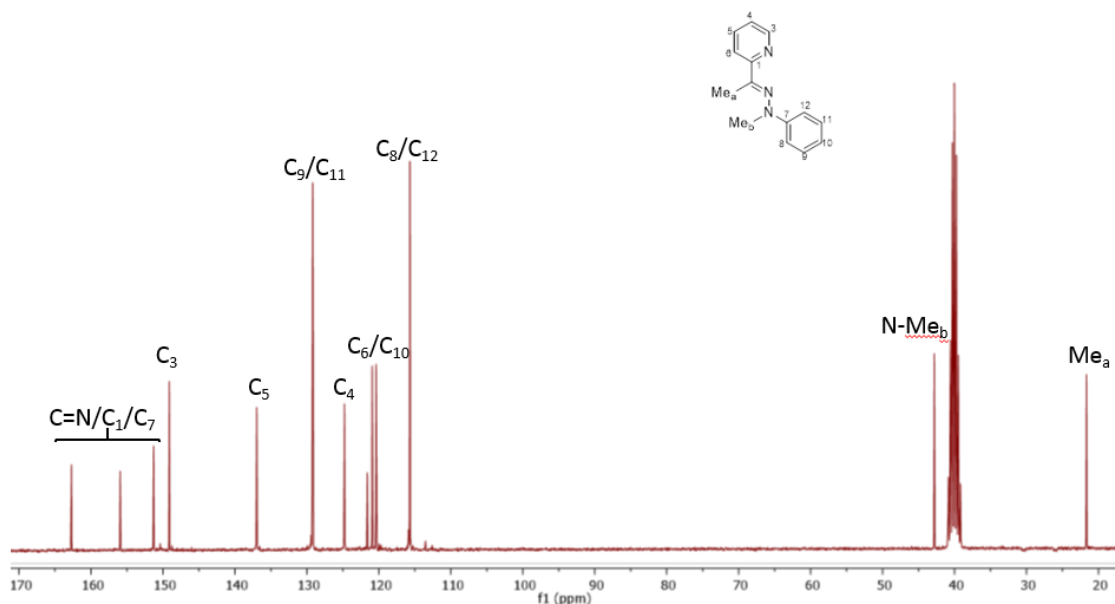
<sup>18</sup>W. Nkoana, D. Nyoni, P. Chellan, T. Stringer, D. Taylor, P. J. Smith, A. T. Hutton, G. S. Smith, *J Organomet. Chem*, **2014**, 752, 67





Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando **b** (dmsol).

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} se observa la señal del carbono imínico a 162ppm, cuyo desplazamiento es coherente con la formación del ligando **b**.

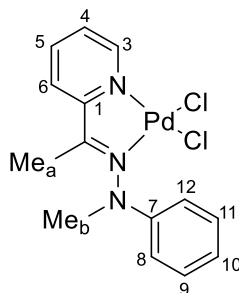


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del ligando **b** (dmsol).

### 4.3.2 Estudio de los compuestos derivados del ligando **b**

#### -Compuesto de coordinación **1b**

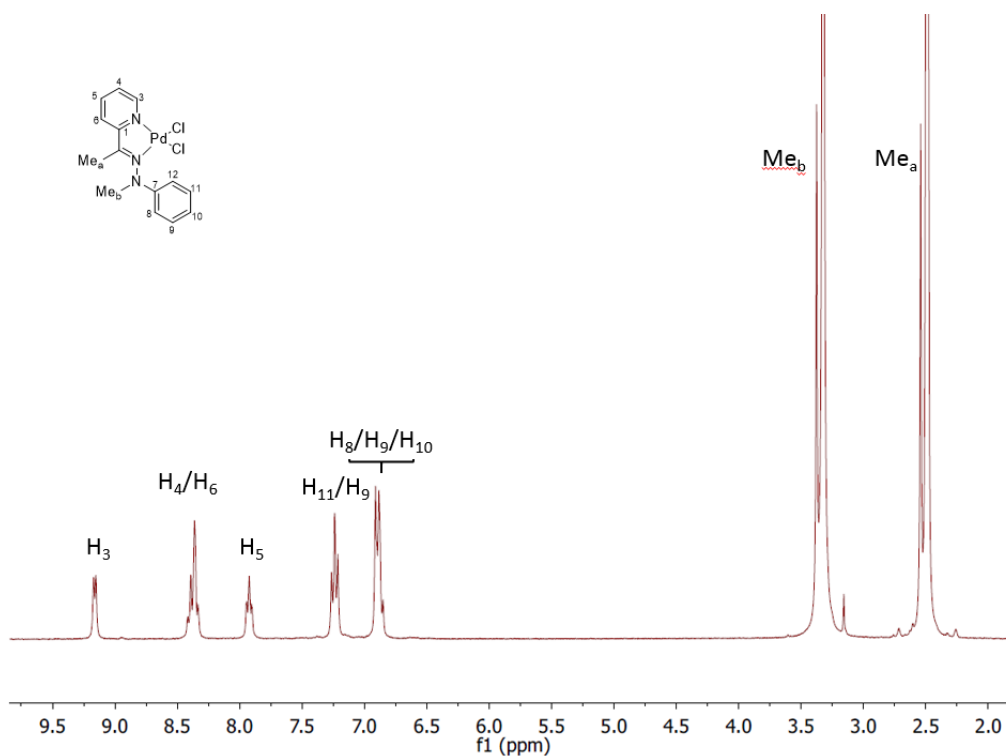
El compuesto de coordinación **1b** se obtiene por reacción del ligando **b** con  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$  en MeOH a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte.



Tal y como se ha comentado, la reacción de ciclometalación suele comenzar con la coordinación del ligando a través del o de los heteroátomos al átomo del metal. Posteriormente, tiene lugar la metalación intramolecular y eliminación de hidrógeno liberado por combinación con un grupo saliente adecuado que, por lo general suele ser un ligando cloruro del agente metalante empleado. Por lo tanto, la eliminación de cloruro de hidrógeno desplaza el equilibrio hacia la obtención del compuesto ciclometalado, siendo esta la razón por la cual, en muchos casos, para que tenga lugar la metalación es preciso la presencia de una base que neutralice el ácido formado. Como veremos más adelante, la adición de acetato sódico al medio de reacción cumple esta labor y lleva a la obtención de la especie metalada mientras que su ausencia, como en el presente caso, detiene la reacción tras la formación del compuesto de coordinación.

En el espectro infrarrojo se observa que la banda de vibración de tensión perteneciente al enlace C=N cuyo valor es  $1597\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a números de onda más bajo al que aparece en el espectro del ligando libre, corroborando así la coordinación al metal a través del par de no enlace del átomo de nitrógeno.

Por otra banda, en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN se observa como la señal de protón  $\text{H}_3$ , adyacente al nitrógeno de la piridina, sufre un desplazamiento a campo alto, con respecto al ligando libre. Este desplazamiento es indicativo de que el átomo de paladio se encuentra coordinado al nitrógeno de la piridina.



Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **1b** (dmsd).

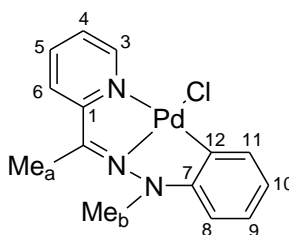
Con respecto al resto de las señales aromáticas, la integración de las mismas corresponde a nueve protones, lo que muestra que no se ha llevado a cabo la metalación del ligando. La ausencia de metalación queda confirmada con el espectro de DEPT, donde el  $\text{C}_{12}$  no aparece como cuaternario.

Quedan entonces dos posiciones de coordinación por asignar, y de nuevo, por analogía con otras especies sintetizadas empleando el tetracloro paladato de litio como agente metalante, es de esperar que haya dos cloros ocupando las restantes posiciones de coordinación del paladio. La aparición de un clúster de picos centrados a una relación  $m/z$  de 367 una coincide con el fragmento  $[(\text{L}-\text{H})\text{PdCl}]^+$  que resulta de la pérdida de un ligando cloro. La medida de conductividad molar específica en

disolución del complejo, demuestra que se trata de una especie neutra, lo que en conjunto hace pensar que la estructura de **1b** es la propuesta inicialmente.

#### -Compuesto ciclometalado **2b** y **4b**

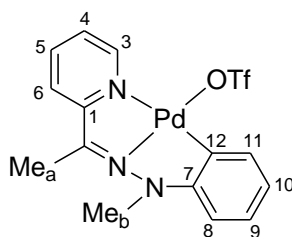
El compuesto ciclometalado **2b** se prepara por reacción del ligando **b** y  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ , en presencia de NaOAc, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte.



**2b**

Estas condiciones son similares a las utilizadas para la preparación del compuesto de coordinación **1b**, pero, en este caso se ha llevado a cabo la adición de acetato sódico que actúa como base y neutraliza el ácido generado en el medio de reacción, desplazando el equilibrio hacia la formación del compuesto ciclometalado *vide supra*.

El compuesto **4b** se obtiene a partir del complejo de partida **1b** mediante la abstracción de los cloruros por reacción con  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ . En este caso, parece que la clave para que tenga lugar la metalación intramolecular a partir del compuesto **1b** está en la generación de vacantes de coordinación en el átomo de paladio por precipitación de cloruro de plata.

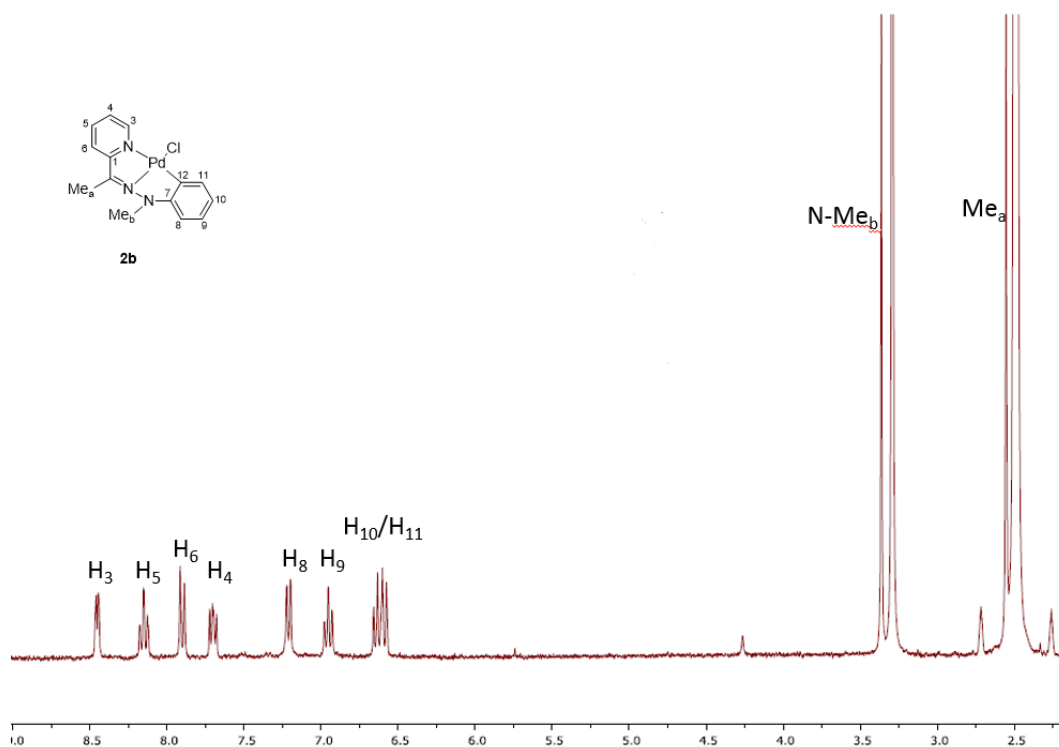


**4b**

En el espectro IR se asignan las bandas a  $1593.7\text{ cm}^{-1}$  y  $1571\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de los compuestos **2b** y **4b**, respectivamente. Estas bandas han sufrido un desplazamiento a números de onda bajos, con respecto a su posición en el espectro del ligando libre, por lo que se confirma la coordinación del nitrógeno imínico al centro metálico.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos derivados se observa como la señal del protón  $\text{H}_3$  se desplaza hacia campo bajo con respecto al ligando libre, lo cual es un indicativo de que el nitrógeno contiguo se coordina al metal.

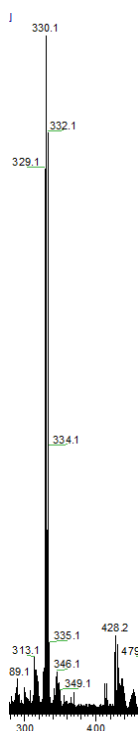
Por otra parte, y de nuevo en ambos casos, no aparece la señal asignada al hidrógeno  $\text{H}_{12}$ , lo que indica claramente la metalación en dicha posición. Esto se confirma con el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}/\text{DEPT}$  donde la señal del  $\text{C}_{12}$  para el compuesto **2b** se corresponde con la de un carbono cuaternario que resuena a  $138.2\text{ ppm}$  y  $134.25\text{ ppm}$  el derivado **4b**, desplazada a campo alto con respecto al ligando libre.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **2a** ( $\text{dmsol}$ ).

Por tanto, en base a lo anterior podemos deducir que el ligando actúa como tridentado [C,N,N].

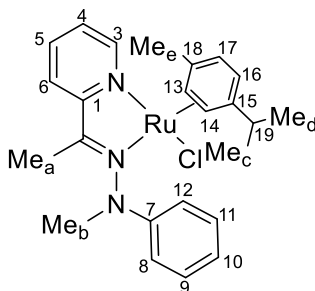
En cuanto a la cuarta posición de coordinación del paladio, en el espectro de masas FAB del derivado **2b** observamos un clúster de picos centrado 367.1 una perteneciente al ión molecular [(L-H)PdCl]<sup>+</sup>, lo que confirma que dicha posición de coordinación está ocupada por un ligando cloro. Sin embargo, para el compuesto **4b** no podemos corroborar que esa cuarta posición de coordinación esté ocupada por un ligando cloro, puesto que el pico que aparece centrado a una relación m/z de 330.1 una corresponde al ión molecular [(L-H)Pd]<sup>+</sup>. Podríamos pensar que en la esfera de coordinación del paladio, en lugar de un ligando cloro, se encuentre un ligando triflato. Cabe comentar que el enlace metal-triflato es mucho más lábil que el enlace metal-cloruro. Dicha suposición puede ver confirmada por el espectro de IR, en donde aparecen bandas asignada al ligando triflato actuando como monocoordinado a 1308,06; 1225.61 y 1015.73 cm<sup>-1</sup> para  $\nu(\text{SO}_3)$  y a 1225, 61 y 1143.46 cm<sup>-1</sup> para  $\nu(\text{CF}_3)$ .



Espectro de masas del compuesto **4a**.

### -Compuesto organometálico **3b**

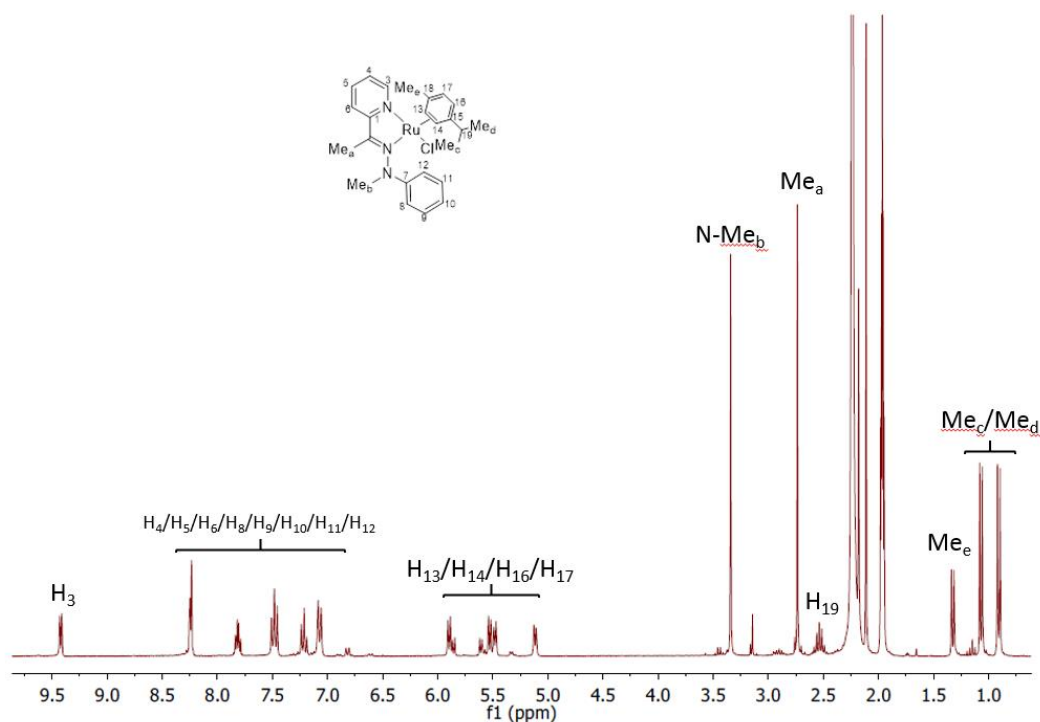
La reacción de  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$  con  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  y posterior adición del] ligando **b** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco bajo atmósfera inerte conduce a la formación del compuesto **3b**.



En el espectro de IR se observa la banda de tensión de vibración correspondiente al grupo imino  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1595.59\text{ cm}^{-1}$ , desplazada a frecuencias más bajas con respecto al ligando libre, lo que confirma la coordinación al rutenio a través del par de no enlace del nitrógeno imínico. Este hecho se confirma por el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , donde se observan desplazamientos del carbono del  $\text{C}=\text{N}$  y del carbono  $\text{C}_3$  adyacente al nitrógeno de la piridina. Sin embargo, estos no se pueden asignar de manera inequívoca.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se puede ver que la posición de la señal del protón  $\text{H}_3$  (a  $9.42\text{ ppm}$ ) sufre un desplazamiento a campo bajo con respecto al ligando **b**. Este resultado es coherente con la coordinación al metal del nitrógeno de anillo de piridina.

Por otra parte, la integración de las señales correspondientes a los protones aromáticos del ligando indican que no se ha perdido el protón  $\text{H}_{12}$ , lo que es indicativo de que no se ha llevado a cabo la metalación del ligando en dicha posición. Este hecho queda confirmado espectro de  $^{13}\text{C}$ -DEPT, donde la señal del  $\text{C}_{12}$ , no se desplaza con respecto al ligando libre, lo que confirma la no metalación del ligando.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3a** (dmsO).

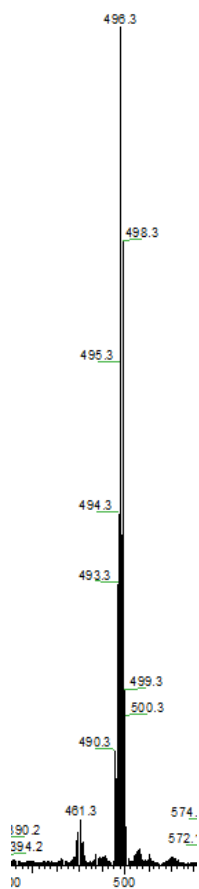
Adicionalmente, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una serie de señales que corresponden al ligando *p*-cimeno cuya integración relativa concuerda con el producto. Las señales de  $\text{H}_{13}/\text{H}_{14}/\text{H}_{16}/\text{H}_{17}$  se asignan a 5.9, 5.53, 5.48 y 4.94 ppm, y la resonancia de los metilos  $\text{Me}_c$  y  $\text{Me}_d$  aparece a 1.07 y 0.91 ppm, respectivamente. La posición y el patrón de dichas señales es similar a la que aparecía en el espectro del complejo **3a** por lo que es de esperar que su estructura sea similar.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  también se observan las señales de los carbonos del ligando *p*-cimeno. Las señales de los carbonos  $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  y  $\text{C}_{17}$  aparecen a 89.9, 85.9, 82.2 y 78.3 ppm respectivamente, mientras que los metilos  $\text{Me}_c$  y  $\text{Me}_d$  a 25.98 y 23.26 ppm, y el metilo  $\text{Me}_e$  a 21.26 ppm.

Tras conocer tres de las posiciones de coordinación del rutenio, falta por asignar una cuarta. Teniendo en cuenta el agente metalante,  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ , y la información arrojada por espectroscopía de masas, que muestra un clúster de picos centrado 496.1 uma, y cuyo patrón isotópico coincide con el esperado para el ión molecular  $[(\text{L-H})\text{RuCl}(p\text{-cym})]^+$ , se puede deducir que la cuarta posición de coordinación está ocupada por el



ligando cloruro. Con todo ello, el compuesto cumple la regla de los 18 electrones, que es aplicable a un gran número de compuestos organometálicos.



Espectro de masas del compuesto **3b**.

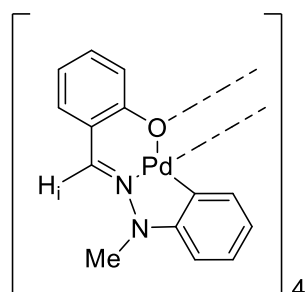


# CONCLUSIONES

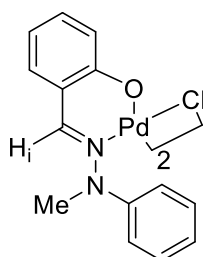


## 5. Conclusiones

- El ligando hidrazona **a** reaccionan con acetato de paladio en tolueno para dar lugar al compuesto ciclotmetalado **1a** con estructura tetranuclear, en el que el ligando actúa como tridentado [C,N,O] uniéndose al paladio a través del carbono C<sub>12</sub> del anillo fenílico, del nitrógeno imínico y del oxígeno del grupo fenol. La cuarta posición de coordinación del paladio está ocupada por el oxígeno fenolato de otra unidad ciclotmetalada, que se encuentra actuando como bidentado puente en una estructura tetramérica que contiene un anillo Pd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, y en la que los ligandos se encuentran enfrentados dos a dos.

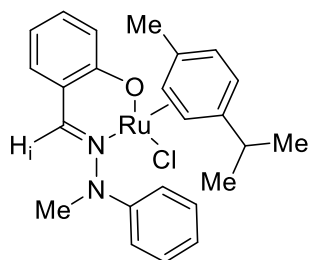


- La reacción del ligando hidrazona **a** con tetracloropaladato de litio en metanol conduce a la obtención del compuesto de coordinación **2a** dímico con ligandos cloro puente, en el que el ligando hidrazona actúa como bidentado [N,O] enlazándose al metal a través del nitrógeno imínico y del oxígeno fenólico desprotonado.

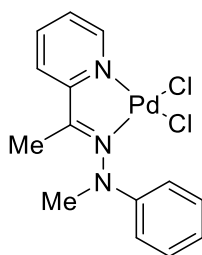


- Cuando el ligando hidrazona **a** se hace reaccionar con [Ru(p-cym)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> se obtiene el compuesto de coordinación **3a**, en el cual el ligando actúa como bidentado [N,O], estando las otras dos posiciones de coordinación del rutenio ocupadas por un ligando paracimeno hexahapto y un ligando cloro. El complejo presenta geometría

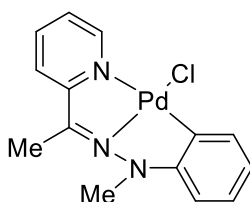
pseudotetrédrica si se considera que el ligando paracimeno ocupa una única posición de coordinación.



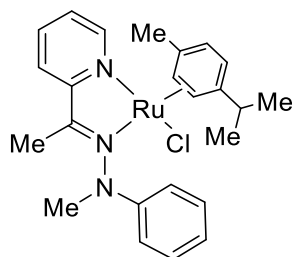
- El ligando hidrazona **b** reacciona con tetracloropaladato de litio en metanol dando lugar al complejo de coordinación con dos ligandos cloro terminales **1b**, en el que el ligando hidrazona actúa como bidentado [N,N] a través del nitrógeno imínico y un nitrógeno del anillo piridínico.



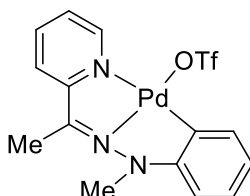
- En el caso del ligando hidrazona **b**, si empleamos las mismas condiciones de reacción que en el proceso de obtención del compuesto de coordinación **1b**, pero con presencia de base, se obtiene el compuesto ciclometalado **2b** en donde el ligando actúa como tridentado [C,N,N], enlazándose al metal a través del carbono C<sub>12</sub>, del nitrógeno imínico y del nitrógeno piridínico, estando la cuarta posición de coordinación del paladio ocupada por un ligando cloro terminal.



- La reacción del ligando hidrazona **b** con  $[\text{Ru}(\text{p-cym})\text{Cl}_2]_2$  conduce a la obtención del compuesto de coordinación **3b**, en el cual el ligando actúa como bidentado [N,N], enlazándose al rutenio a través del nitrógeno imínico y del nitrógeno piridínico, ocupando las restantes posiciones de coordinación un ligando paracimeno hexahapto y un ligando cloro.

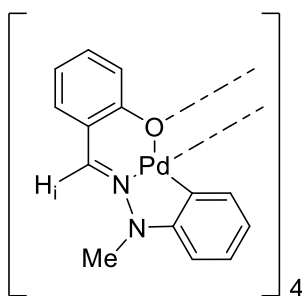


- La reacción del complejo **1b** con trifluorometanosulfonato de plata da lugar a la formación del complejo ciclometalado **4b**, en el que el ligando pasa a actuar como tridentado [C,N,N], y un ligando triflato ocupa la cuarta posición de coordinación del metal.

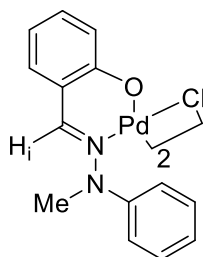


## Conclusions

- The hydrazone ligand **a** reacts with palladium acetate in toluene to give the cyclometalated compound **1a** which shows a tetranuclear structure. The ligand acts as tridentate [C, N, O] and is bonded to the palladium atom through the C<sub>12</sub> carbon atom from the phenyl ring. Additionally, the ligand coordinates to the metal through the nitrogen and oxygen atoms from the imine and phenol groups, respectively. The fourth coordination position of the palladium atom is occupied by a deprotonated phenol oxygen from other cyclometalated ligand within the tetramer. Therefore, the phenolate oxygen atoms are acting as bridging ligands in the tetrameric structure, containing a Pd<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ring. Within the tetrameric structure the ligands are arranged in pairs, having an almost parallel disposition.



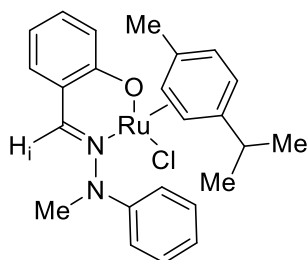
- The reaction of the hydrazone ligand with lithium tetrachloropalladate in methanol gives the dimeric coordination compound **2a** with chloride bridging ligands. In this complex the hydrazone ligand acts as bidentate [N,O], bonding to metal through the imine nitrogen and the phenolate oxygen.



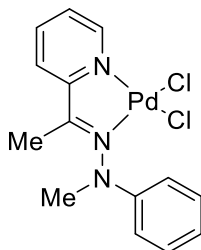
- When the hydrazone ligand **a** reacts with [Ru(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> the coordination compound **3a** is obtained, in which the ligand acts as bidentate [N,O], being the other coordination positions of ruthenium occupied by a η<sup>6</sup>-*p*-cymene ligand and a



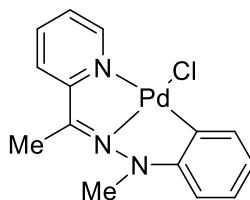
chloride ligand. The structure about the ruthenium atom may be regarded as pseudo-tetrahedral, if a single coordination position is assigned to the *p*-cymene ligand.



- The hydrazone ligand **b** reacts with lithium tetrachloropalladate in methanol to give a coordination compound, **1b**, with two chloride terminal ligands, in which the hydrazone ligand acts as bidentate [N,N] through the imine and the pyridine nitrogens.

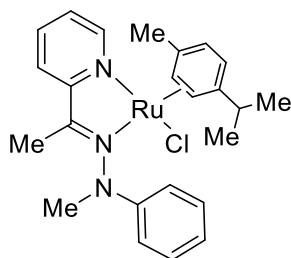


- Under the same reaction conditions to those used to synthesize **1b** but adding a base, the cyclometalated complex **2b** was obtained. In this complex the ligand is acting as tridentate [C,N,N], bonding to metal through C<sub>12</sub>, the imine and the pyridine nitrogen atoms. The fourth coordination position about palladium is occupied by a terminal chloride ligand.

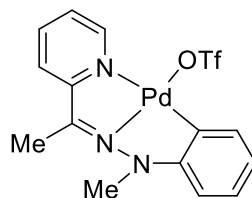


- The hydrazone ligand **b** reacts with [Ru(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> to give the coordination compound **3b**, in which the ligand acts as bidentate [N,N]. The hydrazone is bonded to the ruthenium atom through the imine and pyridine nitrogens. The

remaining coordination positions are occupied by a  $\eta^6$ -*p*-cymene ligand and a chloride ligand.



- The reaction of **1b** and silver trifluoromethanesulfonate gave the cyclometalated compound **4b** in which the ligand acts now as tridentate [C,N,N], and a triflate ligand occupies the fourth coordination position about the palladium metal atom.



# TABLAS



**Tabla 1.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **1a**.

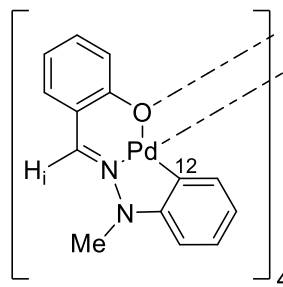
	<b>1a</b>
Fórmula empírica	C <sub>58</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub>
Peso fórmula	1492.47
Temperatura/ K	100(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 21.705(5) Å b = 19.314(5) Å c = 14.646(5) Å α = 90.000(5)°. β = 115.405(5)°. γ = 90.000(5)°.
Volumen/ Å <sup>3</sup>	5546(3)
Z	4
Densidad (calculada)/ Mg/m <sup>3</sup>	1.787
Coefficiente de absorción/ mm <sup>-1</sup>	1.525
F(000)	2960
Tamaño del cristal	0.450 x 0.240 x 0.240 mm <sup>3</sup>
Rango θ para la adquisición de datos	1.480 a 30.558°
Reflexiones recogidas	107251
Reflexiones independientes	8491 [R(int) = 0.0322]
Max. y min. transmisión	0.746 y 0.662
Datos/Restricciones/Parámetros	8491 / 59 / 420
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0689
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0824
Máximo y mínimo de picos diferenciales/ eÅ <sup>3</sup>	1.833 y -1.286

**Tabla 2.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **3a**.

	<b>3a</b>
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> ORu
Peso fórmula	495.99
Temperatura/ K	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.1566(4) Å b = 10.8153(4) Å c = 12.1881(5) Å α = 92.176(4)° β = 112.589(2)° γ = 114.586(2)°
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1092.41(8)
Z	2
Densidad (calculada)/ Mg/m <sup>3</sup>	1.508
Coefficiente de absorción/ mm <sup>-1</sup>	0.857
F(000)	508
Tamaño del cristal	0.200 x 0.198 x 0.129
Rango θ para la adquisición de datos	1.862 to 26.441
Reflexiones recogidas	54975
Reflexiones independientes	54975 [R(int) = ?]
Max. y min. transmisión	0.745 y 0.652
Datos/Restricciones/Parámetros	54975 / 0 / 268
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0672, wR2 = 0.2244
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0756, wR2 = 0.2409
Máximo y mínimo de picos diferenciales/ eÅ <sup>3</sup>	1.843 and -0.955

**Tabla 3.** Distancias y ángulos seleccionados del compuesto **1a**.

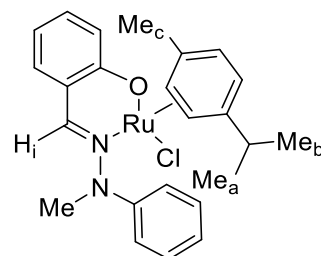
Átomos	Distancias (Å)
C(12)-Pd(1)	1.394(3)
N(1)-Pd(1)	1.9687(17)
O(1)-Pd(1)	2.0771(15)
Pd(1)-O(2)	2.0557(14)
Pd(1)-Pd(2)	3.1686(11)



Átomos	Ángulos (°)
C(12)-Pd(1)-O(2)	95.46(7)
N(1)-Pd(1)-O(2)	176.84(6)
C(12)-Pd(1)-O(1)	174.74(7)
O(2)-Pd(1)-O(1)	89.66(6)

**Tabla 4.** Distancias y ángulos seleccionados del compuesto **3a**.

Átomos	Distancias (Å)
O-Ru	2.051(5)
N-Ru	2.098(6)
Cl-Ru	2.439(2)
Areno-Ru	1.675



Átomos	Ángulos (°)
N-Ru-Cl	83.13(18)
N-Ru-O	88.1(2)
O-Ru-Cl	85.53(19)
Areno-Ru-N	133.88
Areno-Ru-O	122.79
Areno-Ru-Cl	128.09

