

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE Pd(II):
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD CON
FOSFINAS Y CARBENOS.**

**CYCLOMETALLATED COMPOUNDS OF Pd(II):
SYNTHESIS AND REACTIVITY WITH
PHOSPHINES AND CARBENES.**

Leticia Naya Salgado
A Coruña, Junio 2013

Dr. D. Alberto Fernández López
Dra. Dña. Digna Vázquez García

Memoria presentada en la Facultad de
Ciencias de la Universidade da Coruña
por Dña. **Leticia Naya Salgado** para
optar al *Grado de Doctora en Química*.

A Coruña, 2013

Doctorando:

Leticia Naya Salgado

Directores:

Dr. D. Alberto Fernández López

Dra. Dña. Digna Vázquez García



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 Universidade da Coruña.

HACEN CONSTAR:

Que la presente memoria titulada *“Compuestos ciclometalados de Pd(II): Síntesis y Reactividad con Fosfinas y Carbenos”* ha sido realizada bajo su dirección por la Licenciada en Química Dña. **LETICIA NAYA SALGADO** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctora en Química.

A Coruña, a 4 de Abril de 2013.

Fdo: Alberto Fernández López

Fdo: Digna Vázquez García

La presente Tesis Doctoral ha sido subvencionada parcialmente con cargo al proyecto de investigación concedido por la Xunta de Galicia **10PXIB103226PR** dentro del programa de Promoción Xeral de Investigación.

Una vez llegado a este punto del camino, es el momento de dar las gracias a todas aquellas personas que lo recorrieron conmigo.

Me gustaría empezar por mi grupo de investigación, ya que gracias a ellos ha sido posible todo este trabajo. Ellos me animaron a empezar, a irme, a volver, a volver a irme, y al final a regresar para acabar lo empezado. MUCHAS GRACIAS!!!!

Al Dr. J. J. Fernández por permitirme formar parte de su grupo de investigación y a los doctores Alberto Fernández y Digna Vázquez por dirigir esta tesis e introducirme en el mundo de la organometálica.

A Jotas, por recordarme en todo momento que teníamos un asunto pendiente, que por fin voy a dar por terminado.

A Alberto, por toda la química que me ha enseñado, y sobre todo por su paciencia infinita para aguantar todos mis cambios de ideas. Lo sé, mi cabeza no para!!

A Marga, por estar siempre dispuesta a ayudar y transmitir confianza, por apoyar mis colores y diseños.

Gracias por las conversaciones que tuvimos en ese despacho donde siempre me animasteis en todas mis “ocurrencias”.

Dini, estuviste en todas mis idas y venidas, en todos mis problemas y preocupaciones. Te considero una gran jefa, pero sobre todo una grandísima amiga! Aunque a veces tenga que pedir turno para hablar... No cambies nunca!!! Y por cierto, me gusta vivir en mi mundo..., no pienso mudarme, pero si quieres te hago un hueco!! Gracias por estar ahí!!

Nina, empezamos juntas, y a pesar de que fui yo la que te abandoné tantas veces, te eché mucho de menos en esta segunda mitad del camino. Me alegro de que siempre estuvieras al otro lado del teléfono y de encontrar tiempo para vernos en tus vacaciones.

Gracias a toda la gente del laboratorio con la que compartí, además de rotavapores y balanzas, un montón de risas y conversaciones:

Martín, mi asesor de estilo, sin tus buenos consejos esta tesis no sería lo mismo. Qué aburridas serían nuestras charlas si pensásemos igual.

Su, estuviste desde el principio echando una mano para todo. Y con quién iba sino a comentar mi “caza” de setas??

Breo, “siempre a todo”, compartimos presiones y agobios, y ahora te vas a perder mi gran momento...? Acaba tu tesis y después lo celebramos.

Adri, gracias por hacer las tardes en la sala de ordenadores mucho más entretenidas; el momentazo de ver como se gira la silla y esperar a ver qué sale por esa boca, no tiene precio!!

Isra, la persona más pintoresca que conozco. I enjoyed so much our conversations!!! Qué iba a ser de mí sin esos descubrimientos musicales!! y los sábados son más alegres si los empiezas con un buen videoclip.

Aurora, consejera en todos mis problemas informáticos, incluso traspasando fronteras. Sé que el 2013 será tu año. Mucha suerte!!

Juan, contigo nuestra plantilla se hizo nacional. Gracias por tus palabras amables y de ánimo. Si necesitas editora, ya sabes.

Isma, el “joven lleno de dudas”, nunca dejarás de sorprenderme!! Estoy segura de que el nuevo fichaje de ciclometalación está muy por encima de lo esperado.

Claudia, compi de laboratorio, de *gym*, de cañas y de apoyo para mis “ideas raras”, pero ten cuidado, porque ya sabes que siempre “me lio”, “te lio”, “la lio”, “los lio”...

A los demás profesores del área, Mayte, Suqui, Carlos, Tona, Andrés, Fernando, David y Manolo, por su disponibilidad siempre que requerí su ayuda, y a Marcos, que aunque fue para territorio orgánico, nunca dejé de contar con él.

Many thanks to Dr. King Kuok (Mimi) Hii, from Imperial College London, for hosting me in her research group, and for introducing me into the fascinating world of the Synchrotron.

Thanks as well to the Barton Lab members, for helping me with all my requirements. In particular, Steve and Buster for being my English teachers (and for celebrating with me my birthday at Thorpe Park), Esme, gracias por compartir los momentos de laboratorio, porque juntas era más fácil sobrevivir, and John for his effort helping me with all my chemical doubts and for being so patient with my English.

Quiero también agradecerles a todos los químicos (de GalChimia y de GlaxoSmithKline), con los que en algún momento compartí vitrinas o proyectos, toda su ayuda por colaborar en mi formación como investigadora.

Pero también hubo gente ajena al mundo de la inorgánica que contribuyó en gran medida y de diferentes formas:

Luisa, desde primero de carrera compartimos estudios, amigos, confidencias, viajes, fiestas... Y espero que siga siendo así! Porque después de un buen sábado llega un domingo lleno de risas! Gracias por venir a Londres!!

Rocío, siempre pendiente de mí, gracias por escuchar pacientemente todos mis miedos y batallas. Está claro que en nuestro caso las relaciones a distancia funcionan.

Justo, sei que sempre podó contar contigo. Gracias polo teu apoio, e non esquezas que me debes unhas clases de fútbolín.

Martita, nosotras vamos por etapas... Gracias por los grandes momentos que tuvimos y los que nos quedan.

Ana, gracias por tu original ayuda y por todos los “caña+tapa”.

Patri y So, no hay nada mejor que una comida con tus amigas! Porque los problemas se ven de otra forma cuando los compartes. Espero que siempre sigamos buscando un hueco para nosotras.

Al resto de mis amigos, muchas veces solo con un “¿Qué tal?” ya estabais haciéndome más fácil este *sprint* final. Prometo que a partir de ahora la excusa “tengo que trabajar” deja de tener validez.

A mis padres por su apoyo incondicional. Porque una vez tomada la decisión, esa es siempre la mejor y no hay que arrepentirse. A mi padre por todos los viajes y favores sin esperar nada a cambio. A mi madre, porque es única, por su alegría y optimismo, porque me enseñó que no existe lo imposible.

A Vero, mi hermana, amiga, compañera de piso... no te imaginas lo que te echo de menos! No sé como siendo tan distintas podemos ser tan iguales. En los momentos difíciles fuiste la inyección de energía, y en los momentos de fiesta, una pieza indispensable. Si yo me “lio”, para ti hay que inventar otro verbo! Me alegro de compartir esos genes!!

“Cuanto más alto coloque el hombre la meta, tanto más crecerá”

Friedrich Schiller

A mis padres y a mi hermana

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1: COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE Pd(II) DERIVADOS DE IMINAS Y TIOSEMICARBAZONAS.	5
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Definición de compuesto ciclotmetalado.	9
1.2. Características de los compuestos ciclotmetalados.	10
1.2.1. Naturaleza del metal.	10
1.2.2. Naturaleza del ligando orgánico.	13
1.2.2.1. Naturaleza del átomo donador.	13
1.2.2.2. Naturaleza del carbono metalado.	14
1.2.2.3. Tamaño del anillo ciclotmetalado.	16
1.2.2.4. Denticidad del ligando orgánico.	17
1.3. Síntesis de compuestos ciclotmetalados.	22
1.3.1. Reacciones de ciclotmetalación.	22
1.3.1.1. Condiciones de reacción.	25
1.3.2. Reacciones de adición oxidante.	28
1.3.3. Reacciones de transmetalación.	28
1.3.4. Reacciones de intercambio de ligandos.	29
1.4. Reactividad de los compuestos ciclotmetalados.	30
1.4.1. Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.	30
1.4.2. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.	31
1.4.3. Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación.	31
1.5. Aplicaciones.	43
1.5.1. Química médica.	43
1.5.2. Síntesis orgánica.	44
1.5.3. Catálisis homogénea.	44
1.5.4. Metalmesógenos.	46
1.5.5. Fotoquímica.	48
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.	49
3. EXPERIMENTAL.	57
3.1. Disolventes y reactivos.	59
3.1.1. Disolventes.	59
3.1.2. Reactivos.	59
3.2. Técnicas de caracterización.	61
3.2.1. Espectroscopia de RMN.	61
3.2.2. Espectroscopia de IR.	61
3.2.3. Espectrometría de masas.	62
3.2.4. Medidas de conductividad.	62

3.2.5. Difracción de RX.	62
3.3. Síntesis de los compuestos.	64
3.3.1. Síntesis de los ligandos a y b y sus compuestos derivados.	64
3.3.1.1. Síntesis de los ligandos.	64
3.3.1.2. Síntesis de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos a y b .	65
3.3.1.3. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.	69
3.3.1.4. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos carbeno.	75
3.3.2. Síntesis de los ligandos c y d y sus compuestos derivados.	89
3.3.2.1. Síntesis de los ligandos.	89
3.3.2.2. Síntesis de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos c y d .	90
3.3.2.3. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.	94
3.3.2.4. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos carbeno.	97
3.3.3. Síntesis de los ligandos e y f y sus compuestos derivados.	107
3.3.3.1. Síntesis de los ligandos.	107
3.3.3.2. Síntesis de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos e y f .	108
3.3.3.3. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.	110
3.3.3.4. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos carbeno.	111
3.3.4. Síntesis de los ligandos g y h y sus compuestos derivados.	116
3.3.4.1. Síntesis de los ligandos.	116
3.3.4.2. Síntesis de los compuestos de coordinación derivados de los ligandos g y h .	118
3.3.4.3. Síntesis de los compuestos de coordinación con ligandos fosfina.	120
3.3.5. Síntesis de los precursores carbénicos.	123
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	133
4.1. Consideraciones generales.	135
4.1.1. Espectroscopia IR.	135
4.1.2. Espectroscopia de RMN de ^1H .	139
4.1.3. Espectroscopia de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$.	145

4.1.4. Espectroscopia de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$.	146
4.1.5. Espectrometría de masas.	147
4.1.6. Conductividad.	148
4.1.7. Difracción de rayos X.	148
4.2. Ligandos a y b y sus complejos derivados.	150
4.2.1.- Ligandos a y b .	150
4.2.2.- Complejos dímeros con ligandos acetato puente 1a y 1b .	153
4.2.3.- Complejos dímeros con ligandos halógeno puente 2a , 2b y 1a' .	158
4.2.4.- Complejos mononucleares con trifos quelato 3a , 3b y 2a' .	161
4.2.5.- Complejos mononucleares con dppm quelato 4a , 4b y 3a' .	165
4.2.6.- Complejos dinucleares con difosfinas puente 5a , 5b y 4a' .	171
4.2.7.- Complejos con carbenos monodentados 6a , 7a , 8a , 9a , 10a y 6b .	176
4.2.8.- Complejos con carbenos polidentados 11a , 12a y 13a .	182
4.3. Ligandos c y d y sus complejos derivados.	186
4.3.1.- Ligandos c y d .	186
4.3.2.- Complejo mononuclear con ligando acetato terminal 1c .	188
4.3.3.- Complejos mononucleares con halógeno terminal 2c , 3c y 1d .	190
4.3.4.- Complejos mononucleares neutros con trifenilfosfina 4c , 6c y 7c .	194
4.3.5.- Complejos mononucleares iónicos con trifenilfosfina 6c y 8c .	196
4.3.6.- Complejos con carbenos monodentados 9c , 10c , 11c y 12c .	198
4.3.7.- Complejos con carbenos polidentados 13c , 14c y 15c .	203
4.4. Ligandos e y f y sus complejos derivados.	212
4.4.1.- Ligandos e y f .	212
4.4.2.- Complejos tetranucleares 1e y 1f .	215
4.4.3.- Complejo mononuclear con trifenilfosfina 2e .	220
4.4.4.- Complejos con carbenos monodentados 3e , 4e , 5e y 6e .	221

4.5. Ligandos g y h y sus complejos derivados.	227
4.5.1.- Ligandos g y h .	227
4.5.2.- Complejos dímeros con halógeno puente 1g y 1h .	230
4.5.3.- Complejos mononucleares con trifenilfosfina 2g , 2h .	232
CAPÍTULO 2: COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE Pd(II) DERIVADOS DE AMINAS FUNCIONALIZADAS.	235
1. INTRODUCCIÓN.	237
2. OBJETIVOS.	239
3. EXPERIMENTAL.	240
3.1.- Disolventes y reactivos.	240
3.2.- Síntesis de los compuestos.	241
3.2.1.- Síntesis de los compuestos ciclotmetalados dímeros con ligandos cloro puente.	241
3.2.2.- Síntesis de los compuestos ciclotmetalados con fosfinas.	244
4. DISCUSION.	249
4.1.- Complejos dímeros con ligandos cloro puente 1A-1D .	249
4.2.- Complejos mononucleares con ligandos fosfina 2A-2D Y 3A-3D.	251
RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	257
SUMMARY.	269
APÉNDICE.	297
1.- Esquemas	299
2.- Tablas	315
3.- Abreviaturas	343

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se ha centrado en la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad, de una amplia variedad de compuestos ciclometalados de Pd(II).

Dichos complejos se preparan por reacción de sales de paladio adecuadas con diversos ligandos orgánicos, en concreto, bases de Schiff y aminas bidentadas, que dan lugar a la obtención de compuestos ciclometalados dímeros con el ligando actuando como bidentado [C,N], y bases de Schiff tridentadas que dan lugar a la obtención de complejos mononucleares con el ligando actuando como tridentado [C,N,N]. En vista de estos resultados se decidió extender el estudio a la reacción de ciclometalación de ligandos base de Schiff derivados de *orto*-aminofenoles, que condujo a la obtención de complejos tetranucleares con el ligando tricoordinado [C,N,O], y de tiosemicarbazonas, que no condujo a la preparación de los esperados ciclometalados sino de simples compuestos de coordinación.

Se ha estudiado la reactividad de estos complejos frente a nucleófilos tales como fosfinas y carbenos, reacciones en las que el nucleófilo se coordina al átomo de paladio actuando como mono o polidentado y que, en función de su naturaleza y de las condiciones de reacción, afectan al enlace entre el metal y los coligandos o provocan la ruptura del anillo ciclometalado.

O traballo presentado nesta Tese Doutoral centrouse na síntese, caracterización estrutural e estudo da reactividade, dunha ampla variedade de compostos ciclometalados de Pd(II).

Devanditos complexos prepáranse por reacción de sales de paladio adecuadas con diversos ligandos orgánicos, en concreto, bases de Schiff e aminas bidentadas, que dan lugar á obtención de compostos ciclometalados dímeros co ligando actuando como bidentado [C,N], e bases de Schiff tridentadas que dan lugar á obtención de complexos mononucleares co ligando actuando como tridentado [C,N,N]. En vista destes resultados decidiuse estender o estudo á reacción de ciclometalación de ligandos base de Schiff derivados de *orto*-aminofenoles, que conduciu á obtención de complexos tetranucleares co ligando tricoordinado [C,N,O], e de tiosemicarbazonas, que non conduciu á preparación dos esperados ciclometalados senón de simples compostos de coordinación.

Estudouse a reactividade destes complexos fronte a nucleófilos tales como fosfinas e carbenos, reaccións nas que o nucleófilo coordínase ao átomo de paladio actuando como mono ou polidentado e que, en función da súa natureza e das condicións de reacción, afectan ao enlace entre o metal e os coligandos ou provocan a ruptura do anel ciclometalado.

The research carried out has been focused on the synthesis, structural characterization and reactivity of a wide variety of cyclometallated compounds of Pd(II).

These complexes were obtained by reaction of palladium salts with different organic ligands, in particular, bidentate Schiff bases and amines, which yielded dimeric cyclometallated compounds with the ligand acting as a bidentate [C,N], and tridentate Schiff bases which gave mononuclear complexes with the ligand behaving as tridentate [C,N,N]. In view of these results, we decided to study the cyclometallation reaction of other ligands such as Schiff bases derived from *ortho*-aminophenols, which gave tetranuclear complexes with the ligand acting as tricordinate [C,N,O], and tiosemicarbazonas, that yielded coordination compounds instead of the expected cyclometallated complexes.

The reactivity of these complexes with nucleophilic ligands such as phosphines and carbenes yielded complexes in which the ligands are coordinated to the palladium atom behaving as mono or polidentate. The bond between the metal and the coligands or the cyclometallated ring can be broken depending on the nature of the ligand and the reaction conditions.

CAPÍTULO 1: COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DE Pd(II) DERIVADOS DE IMINAS
Y TIOSEMICARBAZONAS.



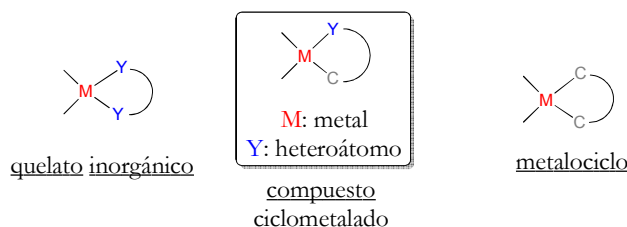
1. INTRODUCCIÓN

1.1. DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO.

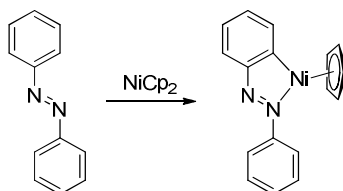
Los compuestos organometálicos se definen como especies que contienen al menos un enlace directo metal-carbono. La diversidad de la entidad orgánica es muy amplia, variando desde los sustituyentes alquílicos a los alquenos, alquinos, carbonilos, así como a los compuestos aromáticos y heterocíclicos.

Un tipo de compuestos organometálicos son los compuestos ciclometalados, en los que un ligando orgánico se encuentra unido a un átomo de un metal a través de un enlace covalente dativo con un heteroátomo, y un enlace σ con un átomo de carbono, formando un anillo quelato.

La presencia del enlace σ metal-carbono permite diferenciar este tipo de anillos de los quelatos inorgánicos, en los que el ligando se une al metal mediante dos o más enlaces coordinados. La existencia del enlace covalente coordinado los diferencia de los compuestos metalocíclicos del tipo C-M-C en los que la unión de la parte orgánica al metal se realiza a través de dos enlaces σ metal-carbono.

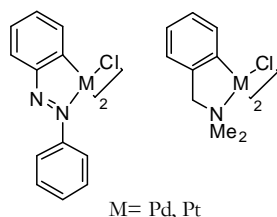


El primer compuesto ciclometalado conocido fue obtenido por Kleinman y Dubeck en 1963 a partir de azobenceno y niqueloceno¹:



¹ J. P. Kleinman y M. Dubeck, *J. Am. Chem.Soc.*, **1963**, 85, 1544.

Posteriormente, Cope *et al.* obtuvieron complejos diméricos ciclometalados con puentes cloro derivados del azobenceno² y de N,N-dimetilbencilamina³:



En estos primeros ejemplos, el metal se unía al ligando orgánico a través de la posición *orto* de un anillo aromático sustituido, por lo que se acuñó para dicha reacción el término de “*orto*-metalación”¹, que se substituyó por el más general de “ciclometalación”⁴ cuando se observó que tal reacción podía tener lugar también sobre carbonos no aromáticos.

1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

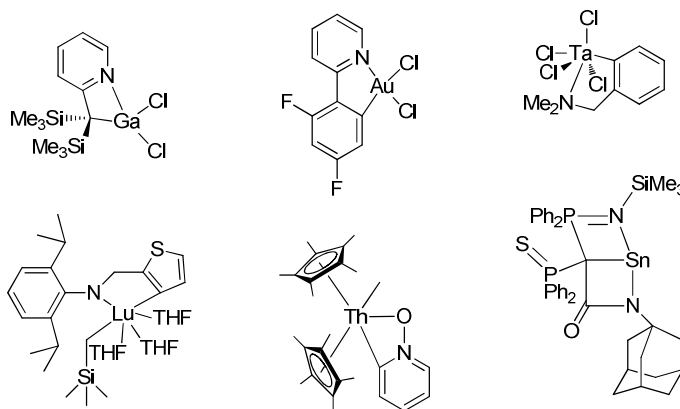
1.2.1. *Naturaleza del metal.*

Son muchos los átomos de elementos metálicos capaces de formar este tipo de compuestos, pero los más habituales son los pertenecientes a los grupos de transición, en concreto los grupos 6, 7, 8, 9 y 10 con configuraciones electrónicas d^6 y d^8 ⁵⁻⁹.

- d^6 : Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III).
- d^8 : Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

-
- ² A.C. Cope y R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.
³ A.C. Cope y E.C. Friederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.
⁴ S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.
⁵ O. Crespo, B. Eguillor, M. Esteruelas, I. Fernández, J. García-Raboso, M. Gómez-Gallego, M. Martín-Ortiz, M. Oliván, M. A. Sierra, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5328.
⁶ Chang-Jiang Yao, Ren-Hui Zheng, Qiang Shi, Yu-Wu Ahong, Jiannian Yao, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5680.
⁷ Elumalai Kumaran, Weng Kee Leong, *Organometallics*, **2012**, 31, 4849.
⁸ E. C. Volve, D. R. Manke, E. R. Bartholomew, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Organometallics*, **2010**, 29, 6642.
⁹ E. Baranoff, B. Curchod, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 215.

Si bien son menos abundantes, también se conocen complejos ciclometalados de elementos de los demás grupos de transición⁸⁻¹² así como de elementos de transición interna¹³⁻¹⁵ y de los grupos principales¹⁶⁻¹⁸.

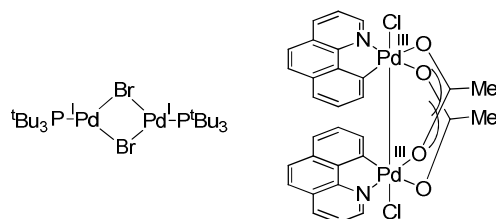


De todos los metales, el paladio es el más estudiado debido a que sus complejos actúan como catalizadores en una gran variedad de reacciones de acoplamiento C-C, activación C-H y reacciones de oxidación de hidrocarburos; destacar por ejemplo, que el Premio Nobel de Química en el año 2010 fue concedido por los trabajos realizados en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio.

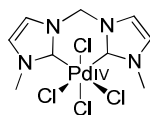
Aunque el paladio puede existir en cinco estados de oxidación (0, I, II, III y IV), en la gran mayoría de los complejos se encuentra en los estados de oxidación Pd(0) y Pd(II)¹⁹.

-
- ¹⁰ M. Galajov, A. Galindo, C. García, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Parra, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8399.
- ¹¹ J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5430.
- ¹² K. A. Frazier, R. D. Froese, Y. He, J. Klosin, C. N. Theriault, P. C. Vosejka, Z. Zhou, *Organometallics*, **2011**, 30, 3318.
- ¹³ R. Jiao, M. Xue, X. Shen, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1448.
- ¹⁴ D. Wang, D. Cui, W. Miao, S. Li, B. Huang, *Dalton Trans.*, **2007**, 4576.
- ¹⁵ J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338.
- ¹⁶ J. Guo, Y. Li, R. Ganguly, C. So, *Organometallics*, **2012**, 31, 3888.
- ¹⁷ A. Beleaga, V. R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8830.
- ¹⁸ N. C. Breit, T. Ancelet, J. W. Quail, G. Schatte, J. Müller, *Organometallics*, **2011**, 30, 6150.
- ¹⁹ K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3854.

Los compuestos de Pd(I) y Pd(III) son menos habituales, no obstante en la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de especies dinucleares de Pd(I)^{20,21}, aunque hasta la fecha no se han conseguido aislar complejos mononucleares en dicho estado de oxidación. Los compuestos dinucleares de Pd(III)^{22,23} han sido propuestos como intermedios catalíticos en reacciones de activación de enlaces C-H, mientras que, los compuestos mononucleares de Pd(III) aparecen en reacciones de inserción de oxígeno dentro de un enlace Pd-Me²⁴ o en acoplamientos de Kumada²⁵, entre otros.



En cuanto al Pd(IV)^{26,27}, en las últimas décadas se han realizado estudios de reacciones de activación C-H^{28,29} en los que el paladio se ve implicado en dicho estado de oxidación.



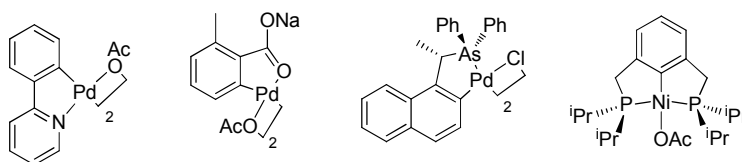
-
- ²⁰ F. Proutiere, M. Aufiero, F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 606.
- ²¹ R. Huacuja, D. J. Graham, C. M. Fafard, C-H. Chen, B. M. Foxman, D. E. Herbert, G. Alliger, C. M. Thomas, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3820.
- ²² D. C. Powers, E. Lee, A. Ariafard, M. S. Sanford, B. F. Yates, A. J. Canty, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12002.
- ²³ D. C. Powers, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14092.
- ²⁴ L. Boisvert, M. C. Denney, S. K. Hanson, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15802.
- ²⁵ G. Manolikakes, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 205.
- ²⁶ J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, J. A. López, P. Valerga, *Chem. Commun.*, 2004, 1490.
- ²⁷ Y. Yamamoto, S. Kuwabara, S. Matsuo, T. Ohno, H. Nishiyama, K. Itoh, *Organometallics*, **2004**, 23, 3898.
- ²⁸ A. S. McCall, H. Wang, J. M. Desper, S. Kraft, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1832.
- ²⁹ W. Oloo, P. Y. Zavaliy, J. Zhang, E. Khaskin, A. N. Vedernikov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14400.

1.2.2. *Naturaleza del ligando orgánico.*

A la hora de diseñar el ligando orgánico debemos de tener en cuenta una serie de factores como son la naturaleza del átomo dador, la naturaleza del carbono metalado y el tamaño del anillo ciclotmetalado que se forma.

1.2.2.1. *Naturaleza del átomo dador.*

El átomo dador suele pertenecer a los grupos 15 o 16 de la tabla periódica. Se puede observar que los ligandos cuyo átomo dador es el nitrógeno son los más abundantes (derivados de aminas terciarias³⁰, piridina³¹, azobenceno³² e iminas³³ entre otros), y originan compuestos ciclotmetalados más fácilmente y con mayor rendimiento, seguidos por los ligandos con átomo dador de fósforo^{34,35}. Los complejos con ligandos que contienen arsénico³⁶ y antimonio³⁷ como átomo dador son más difíciles de generar y menos estables.

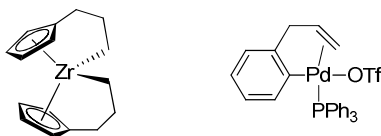


Esa disminución de la estabilidad de los complejos con los átomos donadores más pesados, se aprecia también en los derivados del grupo 16 (O³⁸, S³⁹, Se⁴⁰). Este comportamiento se puede racionalizar teniendo en cuenta que al descender en un grupo aumenta el tamaño de los orbitales que alojan a los

-
- ³⁰ K. Chen, S. A. Pullarkat, M. Ma, Y. Li, P-H. Leung, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5391.
³¹ D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. Klein, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17050.
³² O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, *Organometallics*, **2011**, 30, 4910.
³³ A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Ruiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30, 386.
³⁴ V. A. Stepanova, L. M. Egan, L. Stahl, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3162.
³⁵ L. M. Martínez-Prieto, C. Melero, D. del Río, P. Palma, J. Cámpora, E. Álvarez, *Organometallics*, **2012**, 31, 1425.
³⁶ J. Kok-Peng, G-K. Tan, J. J. Vittal, P-H. Leung, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7674.
³⁷ M. A. Bennet, D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 6983.
³⁸ R. Giri, J-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14082.
³⁹ M. Hirano, S. Tatesawa, M. Yabukami, Y. Ishihara, Y. Hara, N. Komine, S. Komiya, *Organometallics*, **2011**, 30, 5110.
⁴⁰ J. Spencer, D. P. Sarta, J. Dupont, A. L. Monteiro, V. I. Reis, M. P. Stracke, F. Rominger, I. M. McDonald, *Organometallics*, **2005**, 24, 5665.

pares no enlazantes del heteroátomo y, por lo tanto, el heteroátomo se comporta como peor base de Lewis disminuyendo la estabilidad del complejo formado.

Desde un punto de vista amplio, pueden considerarse también como especies ciclometaladas aquellas en las que la donación al metal se lleva a cabo a través de un sistema π , bien sea mediante un grupo alilo⁴¹, un alqueno⁴², un alquino⁴³, un ciclopentadienilo⁴⁴ o un anillo fenílico⁴⁵.



1.2.2.2. Naturaleza del carbono metalado.

En la mayoría de los compuestos ciclometalados el carbono presenta hibridación sp^2 y con frecuencia forma parte de un anillo aromático, lo cual explica la abundancia de los compuestos *orto*-metalados. Esta observación se puede justificar por la mayor fortaleza de los enlaces Pd-C sp^2 en comparación con los Pd-C sp^3 , tal y como se ha constatado experimentalmente^{46,47}.

Menos abundantes son los ejemplos en los que el átomo de carbono con hibridación sp^2 pertenece a grupos olefínicos⁴³, carbonílicos^{48,49} o imínicos⁴⁹.

⁴¹ A. C. Albéniz, P. Espinet, Y. S. Lin, *Organometallics*, **1997**, 16, 4138.

⁴² K. E. Roth, S. A. Blum, *Organometallics*, **2011**, 30, 4811.

⁴³ J. Chen, C. Shi, H. H-Y Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, **2012**, 31, 1817.

⁴⁴ M. Emmert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 8124.

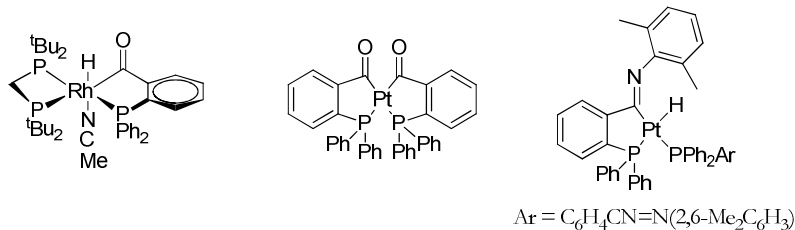
⁴⁵ M. R. Lentz, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **2003**, 22, 2259.

⁴⁶ P. L. Alsters, P. F. Engel, M. P. Hogerheide, M. Copijn, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1993**, 12, 1831.

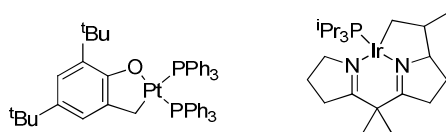
⁴⁷ W. D. Jones, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4475.

⁴⁸ A. B. Chaplín, J. F. Hooper, A. S. Weller, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4885.

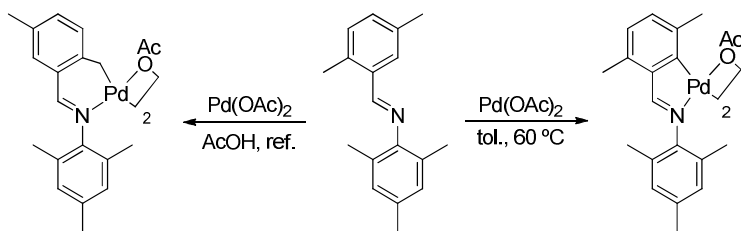
⁴⁹ T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.



Los complejos en los que el átomo de carbono presenta hibridación sp^3 son más escasos, siendo más sencilla la activación de enlaces C-H sp^3 bencílicos o en α a heteroátomos, que la de carbonos alquílicos, debido a que el enlace C-H en el primer caso es más débil^{50,51}.



Podemos concluir entonces que la facilidad de metalación de un átomo de carbono decrece en el sentido $C_{\text{aromático}} > C_{\text{olefínico}} > C_{\text{saturado}}$; no obstante, eligiendo un agente metalante adecuado o variando las condiciones de reacción, esta tendencia se puede alterar y activar preferentemente un enlace $Csp^3\text{-H}$ frente a uno $Csp^2\text{-H}$ ^{52,53}.



Además, atendiendo a los factores estéricos se debe destacar que la facilidad con la que se metala un átomo de carbono saturado decrece conforme

⁵⁰ N. Nakata, N. Furukawa, T. Toda, A. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5784.

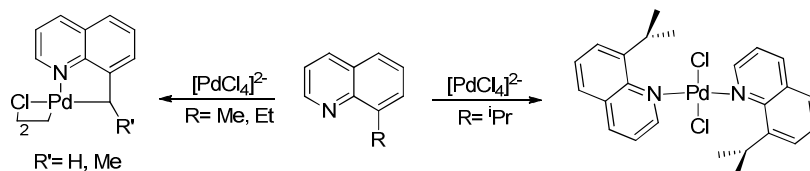
⁵¹ M. R. Castillo, M. Martín, J. M. Fraile, J. A. Mayoral, E. Sola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3240.

⁵² D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882.

⁵³ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2010**, 29, 3303.

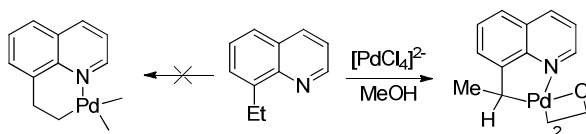
aumenta el impedimento estérico de dicho carbono, siguiendo la secuencia primario > secundario > terciario.

Por ejemplo, en la reacción de ciclometalación de 8-alquilquinolinas, cuando la posición 8 contiene un grupo metilo la ciclometalación transcurre más rápidamente que cuando contiene un grupo etilo, y se detiene en la formación del compuesto de coordinación cuando el sustituyente es un grupo isopropilo^{54,55}.



1.2.2.3. *Tamaño del anillo ciclometalado.*

Los complejos ciclometalados presentan una fuerte tendencia a formar anillos de cinco miembros, mucho más estables que los de cualquier otro tamaño⁵⁶. Por ejemplo, en contra del hecho de que un carbono primario se metala más rápidamente que uno secundario⁵⁴, la 8-etilquinolina reacciona con tetracloropaladato de litio para formar un compuesto ciclometalado con un anillo de cinco miembros y no de seis:



No obstante, es posible encontrar en la bibliografía compuestos ciclometalados con anillos de seis⁵⁷, siete⁵⁸ e incluso ocho⁵⁹ miembros. Menos

⁵⁴ A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 117.

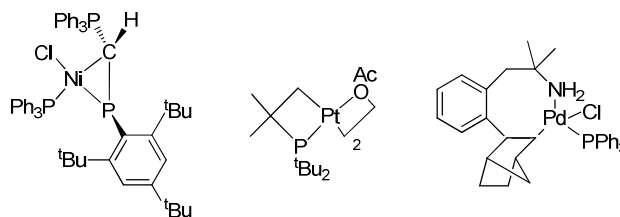
⁵⁵ A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 52, 649.

⁵⁶ A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2000**, 19, 4295.

⁵⁷ J. Vicente, I. Saura-Llamas, M.-J. Oliva-Madrid, J.-A. García-López, *Organometallics*, **2011**, 30, 4624.

⁵⁸ J. Nicasio-Collazo, E. Álvarez, J. C. Alvarado-Monzón, G. Andreu-de-Riquer, J. O. C. Jimenez-Halla, L. M. De León-Rodríguez, G. Merino, U. Morales, O. Serrano, J. A. López, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12450.

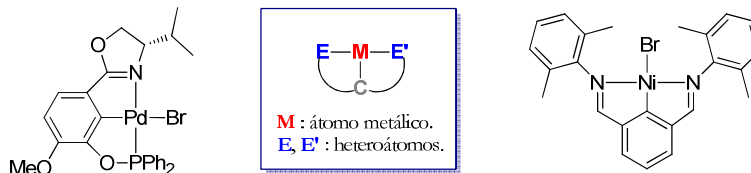
estables son los paladaciclos de tres⁶⁰ y cuatro⁶¹ miembros por lo que los ejemplos que podemos encontrar de estos compuestos son escasos.



1.2.2.4. Denticidad del ligando.

Siguiendo con la definición de compuesto ciclometalado dada hasta ahora, los ligandos orgánicos actuarían como bidentados enlazándose al átomo del metal a través del heteroátomo y del átomo de carbono para formar el anillo ciclometalado. Sin embargo, es posible que el ligando presente en su estructura varios átomos dadores, y pueda comportarse como polidentado, formando al enlazarse al átomo del metal dos anillos ciclometalados fusionados o un anillo ciclometalado y un anillo quelato inorgánico. Teniendo esto en cuenta, los ligandos polidentados pueden clasificarse en función del número, naturaleza y posiciones relativas de los átomos donadores y de los átomos de carbono metalados en:

Ligandos tridentado [E,C,E']^{62,63}.



⁵⁹ J. Vicente, I. Saura-Llamas, J-A García-López, *Organometallics*, **2010**, 29, 4320.

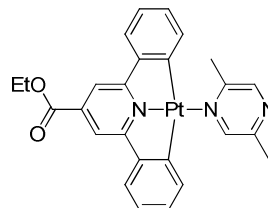
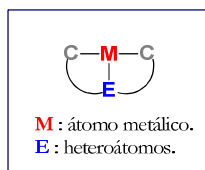
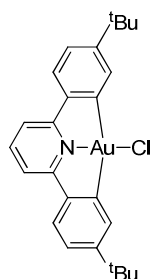
⁶⁰ W. V Konze, V. G. Young, Jr., R. J. Angecili, *Organometallics*, **1998**, 17, 5275.

⁶¹ N. Ghavale, A. Wadawale, S. Dey, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2296.

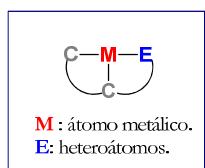
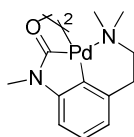
⁶² J. Zhang, W. Gao, X. Lang, Q. Wu, L. Zhang, Y. Mu, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9639.

⁶³ B-S. Zhang, W. Wang, D-D. Shao, X-Q. Hao, J-F. Gong, M-P. Song, *Organometallics*, **2010**, 29, 2579.

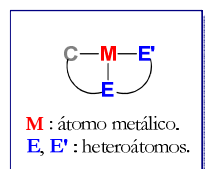
Ligandos tridentados [C,E,C]^{64,65}.



Ligandos tridentados [C,C,E]⁶⁶.



Ligandos tridentados [C,E,E'].



En el presente trabajo hemos estudiado el comportamiento de ligandos tridentados de este último tipo, más concretamente ligandos [C,N,X] (X = N, O, S), que potencialmente pueden reaccionar con sales de Pd(II) para dar complejos con un anillo quelato y un anillo ciclometalado fusionados al metal.

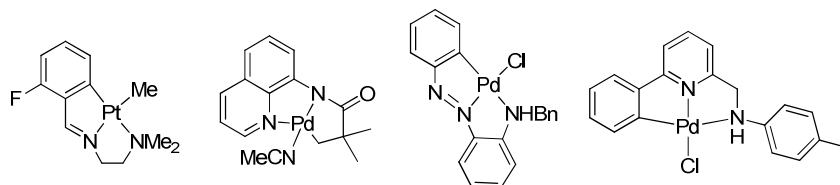
⁶⁴ S. Fuertes, C. H. Woodall, P. R. Raithby, V. Silicia, *Organometallics*, **2012**, 31, 4228.

⁶⁵ D-A. Rosca, A. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7247.

⁶⁶ D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.

Complejos derivados de ligandos [C,N,N].

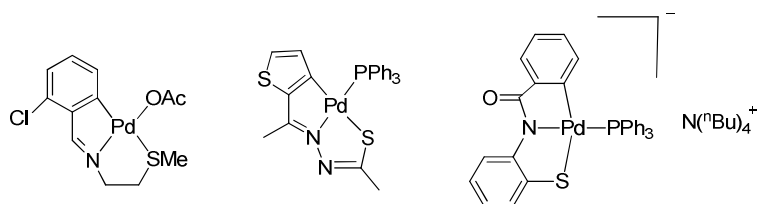
En este tipo de compuestos los dos átomos donadores que se unen al átomo del metal son de nitrógeno. Las bases de Schiff^{67,68} son los sustratos orgánicos predominantes, aunque también existen derivados de otros tipos de ligandos⁶⁹⁻⁷¹.



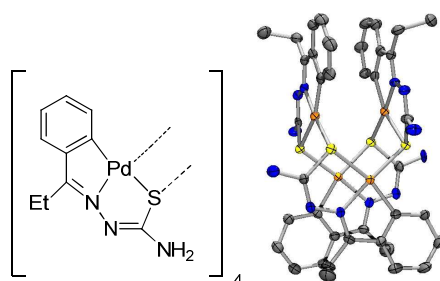
Complejos derivados de ligandos [C,N,S].

Aunque no son tan habituales como los derivados de ligandos [C,N,N], podemos encontrar en la bibliografía ejemplos de complejos derivados de bases de Schiff⁷²⁻⁷⁴, tiosemicarbazonas⁷⁵ o en menor medida de amida-tiolatos⁷⁶, que presentan en su estructura un segundo átomo donador de azufre.

-
- ⁶⁷ J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.
- ⁶⁸ M. Crespo, *Organometallics*, **2012**, 31, 1216.
- ⁶⁹ T. Wang, X-Q. Hao, X-X. Ahang, J-F. Gong, M-P. Song, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8964.
- ⁷⁰ D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3965.
- ⁷¹ J. L. Pratihari, B. Shee, P. Pattanayak, D. Patra, A. Bhattacharyya, V. G. Puranik, C. H. Hung, S. Chattopadhyay, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4227.
- ⁷² M. Mariño, J. Martínez, M. Caamaño, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, A. Fernández, J. M. Vila, *Organometallics*, **2012**, 31, 890.
- ⁷³ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 105.
- ⁷⁴ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654, 162.
- ⁷⁵ T. S. Lobana, P. Kumari, R. J. Butcher, T. Akitsu, Y. Aritake, J. Perles, F. J. Fernández, M. C. Vega, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 701, 17.
- ⁷⁶ T. Kawamoto, S. Suzuki, T. Konno, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 257.



En el caso de los ligandos tiosemicarbazona cuando experimentan la reacción de ciclometalación sufren una doble desprotonación, tanto en el anillo benzimidénico como en el nitrógeno del grupo hidracina, obteniéndose especies que presentan estructuras tetraméricas⁷⁷⁻⁷⁹, en las que el metal se une a dos átomos de azufre mediante dos enlaces de distinta naturaleza: M-S_{quelato} y M-S_{puente}, de tal forma que las unidades del tetrámero se encuentran unidas a través de puentes Pd-S-Pd, estando enfrentadas dos a dos.



La mayor fortaleza del enlace M-S_{quelato} frente al enlace M-S_{puente} se pone de manifiesto cuando dichas especies reaccionan con ligandos nucleófilos, como por ejemplo mono o difosfinas terciarias, ya que en este caso se obtienen especies monoméricas o diméricas (según la denticidad de la fosfina y las condiciones de reacción) en las que el ligando sigue actuando como tridentado [C,N,S].

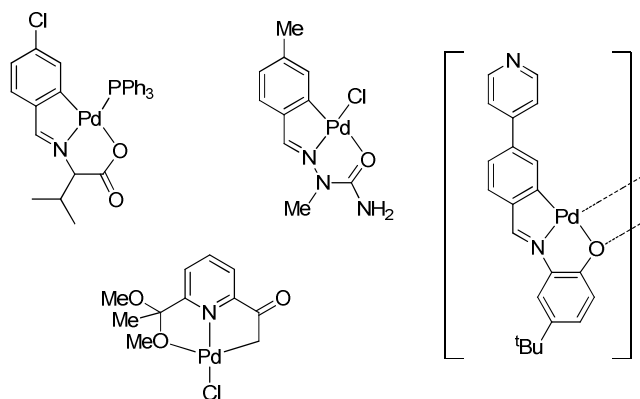
⁷⁷ J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermúdez, J. M. Antelo, A. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, 31, 217.

⁷⁸ D. Lata, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, 41, 30.

⁷⁹ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

Complejos derivados de ligandos [C,N,O].

Los compuestos ciclometalados derivados de ligandos [C,N,O] son relativamente escasos, y provienen principalmente de ligandos bases de Schiff^{80,81}, entre estos los derivados de *orto*-aminofenoles^{82,83}, o semicarbazonas⁸⁴ aunque también se han descrito otros ejemplos^{85,86}.



Al igual que ocurría con los ligandos tiosemicarbazona, los compuestos derivados de *orto*-aminofenoles experimentan una doble desprotonación cuando reaccionan con sales de Pd(II), dando lugar también a especies de naturaleza tetramérica. Sin embargo, en el caso de los ligandos semicarbazonas esta doble desprotonación no es posible, y el producto final resulta ser un complejo mononuclear.

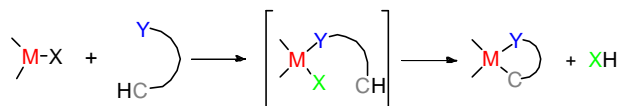
-
- ⁸⁰ J. Albert, M. Crespo, J. Granell, J. Rodríguez, J. Zafrilla, T. Calvet, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics*, **2010**, 29, 214.
- ⁸¹ A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 39.
- ⁸² N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.
- ⁸³ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Ruiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.
- ⁸⁴ A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.
- ⁸⁵ J. Vicente, A. Arcas, F. Juliá-Hernández, D. Bautista, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6896.
- ⁸⁶ J. Vicente, A. Arcas, F. Juliá-Hernández, D. Bautista, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7253.

1.3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Se conocen diferentes métodos para la preparación de compuestos ciclotmetalados: reacción de ciclotmetalación (o activación directa del enlace C-H), adición oxidante, transmetalación e intercambio de ligandos, entre otros.

1.3.1. *Reacciones de ciclotmetalación.*

La reacción de ciclotmetalación es la vía más común para la síntesis de los compuestos ciclotmetalados. Dicha reacción transcurre según un esquema general en dos pasos bien diferenciados⁸⁷: En primer lugar, la interacción del átomo donador y el metal da lugar a un compuesto de coordinación, que puede ser aislable o no, y en segundo lugar se produce el ataque del metal a un enlace carbono-hidrógeno, con formación del enlace metal-carbono y la consiguiente pérdida del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente adecuado. La estabilidad de este grupo saliente favorece el transcurso de la reacción y la formación del compuesto ciclotmetalado⁸⁸.



M = metal ; X = grupo saliente ; Y = átomo donador.

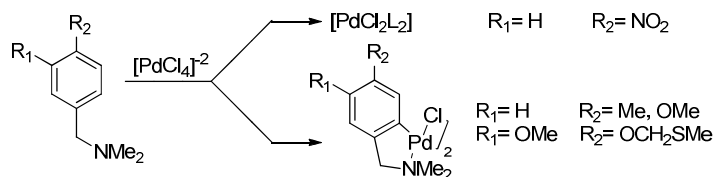
Cuando el metal que participa en la ciclotmetalación es el paladio, dicha reacción se denomina ciclotpaladación. También se puede denominar *orto*-paladación cuando se trata de la ciclotmetalación de arenos, en los cuales la metalación se lleva a cabo en la posición *orto* respecto al sustituyente que contiene al heteroátomo.

Debido al carácter electrófilo del Pd(II) las reacciones de *orto*-paladación se ven afectadas por los mismos factores que una sustitución aromática electrófila “normal”, y por lo tanto los sustituyentes de la unidad aromática pueden influir en dicha reacción, activando o desactivando la metalación. Así, por ejemplo, la presencia del grupo nitro como sustituyente en

⁸⁷ J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 327.

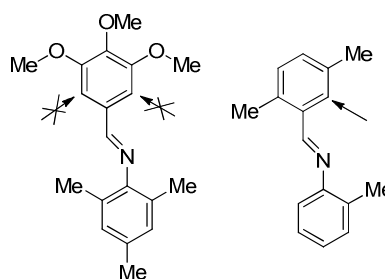
⁸⁸ M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73.

el anillo de la bencildimetilamina conduce a la obtención de un compuesto de coordinación en lugar del esperado ciclometalato⁸⁹:



La **regioselectividad** juega un papel muy importante en este tipo de reacciones, ya que cuando en un anillo fenílico hay más de un átomo de carbono susceptible de sufrir metalación, la posición del mismo viene determinada tanto por factores de tipo electrónico como estérico.

Por ejemplo, se ha observado que cuando las posiciones 3 y 5 del anillo están ocupadas por grupos metoxilo, la rotación de los grupos metilo en torno al enlace C-O bloquea las posiciones en *orto* a dichos grupos impidiendo la formación del enlace Pd-C2/C6⁹⁰. En contraposición, si la posición 3 está ocupada por un grupo metilo, menos voluminoso, la ciclometalación tiene lugar en el C2⁹¹.



En el caso de sustituyentes cíclicos en el anillo aromático, el tamaño de dicho ciclo influye también en la regioselectividad de la reacción. Así por ejemplo, se ha observado que los derivados de benzodioxanos dan únicamente la reacción de *orto*-metalación en el C6, mientras que los derivados de piperonal suelen dar una mezcla de los dos posibles isómeros^{92,93}.

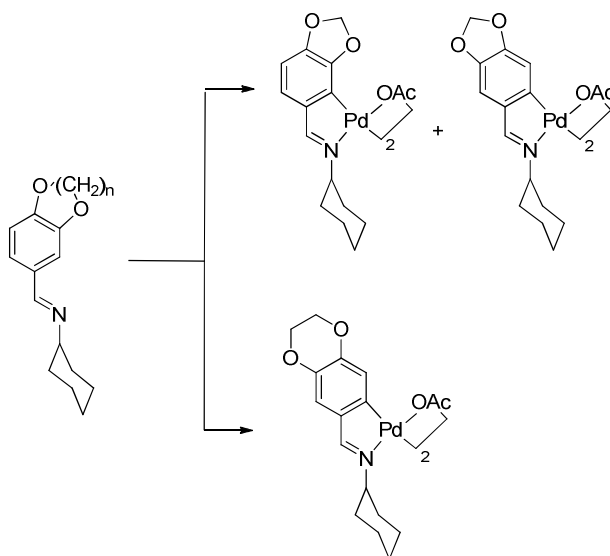
⁸⁹ A.C. Cope, E.C. Friederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.

⁹⁰ J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso, *Transition Met. Chem.*, **1986**, 11, 342.

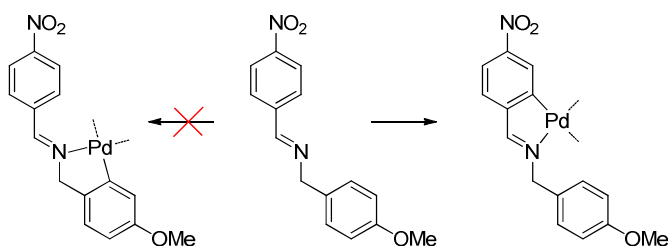
⁹¹ J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso, M. Gayoso, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1986**, 16, 499.

⁹² S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2925.

⁹³ B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.



También se ha constatado la preferencia por la formación de anillos ciclometalados que contienen al doble enlace del grupo imino (*endo*) frente a los que no lo contienen (*exo*)^{94,95}. El caso más ilustrativo es la reacción de *N*-(4-metoxibencil)-4-nitrobenzalimina con sales de Pd(II) que muestra la preferencia por la formación del producto *endo*-ciclometalado a pesar de que supone la metalación de un anillo electrónicamente desactivado por la presencia de un grupo nitro⁹⁶.



⁹⁴ O. N. Gorunova, K. J. Keuseman, B. M. Goebel, N. A. Kateava, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, V. V. Dunina, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2382.

⁹⁵ M. Crespo, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9431.

⁹⁶ J. Albert, M. Gómez, J. Granell, J. Sales, *Organometallics*, **1990**, 9, 1405.

Teniendo en cuenta los diferentes efectos expuestos anteriormente, Albert *et al.* han propuesto que la estabilidad de la especie final obtenida sigue el siguiente orden⁹⁶:

5 miembros endo aromático > 5 miembros exo aromático ~ 6 miembros endo alifático >>> 5 miembros exo alifático

1.3.1.1. Condiciones de reacción.

Además del gran número de factores estructurales que influyen en la regioselectividad y en la facilidad con que transcurren las reacciones de ciclometalación, su éxito depende de la elección de las condiciones de síntesis, tales como la naturaleza del agente metalante, la presencia de una base en el seno de la disolución, la naturaleza del disolvente y la temperatura y el tiempo de reacción.

Agente paladante.

La elección de un agente paladante adecuado a la hora de llevar a cabo la reacción de ciclometalación puede llegar a determinar la naturaleza del producto final⁹⁷, así como el grado de metalación del ligando⁹⁸.

Los agentes paladantes más habitualmente empleados son: PdCl₂, Pd(OAc)₂, M₂[PdCl₄] (M = Li, Na, K), PdCl₂(NCR)₂ (R = Ph, Me), Pd(acac)₂ (acac = acetilacetato) y Pd(hfac)₂ (hfac = hexafluoroacetilacetato). Se ha propuesto que el orden en el que aumenta la electrofilia del átomo de Pd(II) en estos reactivos es Pd(OAc)₂ > Li₂[PdCl₄] > PdCl₂, lo que justifica su mayor eficacia como agentes metalantes⁹⁹, si bien existen excepciones.

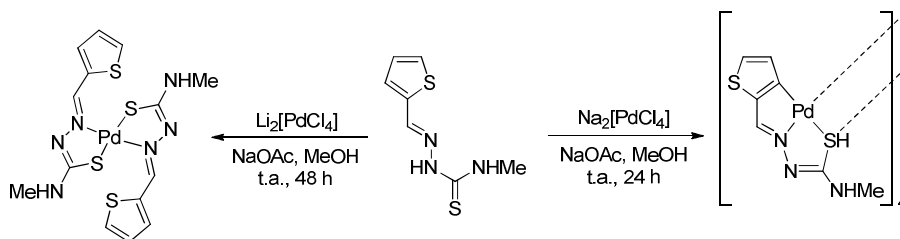
En el siguiente ejemplo¹⁰⁰ se observa que en función del agente metalante empleado, se puede originar un compuesto ciclometalado o de coordinación.

⁹⁷ A. G. L. Ligtenbarg, E. K. van den Beuken, A. Meetsma, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1998**, 263.

⁹⁸ R. M. Ceder, J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276, C31.

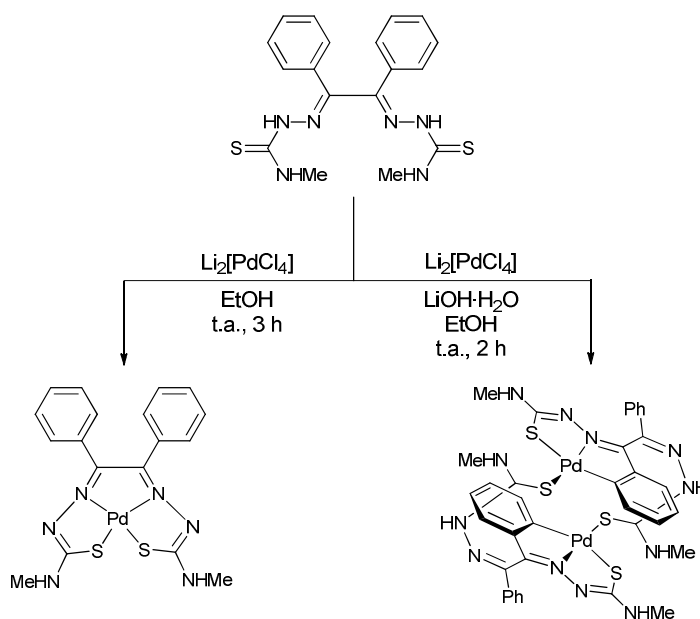
⁹⁹ V. Fuchita, H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2079.

¹⁰⁰ “*Compuestos ciclometalados de Pd(II). Aplicaciones en catálisis.*” Tesis doctoral de Luis Angel Adrio Castiñeira, Universidad de Santiago de Compostela, **2006**.



Presencia de una base.

En muchos casos el uso de una base resulta necesario para la obtención del compuesto ciclometalado deseado, puesto que algunos ligandos en ausencia de esta dan lugar a compuestos de coordinación^{101,102}.



Además, debemos tener en cuenta que en el caso de que la combinación entre el protón que pierde el ligando y el grupo saliente del agente metalante origine un compuesto demasiado ácido, este puede hidrolizar el

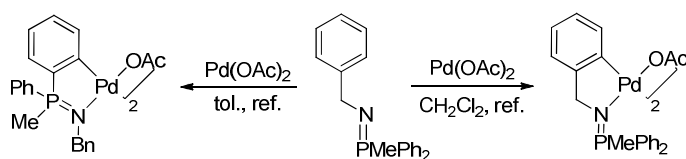
¹⁰¹ E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1735.

¹⁰² L. Adrio, G. Alberdi, A. Amoedo, D. Lata, A. Fernández, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2197.

compuesto ciclometalado final, por lo que la presencia de dicha base se hace necesaria para la neutralización del mismo. De entre las bases más usadas destacan NaOAc^{103,104}, K₂CO₃ y aminas terciarias alifáticas (Et₃N, Bu₃N)¹⁰⁵.

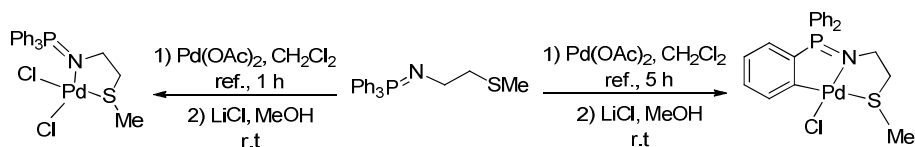
Naturaleza del disolvente.

Además de favorecer la disolución de los reactivos, el disolvente puede jugar un papel importante en el proceso de ciclometalación promoviendo vacantes en la esfera de coordinación del metal y aumentando de este modo su electrofilia. El disolvente también puede llegar a determinar la regioselectividad de una reacción como se observa en el ejemplo siguiente¹⁰⁶.



Temperatura y tiempo de reacción.

El aumento del tiempo y de la temperatura de reacción no implica directamente un incremento en la eficacia de la ciclopaladación, sino que puede dar lugar a procesos secundarios no deseados como son la reducción del Pd(II) a Pd(0), o la descomposición del producto de reacción. Por otra parte, un tiempo de reacción bajo puede llevar a que la reacción se detenga en la formación de un compuesto de coordinación y no avance hasta la formación del compuesto ciclometalado¹⁰⁷.



¹⁰³ B. L. Shaw, M. M. Truelock, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 102, 517.

¹⁰⁴ V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 537.

¹⁰⁵ A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2629.

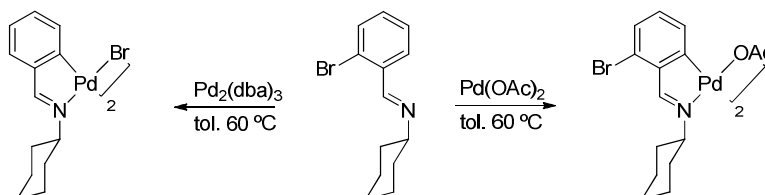
¹⁰⁶ R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

¹⁰⁷ R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.

1.3.2. Reacciones de adición oxidante.

La reacción de adición oxidante permite activar selectivamente un enlace C-X, pudiéndose preparar de esta manera compuestos en los que la activación directa de un enlace C-H sería inviable¹⁰⁸.

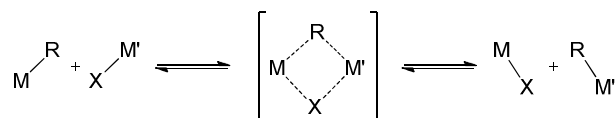
El siguiente ejemplo ilustra la selectividad de ambas vías de reacción¹⁰⁹. La reacción de ciclometalación conduce a la obtención del compuesto metalado en la posición C6, mientras que, mediante una reacción de adición oxidante se obtiene el compuesto metalado en la posición 2 del anillo aromático.



Dentro de los agentes paladantes más empleados destacan $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.

1.3.3. Reacciones de transmetalación.

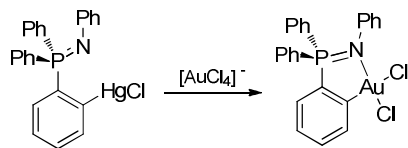
Esta reacción se lleva a cabo a través de un equilibrio en el que se transfiere el ligando (alquil, alil, acil, etc.) desde un metal M a otro metal M', al mismo tiempo que un ligando X (generalmente un haluro) es transferido desde M' a M, sin alterar el estado de oxidación del metal. En la mayoría de los casos los agentes de transmetalación son compuestos organolíticos u organomercurícos.



¹⁰⁸ A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85.

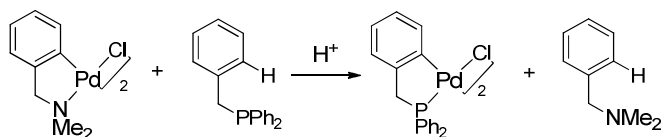
¹⁰⁹ J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.

Esta vía es de gran utilidad cuando la activación directa del ligando no es factible, como en el caso del $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$, que debe ser activado inicialmente con mercurio para que origine el complejo deseado¹¹⁰.



1.3.4. *Reacciones de intercambio de ligando.*

La reacción de un derivado ciclometalado con otro ligando, en medio ácido, puede conducir a la obtención de un nuevo compuesto ciclometalado mediante un intercambio entre ambos ligandos. Dicha reacción transcurre inicialmente con la coordinación del paladio al ligando entrante y posteriormente con la acidólisis del enlace M-C del ligando saliente^{111,112}.



¹¹⁰ S. D. J. Brown, W. Henderson, K. J. Kilpin, B. K. Nicholson, *Inorg. Chem. Acta*, **2007**, 360, 1310.

¹¹¹ H. P. Dijkstra, M. Albrecht, G. Van Koten, *Chem. Commun.*, **2002**, 126.

¹¹² M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11822.

1.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Los diversos tipos de reacciones que pueden sufrir los compuestos ciclometalados se pueden clasificar dentro de los siguientes apartados:

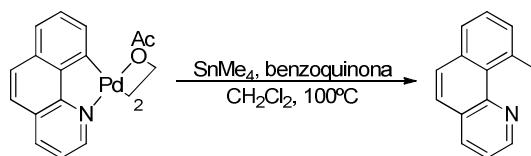
- Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.
- Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.
- Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal.

1.4.1. *Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.*

El enlace σ M-C en los complejos ciclometalados es relativamente inerte, por lo que se mantiene inalterado frente a muchas de las reacciones que experimentan estos compuestos. Sin embargo en determinadas condiciones puede reaccionar permitiendo la funcionalización regioselectiva del sustrato orgánico.

Reacciones de ruptura del enlace σ metal-carbono.

Son numerosos los reactivos que pueden provocar la ruptura del enlace Pd-C en compuestos ciclometalados, hecho que se ha aprovechado en la preparación de derivados en los que se ha funcionalizado un átomo de carbono concreto de la molécula^{113,114}.



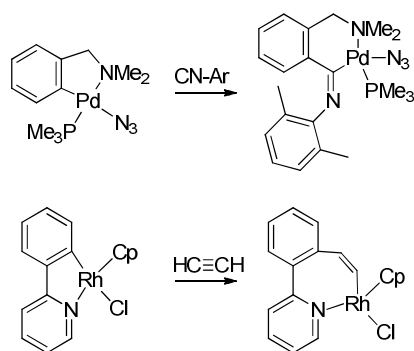
Reacciones de inserción al enlace σ metal-carbono.

Los compuestos ciclometalados muestran reactividad frente a una amplia variedad de compuestos insaturados¹¹⁵⁻¹¹⁷, que se insertan en el enlace σ metal-carbono.

¹¹³ T. W. Lyons, K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4455.

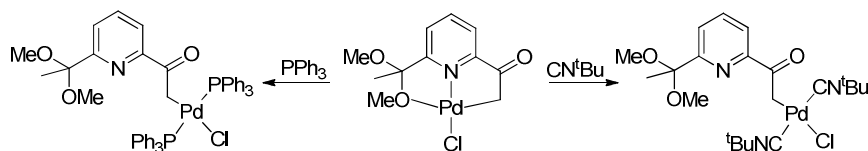
¹¹⁴ H. Salem, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 369, 260.

¹¹⁵ S. Chen, S. A. Pullarkat, Y. Li, P-H. Leung, *Organometallics*, **2011**, 30, 1530.



1.4.2. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.

El enlace metal-heteroátomo suele ser más lábil que el enlace metal-carbono, pudiendo romperse por acción de diversos ligandos. Por ejemplo, la reacción del siguiente compuesto ciclometalado con un exceso de trifenilfosfina o de isocianato provoca la ruptura del enlace metal-heteroátomo, con lo que desaparece el anillo ciclometalado y se obtiene el complejo paladado con dos moléculas de ligando unidas al átomo central¹¹⁸.



1.4.3. Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación.

Estos enlaces son más lábiles que aquellos que forman parte del anillo ciclometalado, existiendo un gran número de ligandos, tanto neutros como aniónicos, capaces de producir su ruptura.

En este apartado nos centraremos mayoritariamente en los ligandos y reacciones objeto de estudio en este trabajo.

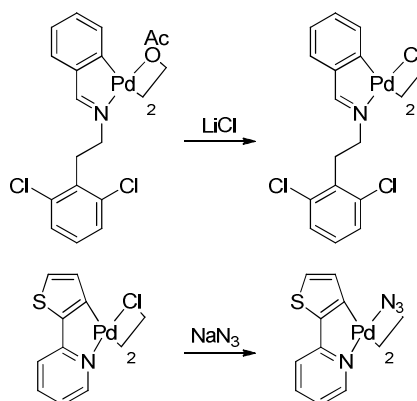
¹¹⁶ L. Li, Y. Jiao, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics*, **2010**, 29, 4593.

¹¹⁷ K-E. Lee, H-T. Jeon, S-Y. Han, J. Ham, Y-J. Kim, S. W. Lee, *Dalton Trans.*, **2009**, 6578.

¹¹⁸ J. Vicente, A. Arcas, F. Juliá-Hernández, *Organometallics*, **2010**, 29, 3066.

Reacción de metátesis.

Los complejos ciclometalados dimeros con ligandos puente sufren con facilidad reacciones de metátesis, en las que se intercambia el ligando que actúa como puente entre los dos átomos metálicos. El caso más usual es aquel en el que se intercambian los ligandos acetato puente por ligandos haluro^{53,119}, aunque también hay otros tipos de intercambios como puede ser el de ligandos haluro por ligandos azida¹¹⁶.



Reacción con fosfinas.

Las fosfinas son ligandos que actúan como dadores σ (a través del par electrónico solitario alojado en un orbital híbrido sp^3) y aceptores π (a través de un orbital 3d vacante de baja energía). La naturaleza de los grupos R enlazados a la fosfina determinan su capacidad aceptora/dadora. Esta clase de ligandos coordina a muchos átomos de metales de transición en estado de oxidación bajo, y son utilizados con frecuencia para estabilizar complejos organometálicos e hidruros metálicos, o intermedios de reacción en catálisis heterogénea y homogénea.

En 1857 Hofman describe el primer complejo con una fosfina terciaria¹²⁰. Sin embargo, no fue hasta 1938¹²¹ con la incorporación de estas fosfinas como ligandos en la química de los metales de transición¹²², cuando el interés por este tipo de compuestos tuvo un gran auge, y se empezaron a buscar aplicaciones de los mismos en otros campos, como por ejemplo la catálisis o la síntesis orgánica.

¹¹⁹ J. Albert, R. Bosque, L. D'Andrea, J. Granell, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3617.

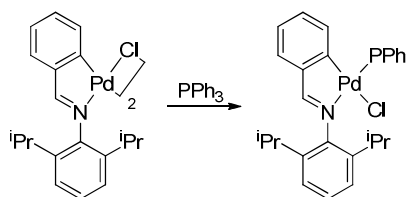
¹²⁰ A. W. Hoffmann, *Ann. Chem. Liebigs*, **1857**, 103, 357.

¹²¹ J. Chatt, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1622.

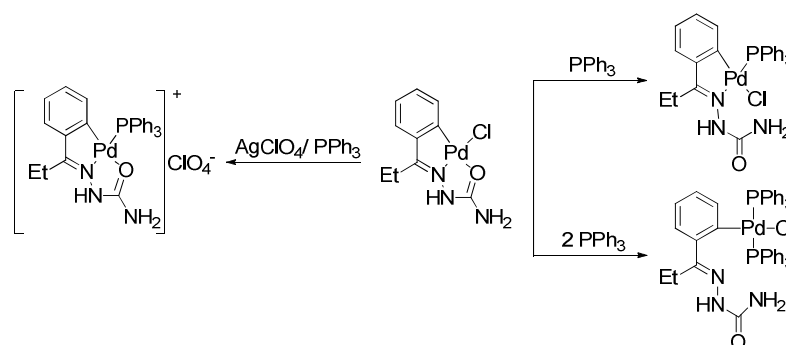
¹²² G. J. Leigh, J. Chatt, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 108, 1.

Podemos hacer una clasificación de las fosfinas atendiendo a su denticidad en: monofosfinas, difosfinas y trifosfinas.

Las **monofosfinas** terciarias, tales como la trifenilfosfina, reaccionan con compuestos ciclometalados desplazando otros coligandos de la esfera de coordinación del átomo de metal^{108,123,124}.



En el caso de compuestos ciclometalados mononucleares derivados de ligandos tridentados tipo [C,E,E'] la reacción con monofosfinas terciarias en relación molar adecuada conduce a la ruptura de uno de los enlaces metal-átomo donador con la consecuente apertura del anillo quelato; si se emplea exceso de fosfina se produce, adicionalmente, la rotura del anillo ciclometalado. Sin embargo, es posible mantener la tricoordinación del ligando ciclometalado si previamente al ataque con la fosfina se extrae el ligando aniónico de la esfera de coordinación del metal, por ejemplo con una sal de Ag(I)¹²⁵:



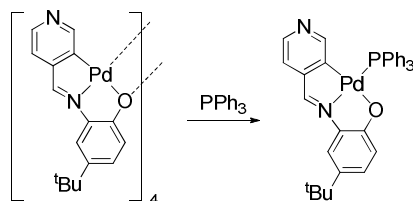
Por el contrario, como ya hemos comentado, en el caso de los compuestos ciclometalados de naturaleza tetranuclear, como por ejemplo los derivados de *orto*-aminofenoles, debido a la fortaleza del enlace Pd-O_{quelato}⁸² la

¹²³ S. Chen, S. A. Pullarkat, Y. Li, P-H Leung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1823.

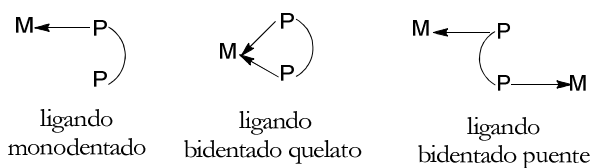
¹²⁴ N. Mungwe, A. J. Swarts, S. F. Mapolie, G. Westman, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3527.

¹²⁵ A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

reacción con ligandos fosfina provoca únicamente la ruptura de los enlaces Pd-O_{punte} manteniéndose intacta la tricoordinación del ligando al metal.



Los ligandos **difosfina** resultan interesantes debido a sus múltiples posibilidades de coordinación:

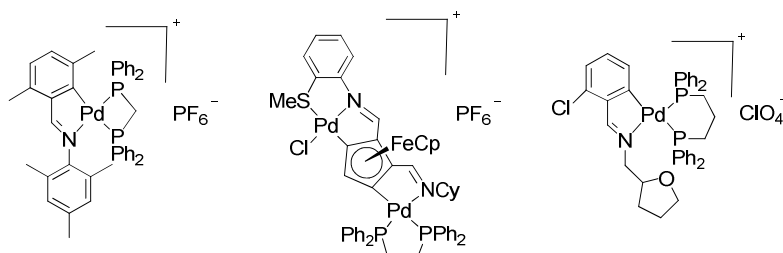


Aunque el modo de coordinación de la fosfina pueda modificarse en cierta medida controlando las condiciones de reacción, la preferencia de cada una de ellas por un tipo de coordinación depende de los sustituyentes del ligando difosfina y de los ligandos auxiliares del átomo metálico, así como de la longitud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

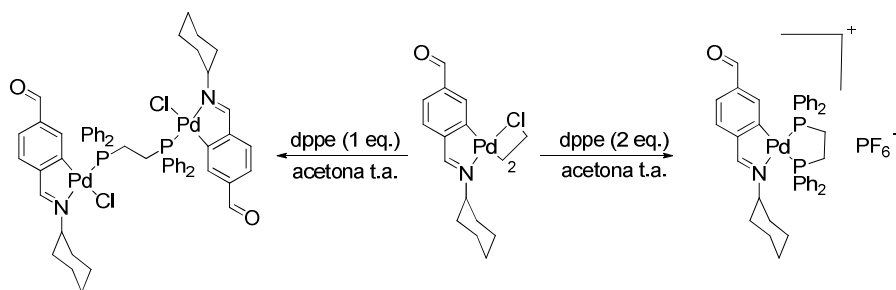
La tendencia quelatante de los ligandos $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ está determinada tanto por la longitud de la cadena como por el ángulo P-M-P, que debe ser un compromiso entre el preferido por el ligando y el preferido por el centro metálico. Dicha tendencia es máxima para $n=2$ y decrece a medida que la longitud de la cadena aumenta.

De acuerdo con esto, en la bibliografía se encuentran numerosos ejemplos en los que las difosfinas actúan como ligando quelato dando lugar a un anillo de cinco miembros^{33,72,80}. No obstante, tampoco es raro encontrar ejemplos de quelatos que formen anillos de cuatro^{126,127}, de seis miembros^{33,128} o incluso mayores¹²⁹.

¹²⁶ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 764.



Las difosfinas terciarias pueden coordinarse también a dos átomos metálicos actuando como puente entre ambos. Cuanto más voluminosos son los sustituyentes de los ligandos difosfina y mayor la cadena carbonada, la actuación de estas como ligando puente se ve favorecida frente a la coordinación de la fosfina como ligando quelato¹³⁰, estando un modo u otro de coordinación favorecido por las condiciones de reacción^{131,132}.

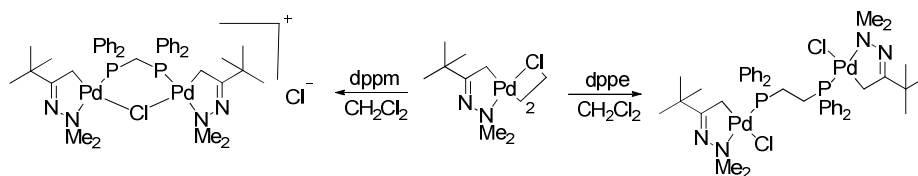


Cuando la fosfina actúa como ligando puente, la longitud de su cadena carbonada también puede influir en la estructura final de la especie ciclometalada. Así, en el siguiente ejemplo¹³³:

-
- ¹²⁷ J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22, 241.
- ¹²⁸ A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 39.
- ¹²⁹ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665, 76.
- ¹³⁰ J. Albert, R. Bosque, L. D'Andrea, J. Granell, M. Font-Bardía, T. Calvet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3617.
- ¹³¹ F. Juliá-Hernández, A. Arcas, D. Bautista, J. Vicente, *Organometallics*, **2012**, 31, 3736.
- ¹³² R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Ruiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309.
- ¹³³ J. M. Vila, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 185.

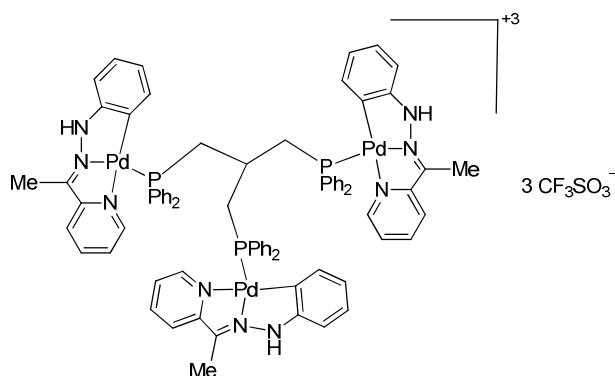
- Si la difosfina es de cadena corta (de un solo átomo de carbono), se obtienen compuestos binucleares en los que la fosfina sustituye como puente a uno de los ligandos aniónicos, manteniéndose el otro. Se obtienen así compuestos dinucleares iónicos.

- Si la difosfina es de cadena larga, se obtienen compuestos dinucleares neutros en los que sólo la difosfina actúa como puente, pasando los ligandos puente iniciales a actuar como terminales.



En el caso de las **trifosfinas**, podría pensarse en múltiples posibilidades de coordinación, pero en la práctica sólo se observan algunas de ellas:

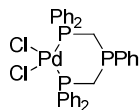
- Como ligando tridentado puente, coordinado a cada átomo de metal a través de un único átomo de fósforo^{134,135}.



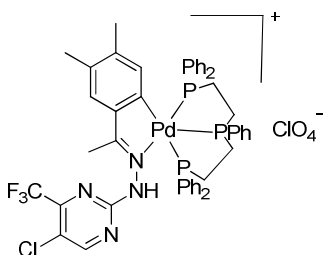
¹³⁴ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

¹³⁵ J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. Rodríguez, A. Varela, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2234.

- Como ligando bidentado quelato con un átomo de fósforo no coordinado^{136,137}.



- Como ligando tridentado bisquelato, con los tres átomos de fósforo coordinados a un único átomo metálico^{138,139}.



Reacción con carbenos N-heterocíclicos.

Las primeras investigaciones que evidencian la existencia de los carbenos datan de 1958¹⁴⁰, pero no fue hasta 1964 cuando comenzó el auge de este campo de la química con los trabajos realizados por Fischer y Maasböl¹⁴¹ sobre “carbenos metálicos”.

Los primeros estudios de complejos de metales de transición con ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC) fueron llevados a cabo por Öfele¹⁴² y Wanzlick¹⁴³ en 1968. La idea de Wanzlick de que un centro carbénico en la

¹³⁶ A. L. Balch, R. R. Guimerans y R. R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 290.

¹³⁷ J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colqhoun y M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, 313.

¹³⁸ L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1273.

¹³⁹ J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. Rodríguez, A. Varela, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2234.

¹⁴⁰ P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2024.

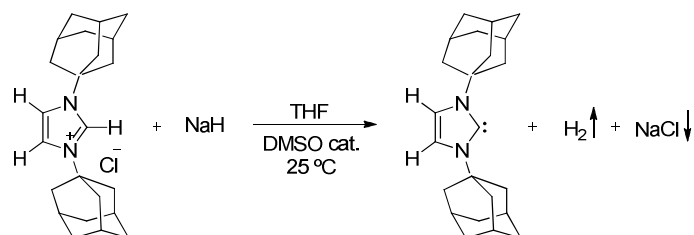
¹⁴¹ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 580.

¹⁴² K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42.

¹⁴³ H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, 7, 141.

posición 2 de un anillo de imidazol debería de ser estable como consecuencia de los efectos electrónicos ejercidos por los átomos de nitrógeno adyacentes, estableció el marco conceptual para el desarrollo posterior de la química de estas especies.

Durante los siguientes años no se prestó especial atención a dichas especies, exceptuando los trabajos llevados a cabo por Lappert¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Sin embargo, el interés por el estudio de los carbenos sufrió un cambio significativo cuando en 1988 Bertrand y colaboradores¹⁴⁷ publicaron la síntesis del primer carbeno estable, y en 1991 Arduengo y colaboradores lograron aislar y cristalizar el primer NHC libre (1,3-di(adamantil)imidazol-2-ilideno)¹⁴⁸ por desprotonación de la sal de partida.



Los carbenos *N*-heterocíclicos pertenecen al grupo de carbenos de Fischer, y se caracterizan por tener el centro carbénico conectado directamente al menos a un átomo de nitrógeno dentro del heterociclo. Estos son una buena alternativa a los ligandos clásicos donadores de dos electrones como son las fosfinas¹⁴⁹, ya que se comportan como excelentes dadores σ y pobres aceptores π , dando lugar en muchos casos a enlaces metal-carbono más fuertes¹⁵⁰.

¹⁴⁴ D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, **1972**, 72, 545.

¹⁴⁵ M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 679.

¹⁴⁶ M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 185.

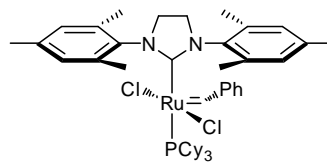
¹⁴⁷ A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6463.

¹⁴⁸ A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.

¹⁴⁹ R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5451.

¹⁵⁰ A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 1663.

Otra de las ventajas de los complejos que poseen en su estructura NHCs frente a los derivados con fosfinas, es que los primeros son catalíticamente más activos. Quizá el mejor ejemplo se encuentre en la segunda generación de catalizadores de Grubbs^{151,152} para la metátesis de alquenos, en los que el catalizador clásico de Rutenio ve sustituido el ligando PCy₃ (Cy = ciclohexil) por un ligando NHC, mejorando en gran medida su actividad.



La estabilidad de los NHCs depende tanto de factores de tipo electrónico como estérico¹⁵³. Con respecto a los factores de tipo electrónico, los átomos de nitrógeno estabilizan el carbono carbénico¹⁵⁴ debido a su carácter dador π y aceptor σ . En cuanto a los factores estéricos, los sustituyentes más voluminosos hacen el carbeno más estable cinéticamente ya que dificultan la dimerización del mismo.

Los complejos derivados de carbenos *N*-heterocíclicos de 5 miembros, especialmente los derivados de imidazol-2-ilideno¹⁵⁵, son los que han acaparado más atención hasta el momento, debido a los numerosos procedimientos existentes para su síntesis, a su elevada estabilidad y a la facilidad con que se pueden funcionalizar, lo que permite introducir de forma sencilla quiralidad en su estructura o grupos funcionales que les permitan comportarse como ligandos polidentados. Hoy en día también se pueden preparar con éxito complejos derivados de carbenos de otros heterociclos como tri-¹⁵⁶ y tetrazoles¹⁵⁷ o de tiazoles¹⁵⁸, entre otros.

¹⁵¹ J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10103.

¹⁵² M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543.

¹⁵³ S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 874.

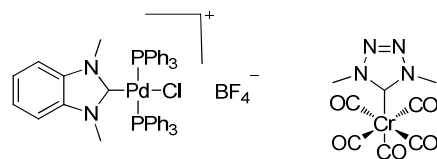
¹⁵⁴ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, 1, 75.

¹⁵⁵ T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2112.

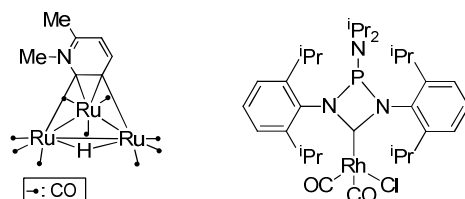
¹⁵⁶ Wei-Feng Xu, Xiao-Wei Li, Yi-Zhi Li, Xue-Tai Chen, Zi-Ling Xue, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3800.

¹⁵⁷ G. D. Frey, K. Öfele, H. G. Krist, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2622.

¹⁵⁸ G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2234.

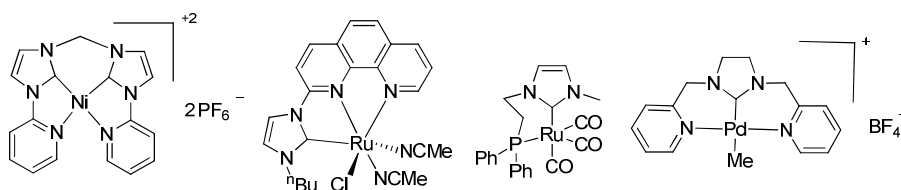


En la bibliografía también se recogen numerosos ejemplos de complejos con carbenos cíclicos de 6 miembros, como son los derivados de piridinas^{159,160}, pirazinas¹⁶¹ o pirimidinas¹⁶² entre otros. Sin embargo son menos los ejemplos de complejos con NHCs de cuatro miembros¹⁶³, debido a que su estabilidad es menor y son más difíciles de preparar que los anteriores.



Cabe destacar que en los últimos años están adquiriendo relevancia los ligandos polidentados que forman anillos quelato, y que contienen en su estructura carbenos como donadores^{164,165}, o una mezcla de éstos y otros grupos funcionales con átomos donadores de fósforo¹⁶⁶ o de nitrógeno^{167,168}.

-
- ¹⁵⁹ J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 555.
- ¹⁶⁰ M. Roselló-Merino, J. Díez, S. Conejero, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 9247.
- ¹⁶¹ J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, V. Pruneda, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 4313.
- ¹⁶² J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, V. Pruneda, *Organometallics*, **2011**, 30, 1148.
- ¹⁶³ E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2005**, 24, 338.
- ¹⁶⁴ V. S. Thoi, C. J. Chang, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6578.
- ¹⁶⁵ B. Liu, X. Liu, C. Chen, C. Chen, W. Chen, *Organometallics*, **2012**, 31, 282.
- ¹⁶⁶ J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, **2011**, 30, 826.
- ¹⁶⁷ D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 610.
- ¹⁶⁸ A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617-618, 546.



A la hora de sintetizar los complejos metálicos con ligandos carbeno, la inestabilidad del carbeno libre conlleva a que el método de preparación más sencillo sea generar el propio carbeno *in situ* por desprotonación de la sal de imidazolio correspondiente con una base adecuada (K_2CO_3 , NEt_3 , etc.)^{169,170}, y seguidamente llevar a cabo la reacción con una sal o complejo del metal. Una ruta alternativa a este método sería hacer reaccionar directamente dicha sal con un compuesto básico del metal (acetato, alcóxido, amida, etc.)¹⁷¹.



Cuando no es posible la obtención de complejos carbénicos mediante desprotonación directa de la especie catiónica, existen vías de síntesis alternativas, como por ejemplo, la reacción de adición oxidante al enlace C2-X (X = Me, halógeno)¹⁷², o la reacción de transmetalación, en la que se genera el carbeno de plata por reacción de la sal de imidazolio con un compuesto de $Ag(I)$ ¹⁷³, y a continuación se transfiere el complejo NHC de plata a otro centro metálico. Se debe tener en cuenta que los derivados de plata son fotosensibles y en algunos casos la plata puede inducir a la degradación de la sal de imidazolio precursora.

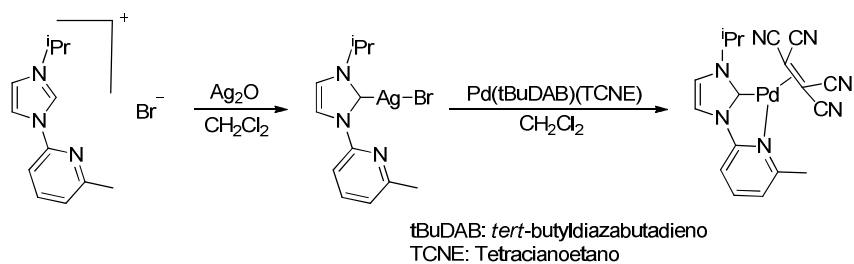
¹⁶⁹ W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 490, 149.

¹⁷⁰ A. Caballero, E. Díez-Barra, F. A. Jalón, S. Merino, J. Tejada, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617-618, 395.

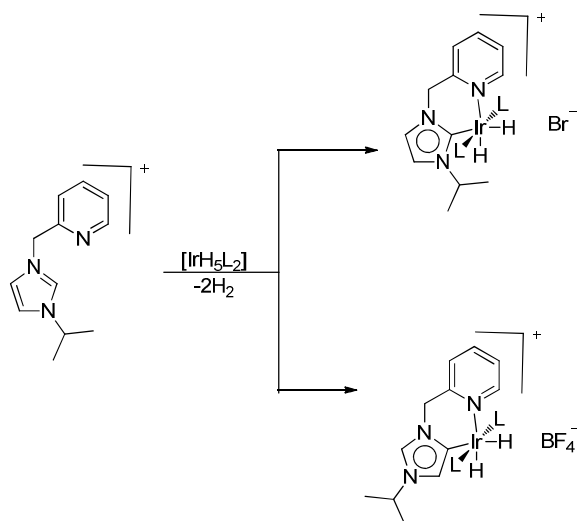
¹⁷¹ A. D. Yeung, P. Shuyi Ng, H. V. Huynh, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 112.

¹⁷² D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8317.

¹⁷³ S. Warsink, S. Bosman, J. J. Weigand, C. J. Elsevier, *Appl. Organometal. Chem.*, **2011**, 25, 276.



Cuando el carbono carbénico no es el de la posición 2, sino que es el C4 o C5, se originan los llamados carbenos anormales (aNHC), en los que el enlace metal-carbono carbénico es más lábil que en el caso de los complejos con carbenos normales (nNHC), lo que limita su utilidad en catálisis¹⁷⁴. La formación de un tipo de complejo u otro puede estar regulada, entre otros factores, por el contraión presente en la sal de imidazolio precursora. En el siguiente ejemplo el bromuro favorece la formación de nNHC y el tetrafluoroborato la formación de aNHC¹⁷⁵.



¹⁷⁴ S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10473.

¹⁷⁵ A. Kovacevic, S. Gründemann, J. R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, **2002**, 2580.

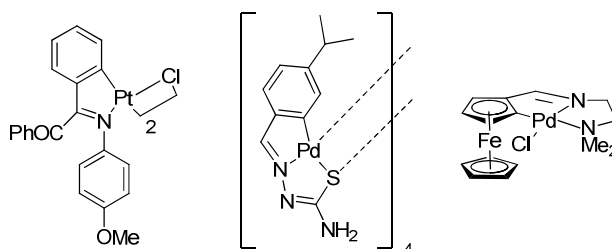
1.5. APLICACIONES.

En los últimos años el interés por el estudio de los compuestos ciclometalados se ha visto incrementado debido por un lado, a sus propiedades estructurales y electrónicas, combinadas con la facilidad de preparación y estabilidad, y por otro lado, a las potenciales aplicaciones que han mostrado en campos como la química médica, la síntesis orgánica, la catálisis homogénea, la fotoquímica o el desarrollo de cristales líquidos, entre otros.

1.5.1. *Química médica.*

El descubrimiento del *cis*-platino^{176,177} [Pt(NH₃)₂Cl₂] como agente antitumoral ha llevado a los investigadores a trabajar intensamente en este campo buscando nuevos candidatos potencialmente activos y con menores efectos secundarios.

Algunos compuestos de Pd(II) y Pt(II) con diversos ligandos como bases de Schiff¹⁷⁸, tiosemicarbazonas^{179,180} o ferroceno¹⁸¹, se han mostrado activos frente a células tumorales humanas para las que el *cis*-platino no resulta efectivo, presentando la ventaja adicional de resultar menos tóxicos que éste.



¹⁷⁶ B. Rosenberg, L. Vancamp, T. Krigas, *Nature*, **1965**, 205, 698.

¹⁷⁷ B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.

¹⁷⁸ C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. Rodríguez, J. L. García-Ruano, P.R. Raithby, J. R. Masaguez y C. Alonso, *J. Med. Chem.*, **1993**, 24, 3795.

¹⁷⁹ A.G. Quiroga, J.M. Pérez, I. López-Solera, J.R. Masaguez, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Med. Chem.*, **1998**, 9, 1399.

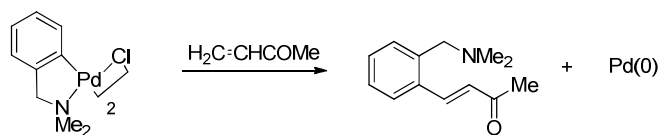
¹⁸⁰ A.G. Quiroga, J.M. Pérez, E.I. Montero, D.X. West, C. Alonso y C. Navarro-Ranniger, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 4, 293.

¹⁸¹ X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2549.

La actividad específica de este tipo de compuestos depende de los distintos sustituyentes del ligando, de la naturaleza del metal y de los coligandos de su esfera de coordinación¹⁸².

1.5.2. *Síntesis orgánica.*

Como ya hemos comentado, la formación de compuestos ciclometalados permite la activación de un enlace C-X (donde X suele ser un átomo de hidrógeno o de halógeno) próximo a un grupo donador, de tal forma que, aprovechando la reactividad del enlace M-C formado, resulta sencillo funcionalizar el ligando. Esto permite que los compuestos ciclometalados se empleen como intermedios en reacciones de inserción de pequeñas moléculas tales como alquenos, alquinos o isocianuros orgánicos en el enlace σ metal-carbono¹⁸³⁻¹⁸⁵.



Para que estas reacciones tengan aplicabilidad, debe contemplarse también el proceso de demetalación, bien sea espontánea o inducida, ya que de lo contrario no se podría obtener el compuesto orgánico puro.

1.5.3. *Catálisis homogénea.*

El uso de paladaciclos como catalizadores se describió por primera vez a mediados de los 80 en la reacción de hidrogenación de enlaces C=C donde se emplearon complejos ciclopaladados con trifenilfosfina¹⁸⁶.

Posteriormente se emplearon otro tipo de compuestos ciclometalados derivados de azobencenos, hidrazobencenos o N,N-dimetilbencilamina en reacciones de reducción de compuestos nitro-aromáticos, nitro-alquenos,

¹⁸² C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer y C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181.

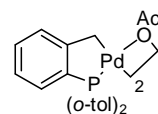
¹⁸³ I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, N. B. Karlstedt, A. V. Mitin, A. V. Cheprakov, G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622, 89.

¹⁸⁴ J. Chengebroyen, M. Linke, M. Robitzer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 687, 313.

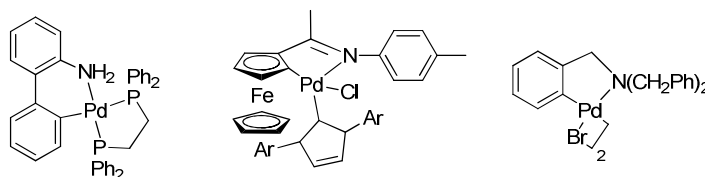
¹⁸⁵ I. Omae, *Coord. Chem. Reviews*, **2004**, 248, 995.

¹⁸⁶ L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 743.

nitrilos, alquenos, alquinos, y compuestos carbonílicos aromáticos^{187,188}. Pero no fue hasta 1995, con la publicación de la síntesis y aplicaciones catalíticas en reacciones de acoplamiento C-C de un compuesto ciclometalado dímérico con tris-*o*-tolilfosfina (paladaciclo de Herrmann-Beller)¹⁸⁹, cuando el interés por los compuestos organopaladados en el campo de la catálisis creció considerablemente. A partir de aquí se publicaron miles de artículos donde complejos ciclopaladados actúan como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C y C-N, tales como Kumada¹⁹⁰, Sonogashira¹⁹¹, Buchwald-Hartwig¹⁹², etc, pero especialmente del tipo Heck¹⁹³⁻¹⁹⁵ y Suzuki^{193,196,197}.



Paladaciclo
Herrmann-Beller



En la actualidad se piensa que las reacciones de tipo Heck y Suzuki, transcurren a través del ciclo catalítico clásico Pd(II)/Pd(0)^{198,199} en

¹⁸⁷ P. K. Santra, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.*, **1987**, 39, 279.

¹⁸⁸ A. Bose, C.R. Saha, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 49, 271.

¹⁸⁹ M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1848.

¹⁹⁰ G. Ren, X. Cui, Y. Wu, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2372.

¹⁹¹ M. Huang, Y. Feng, Y. Wu, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 376.

¹⁹² C. Xu, H-M. Li, H. Liu, Z-Q. Zhang, Z-Q. Wang, W-J. Fu, Y-Q. Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 386, 22

¹⁹³ K. Karami, N. Rahimi, M. B. Shehni, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 2428.

¹⁹⁴ A. R. Hajipour, F. Rafiee, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2669

¹⁹⁵ Y. Leng, F. Yang, K. Wei, Y. Wu, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1244.

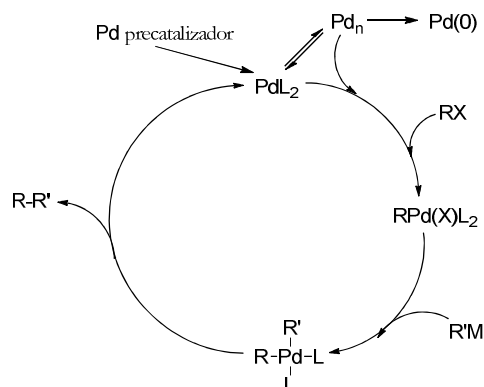
¹⁹⁶ M. Zhang, X. Cui, X. Chen, L. Wang, J. Li, Y. Wu, L. Hou, Y. Wu, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 900.

¹⁹⁷ M. S. Subhas, S. S. Racharlawar, B. Sridhar, P. K. Kennady, P. R. Likhar, M. L. Kantam, S. K. Bhargava, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, 3001.

¹⁹⁸ M. T. Reetz, J. G. Vries, *Chem. Comm.*, **2004**, 1559.

¹⁹⁹ A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderckx, J. G. de Vries, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 3285.

contraposición a la existencia de intermedios de Pd(IV), que fue postulada inicialmente para la reacción de Heck^{200,201}.



Como las reacciones transcurren a través de un ciclo Pd(II)/Pd(0), los paladacilos se utilizan como una fuente de Pd(0)²⁰², siendo el paso determinante de la reacción la ruptura con el ligando. Por lo tanto, los paladacilos más eficientes serán aquellos en los cuales la liberación del paladio no sea demasiado rápida (típica de complejos inestables térmicamente, que dan lugar a la formación de paladio metálico inactivo) ni demasiado lenta (típica de paladacilos muy resistentes térmicamente, los cuales requieren altas temperaturas para empezar la reacción y para mantener una velocidad de reacción adecuada).

1.5.4. *Metalmesógenos.*

Los metalmesógenos se pueden definir como cristales líquidos que contienen átomos metálicos²⁰³. Se caracterizan por tener una mesofase intermedia entre el estado líquido y el sólido, lo que les permite combinar las propiedades físicas de los sólidos (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.) debidas al ordenamiento tridimensional de las moléculas en el cristal, con las de los

²⁰⁰ J. M. Brunel, M. H. Hirlemann, A. Heumann, G. Buono, *Chem. Comm.*, **2000**, 1869.

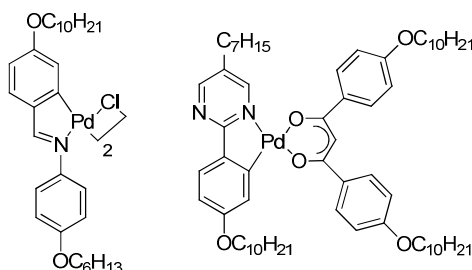
²⁰¹ J. Spencer, M. Pfeffer, *Adv. Met. Org. Chem.*, **1998**, 6, 103.

²⁰² I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4055.

²⁰³ J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, Germany, **1996**, VCH, Weinheim.

líquidos, especialmente su fluidez, lo que los hace interesantes para diversas aplicaciones tecnológicas²⁰⁴.

Además, la presencia del átomo del metal aporta a los mesógenos propiedades características de los complejos tales como el color o conductividad. Dentro de este campo, los complejos ciclometalados de Hg(II), Mn(I), Re(I) y especialmente de Pd(II) constituyen uno de los grupos más extensamente estudiados.



Estos compuestos pueden ser tanto mono como dinucleares, y se caracterizan por poseer largas cadenas hidrocarbonadas que se orientan en el espacio según el modo de coordinación de los ligandos al átomo central. Los ligandos más empleados son los derivados de iminas aromáticas²⁰⁵⁻²⁰⁷, fenilpiridina²⁰⁸ o fenilpirimidina²⁰⁹, debido principalmente a su estabilidad térmica y a la facilidad que presentan para adoptar diferentes geometrías moleculares.

En el caso de los paladaciclos dímeros derivados de los ligandos amina, se demostró que sus propiedades mejoran considerablemente con el empleo de puentes carboxilato voluminosos²¹⁰. Por ejemplo, la sustitución de un puente acetato por un puente L-lactato es determinante para que el compuesto se comporte como un cristal líquido o no²⁰⁸.

²⁰⁴ R. Gimenez, D. P. Lydon, J. L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 527.

²⁰⁵ B. B. Eran, D. Singer, K. Praefcke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 111.

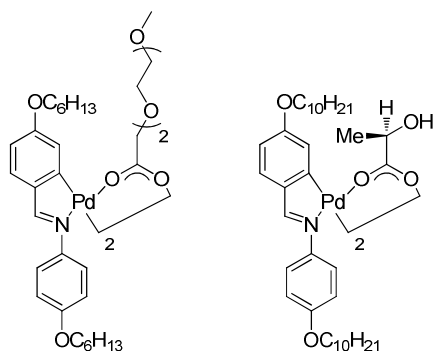
²⁰⁶ L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1189.

²⁰⁷ M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 711.

²⁰⁸ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 991.

²⁰⁹ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 887.

²¹⁰ L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel, M. P. Rodríguez-Medina, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 261.

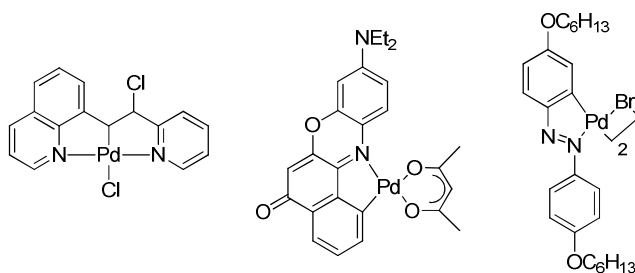


1.5.5. *Fotoquímica.*

En las últimas décadas, los compuestos orgánicos y organometálicos luminiscentes han captado mucha atención por sus aplicaciones prácticas en los diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs).

Los primeros ejemplos de compuestos ciclotalados de paladio, derivados de azobencenos asimétricos disustituídos, que presentaban propiedades luminiscentes fueron publicados por Kutal *et al.*²¹¹.

Más recientemente, dentro de este campo, podemos destacar los trabajos de Ghedini *et al.*²¹², y de Dupont y colaboradores²¹³, de derivados paladacíclicos que muestran también propiedades luminiscentes a temperatura ambiente tanto en estado sólido como en disolución.



²¹¹ Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P. A. Grutsch, M. Santhanam, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8153.

²¹² M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198.

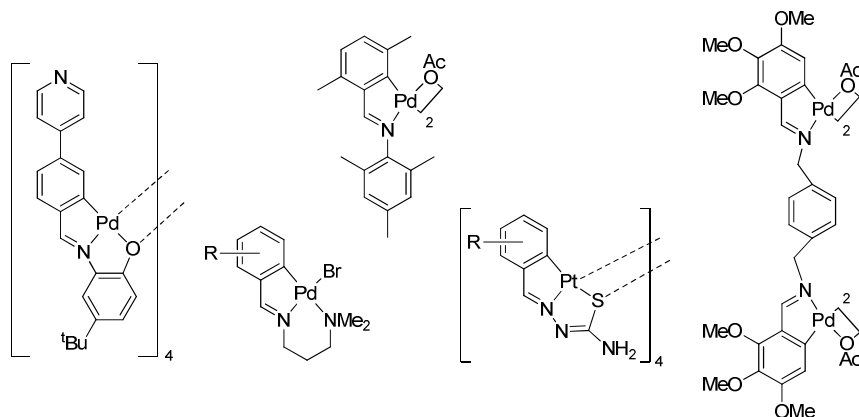
²¹³ C. S. Consorti, G. Ebeling, F. Rodembusch, V. Stefani, P. R. Livotto, F. Rominger, F. H. Quina, C. Yihwa, J. Dupont, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 530.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

El grupo de investigación del Departamento de Química Fundamental de la Universidad de A Coruña denominado "Química Organometálica" (Ref. G000220 en el Catálogo de Investigación de la UDC), se dedica, desde sus comienzos, a la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad de compuestos ciclotmetalados.

Una parte importante del trabajo llevado a cabo a lo largo de los años se ha dedicado al estudio de la reacción de ciclotmetalación sobre ligandos de naturaleza diversa. Estos los podemos agrupar en bidentados [C,N] derivados de bases de Schiff sencillas^{1,2}, de ferroceniliminas³ o de imidazoles⁴, en tridentados [C,N,N]⁵⁻⁷, [C,N,O]⁸⁻¹⁰ o [C,N,S]¹¹⁻¹³ y en tetradentados derivados de bases de Schiff dobles tipo [C,N,N,C]¹⁴ o [N,C,C,N]^{15,16}.

- ¹ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2010**, 29, 3303.
- ² R. Ares, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3655.
- ³ J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, M. Mariño, J. Martínez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 577.
- ⁴ M. Lousame, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2055.
- ⁵ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, A. Varela, M. T. Pereira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30, 396.
- ⁶ J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. Rodríguez, A. Varela, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2234.
- ⁷ A. Fernández, P. Uría, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 620, 8.
- ⁸ N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.
- ⁹ J. J. Fernández, N. Gómez-Blanco, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2679.
- ¹⁰ A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.
- ¹¹ D. Lata, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, 41, 30.
- ¹² D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199.
- ¹³ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 105.
- ¹⁴ M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, *Organometallics*, **2002**, 21, 3628.
- ¹⁵ A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30, 386.



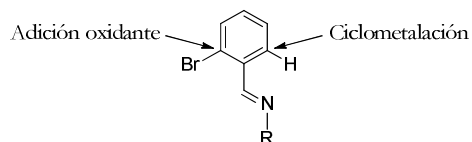
Los resultados obtenidos se refieren en su mayor parte a compuestos ciclometalados de Pd(II), si bien se han sintetizado también complejos de Pt(II)^{11,17} y Mn(I)¹⁸.

Particularmente inusual es el comportamiento de los ligandos tiosemicarbazona de tipo [C,N,S] y de bases de Schiff de tipo [C,N,O] derivadas de *orto*-aminofenoles que forman complejos ciclometalados con estructuras tetraméricas. En esta estructura el átomo azufre o el átomo de oxígeno actúan como puente entre dos centros de paladio manteniendo unida la estructura oligomérica.

El grupo ha mostrado especial interés por el estudio de la regioselectividad en la reacción de ciclopaladación, observando que la naturaleza y posición de los sustituyentes del anillo fenílico son determinantes en la posición de metalación¹⁹⁻²¹.

-
- ¹⁶ A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, M. T. Pereira, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 895.
- ¹⁷ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 93.
- ¹⁸ A. Suárez, F. Faraldo, J. M. Vila, H. Adams, A. Fernández, M. López-Torres, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 656, 270.
- ¹⁹ S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2925.
- ²⁰ B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.
- ²¹ J. M. Vila, A. Suárez, M. T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso, *Polyhedron*, **1987**, 6, 1003.

También se ha comprobado que durante la reacción de ciclometalación con sales de Pd(II) se activa preferentemente un enlace C-H frente a un enlace C-halógeno, pudiendo cambiarse esta tendencia empleando complejos de Pd(0) para favorecer la reacción de adición oxidante sobre dichos enlaces²². Esto puede suponer una ventaja ya que la presencia de sustituyentes halogenados permite dirigir la metalación hacia una posición de otra manera inactiva.

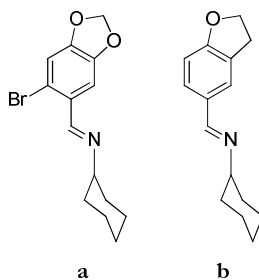


Otra línea de estudio es la reactividad de dichos complejos frente a ligandos aniónicos como acetilacetonato y ciclopentadienilo²³, ligandos neutros como, fosfinas terciarias²⁴, aminas^{2,25} y más recientemente carbenos.

-
- ²² J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.
- ²³ J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, M. Mariño, J. Martínez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 577.
- ²⁴ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665, 76.
- ²⁵ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 31.

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se ha desarrollado dentro de las líneas de investigación en curso acerca de la reacción de ciclometalación sobre ligandos bidentados y tridentados, planteándose los siguientes objetivos:

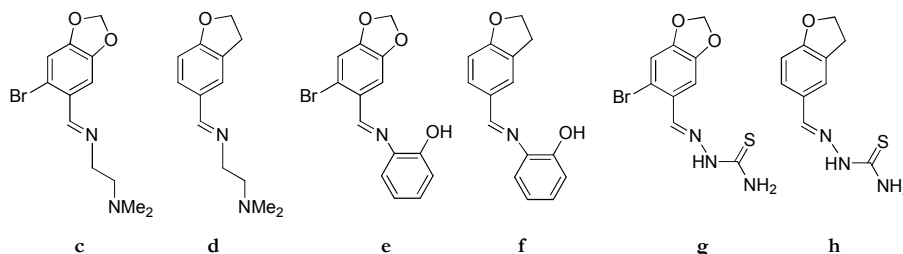
- Estudio comparativo de la regioselectividad de la reacción de *orto*-metalación en ligandos base de Schiff bidentados sustituidos con un grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ frente a aquellos que contienen OCH_2O .



- Estudio de la regioselectividad de la reacción en ligandos base de Schiff bidentados sustituidos con un grupo metilendioxo y un átomo de bromo.

- Aplicación de la reacción de adición oxidante a la síntesis de complejos ciclometalados derivados de los ligandos funcionalizados en *orto* con átomos de bromo.

- Extensión de los estudios llevados a cabo sobre bases de Schiff bidentadas a bases de Schiff tridentadas de tipo $[\text{C},\text{N},\text{N}]$ y $[\text{C},\text{N},\text{O}]$ y tiosemicarbazonas.



- Estudio de la reactividad de los complejos sintetizados frente a ligandos mono-, di- y trifosfina terciaria.

- Estudio de la reactividad de los complejos sintetizados frente a ligandos carbeno *N*-heterocíclicos mono- y polidentados.

Nos gustaría resaltar que, como en toda investigación, los objetivos propuestos al comienzo del trabajo han ido evolucionando según los resultados obtenidos en su desarrollo, planteando nuevas dudas y abriendo nuevas vías de estudio. Así, y en contra de lo esperado según los objetivos arriba planteados, los ligandos tiosemicarbazona no pudieron ser metalados ni por vía directa ni a través de reacciones de adición oxidante. Sin embargo, hemos considerado de interés introducir los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Por otra parte, con el fin de optar a la mención de Doctorado Internacional, se ha realizado una estancia de tres meses en el Imperial College London bajo la supervisión de la Dra. King Kuok (Mimi) Hii, directora de un grupo de investigación dedicado, entre otras cosas, al estudio de la aplicación de complejos metálicos, especialmente de Pd(II), en la síntesis de compuestos orgánicos, mediante reacciones tanto catalíticas como estequiométricas. De acuerdo con esto, en el trabajo realizado en el Imperial College se llevó a cabo la síntesis de diversos compuestos ciclometalados con ligandos fosfina, análogos a otros cuya actividad como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado Buchwald-Hartwig ha sido demostrada. Dado que su participación en el mecanismo de la reacción no se conoce con exactitud, se llevaron a cabo estudios mediante la técnica EXAFS (realizados en Diamond, U. K. y en ESRF, Grenoble, Francia y cuyos datos aún no han sido analizados).

3. 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, 99.7%)
- Acido acético (Aldrich, 99.8%)
- Cloroformo (Panreac, 99.9%)
- Dicloroetano (Aldrich, 99.8%)
- Diclorometano^a (Panreac, 99.8%)
- Dietiléter^b (Panreac, 99.7%)
- Dimetilformamida (Panreac, 99.8 %)
- Etanol absoluto (Panreac, 99.5%)
- Hexano (Panreac, 95%)
- Metanol (Panreac, 99.5%)
- Tetrahidrofurano^b (Panreac, 99.5%)
- Tolueno^b (Panreac, 99.5%)

^a Se empleó previo secado con CaCl₂ seguido por deshidratación con reflujo sobre CaH₂ y destilación bajo atmósfera de argón.

^b Se empleó previa deshidratación por reflujo sobre hilo de sodio y destilación bajo atmósfera de argón.

3.1.2. *Reactivos.*

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

Reactivos inorgánicos:

Fosfinas

- Bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina; **trifos** (Aldrich, 97%)
- Bis(difenilfosfina)metano; **dppm** (Acros, 97%)
- *trans*-1,2-Bis(difenilfosfina)etano; **t-dppe** (Aldrich, 97%)
- Trifenilfosfina (Fluka, 97%)

Sales de metales de transición

- Acetato de paladio (Fluka, 47% Pd)
- Cloruro de paladio (Fluka, 60% Pd)
- Tetracloropaladato potásico (Aldrich, 98%)
- Tris(dibencilidenacetona)dipaladio (Aldrich, 98%)

Sales de imidazol

- Bromuro de 1-alil-3-metilimidazolio (Aldrich, 97%)
- Cloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio (Aldrich)
- Cloruro de 1,3-diisopropilimidazolio (Aldrich, 97%)
- 1-Metilimidazol (Fluka, 99%)
- Tiazol (Aldrich, 99%)
- 1-(Trimetilsilil)imidazol (Fluka, 98%)

Otros reactivos inorgánicos

- Acetato sódico (Aldrich, 99%)
- Acido clorhídrico (Panreac, 37%)
- Bis(trimetilsilil)amiduro potásico (Aldrich, 1 M en THF)
- Celita (Fluka)
- Cloruro de litio (Aldrich, 99%)
- Cloruro sódico (Scharlau, 99.8%)
- Óxido de plata(I) (Aldrich, 99%)
- Hexafluorofosfato amónico (Fluka, 98%)
- *tert*-Butóxido potásico (Aldrich, 95%)
- Tetrafluoroborato sódico (Aldrich, 98%)
- Trifluorometanosulfonato de metilo (Aldrich, 99%)
- Trifluorometanosulfonato de plata (Aldrich, 99%)

Reactivos orgánicos:Aldehidos

- 6-Bromopiperonal (Aldrich, 97%)
- 2,3-Dihidrobenzofurano-5-carboxaldehido (Aldrich, 97%)

Aminas

- 2-Amino-4-*tert*-butilfenol (Aldrich, 98.9%)
- Ciclohexilamina (Fluka, 99.5%)
- N, N-Dimetiletildiamina (Aldrich, 95%)

Otros reactivos orgánicos

- 2,6-Bis(bromometil)piridina (Aldrich, 98%)
 - 2-Bromopiridina (Aldrich, 99%)
 - 1-Clorometil-4-fluorobenceno (Aldrich, 99%)
 - Tiosemicarbazida (Fluka, 98%)
-
- En el relleno de las columnas cromatográficas se utilizó gel de sílice 60 (Fluka) de 70-230 mallas ASTM, actividad 2-3 según Brockmann.
 - Para la preparación de las pastillas de IR se empleó bromuro potásico (Aldrich, 99%, grado FT-IR).
 - Para la realización de los espectros de los compuestos se empleó como disolvente CDCl_3 (SDS, 99.8%), CD_2Cl_2 (Panreac, 99.5%) y $\text{DMSO}-d_6$ (SDS, 99.8%).

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los complejos sintetizados se ha hecho de acuerdo con los resultados obtenidos mediante las siguientes técnicas. Los resultados se recogen para cada compuesto en la parte experimental.

3.2.1. Espectroscopia de RMN.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ y de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300.0 MHz para ^1H , 121.5 MHz para $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$, 75.5 MHz para $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$), y BRUKER AC-500F (500.0 MHz para ^1H , 202.5 MHz para $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$, 125.8 MHz para $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$).

3.2.2. Espectroscopia de IR.

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Satellite FTIR en la zona comprendida entre 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras se prepararon como pastillas en KBr o como suspensión en Nujol. Para la realización de los espectros ATR (Attenuated Total Reflectance) se usó un espectrometro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR.

3.2.3. Espectrometría de masas.

Los espectros de masas se registraron utilizando un espectrómetro de masas de sector magnético *Thermo MAT95XP*, mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB) con iones Cs^+ utilizando alcohol nitrobenzílico como matriz (3-NBA), o utilizando un espectrómetro *LC-Q-q-TOF Applied Biosystems QSTAR Elite*, mediante la técnica de electrospray (ESI).

3.2.4. Medidas de conductividad.

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

3.2.5. Difracción de RX.

Las medidas de la intensidad de los rayos difractados por cada cristal fueron tomadas en los difractómetros SIEMENS SMART CCD 1K y BRUKER X8 APEX mediante el método de barrido en omega-phi. La totalidad de las reflexiones medidas fueron corregidas de los efectos de Lorentz y polarización; se efectuó, además, una corrección de absorción empleando un método semiempírico basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría mediante el uso del programa SADABS. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por el método de mínimos cuadrados de matriz completa de F^2 . Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones calculadas y se refinaron vinculados al átomo a que estaban unidos. Se prosiguió el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados, teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides. La resolución y posterior refino de la estructura se llevó a cabo empleando el paquete de programas SHELX-97¹.

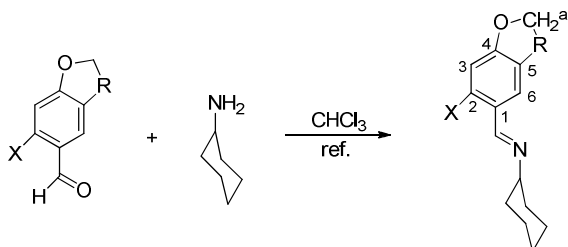
Los resultados de las medidas realizadas para aquellos compuestos en los que ha sido posible la aplicación de esta técnica, se recogen en las **tablas 1-30** del apéndice.

En el cristal del compuesto **6b** se observa que los átomos de carbono C9-C13 del anillo ciclohexilo del ligando ciclometalado están desordenados

¹ G. M. Sheldrich, SHELX-97, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.

ocupando dos posiciones que se han tenido en cuenta a la hora de refinar el cristal asignándoles factores de ocupación complementarios (38/62%) a cada uno de los componentes de dicho desorden. El desorden también afecta a los átomos C9, C11 y C12 del grupo CH₂NMe₂ del ligando ciclotmetalado en el cristal de **13c** por lo que se han refinado con ocupaciones complementarias de aproximadamente 60/40%. En el caso del cristal de **3e** el desorden afecta a los átomos de carbono C24 y C25 del grupo isopropilo del ligando carbeno y C16-C18 del grupo *tert*-butilo del ligando base de Schiff ciclotmetalado. En ambos casos los mencionados grupos están desordenados en dos posiciones que se han refinado con factores de ocupación de aproximadamente 50/50% para los dos componentes de desorden del primero y 40/60% para los que afectan al grupo *tert*-butilo. Los elipsoides de probabilidad de uno de los grupos isopropilo del ligando carbeno de **6a** resultaron ser un poco más elongados de lo que sería ideal, lo que podría indicar la presencia de un patrón de desorden similar al encontrado en el cristal de **3e**; sin embargo, los intentos de incluir dicho desorden en el modelo refinado no fueron concluyentes, por lo que se decidió no contemplarlo en el modelo final. El refino del cristal de **9a** condujo a unos residuales ($R_1 = 0.0843$ y $wR_2 = 0.2817$) mayores de lo deseable indicando que la calidad del cristal no era óptima. Por esta razón los átomos C19-C21 del grupo alilo, así como el C8 del grupo ciclohexilo no pudieron ser refinados anisotrópicamente. No obstante, la calidad de los datos ha permitido confirmar la estructura molecular propuesta a partir de los datos espectroscópicos, por lo que se optó por incluir los resultados llevados a cabo sobre este cristal, siempre teniendo en cuenta las limitaciones que se derivan de lo anteriormente expuesto.

3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.

3.3.1. Síntesis de los ligandos a y b y sus compuestos derivados.3.3.1.1. Síntesis de los ligandos.2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆H₂C(H)=N(C₆H₁₁) (a)4,5-(OCH₂CH₂)C₆H₃C(H)=N(C₆H₁₁) (b)

a; X = Br, R = O

b; X = H, R = CH₂^b

Una mezcla del aldehído correspondiente y ciclohexilamina en cloroformo (50 mL) se calentó a reflujo durante 8 h en un aparato Dean-Stark modificado. Terminado el reflujo, se dejó enfriar y se eliminó el disolvente a presión reducida dando lugar a los ligandos deseados con buenos rendimientos.

	Aldehído		Ciclohexilamina	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
a	1.000	4.366	0.450	4.537
b	1.000	6.749	0.703	7.087

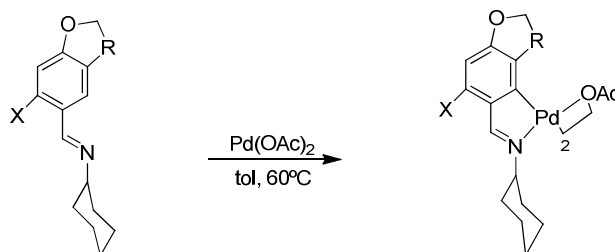
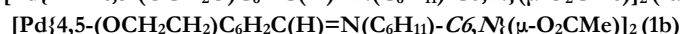
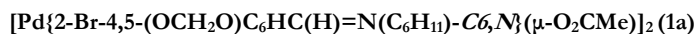
a; Sólido blanco. *Rto.*: 98%

An. elem. (%): C, 54.3; H, 5.6; N, 4.7; calculado para C₁₄H₁₆NO₂Br: C, 54.2; H, 5.2; N, 4.5. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1624h cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.55 [s, 1H, H₁], 7.52 [s, 1H, H₆], 6.98 [s, 1H, H₃], 5.99 [s, 2H, OCH₂O]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 157.06 [s, C=N], 150.09 [s, C₄], 147.73 [s, C₅], 128.91 [s, C₁], 116.91 [s, C₂], 112.42 [s, C₃], 107.84 [s, C₆], 101.99 [s, OCH₂O], 69.48 [s, C₇], 34.39 [s, C₈/C₁₂], 25.64 [s, C₁₀], 24.71 [s, C₉/C₁₁].

b; Sólido marrón. *Rto.*: 98%

An. elem. (%): C, 78.9; H, 8.2; N, 6.5; calculado para C₁₅H₁₉NO: C, 78.5; H, 8.3; N, 6.1. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1638 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.21 [s, 1H, H_i], 7.69 [s, 1H, H₆], 7.37 [d, 1H, H₂, ³*J*(H₂H₃) = 8.2], 6.77 [d, 1H, H₃], 4.58 [t, 2H, CH₂^a, ³*J*(H^aH^b) = 8.6], 3.18 [t, 2H, CH₂^b]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 162.00 [s, C₄], 158.08 [s, C=N], 129.61 [s, C₃], 129.58 [s, C₅], 127.62 [s, C₁], 123.76 [s, C₆], 108.86 [s, C₂], 71.59 [s, CH₂^a], 69.71 [s, C₇], 34.41 [s, C₈/C₁₂], 29.09 [s, CH₂^b], 25.54 [s, C₁₀], 24.79 [s, C₉/C₁₁].

3.3.1.2. Síntesis de los compuestos ciclotmetalados derivados de los ligandos **a** y **b**.



a; X = Br, R = O

b; X = H, R = CH₂

1a; X = Br, R = O

1b; X = H, R = CH₂

Sobre una disolución de ligando en tolueno anhidro (20 mL) se añadió la cantidad adecuada de acetato de paladio(II), se burbujeó una corriente de argón durante 5 min y la mezcla resultante se calentó a 60 °C durante 24 h en un tubo Schlenk. Posteriormente se filtró a través de celita para eliminar el residuo de Pd(0) y se eliminó el disolvente a vacío. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente 5-10% EtOH/CH₂Cl₂.

	Ligando		Pd(OAc) ₂	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
1a	0.457	1.475	0.301	1.341
1b	0.232	1.014	0.207	0.922

1a; Sólido amarillo. *Rto.*: 71%

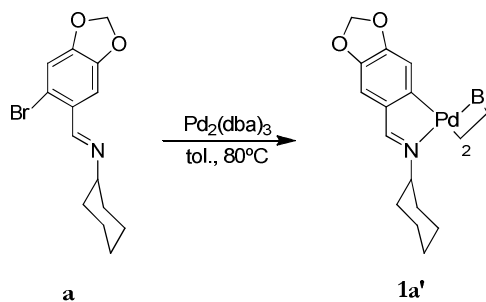
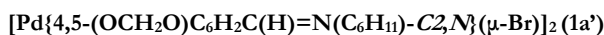
An. elem. (%): C, 40.4; H, 3.7; N, 2.8; calculado para $C_{32}H_{36}N_2O_8Br_2Pd_2$: C, 40.5; H, 3.8; N, 2.9. **IR**: $\nu(C=N)$ 1604h, $\nu_{as}(COO)$ 1581f, $\nu_s(COO)$ 1427f cm^{-1} .

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 7.67 [s, 1H, H_i], 6.65 [s, 1H, H_3], 5.94, 5.90 [s, 2H, OCH_2O], 2.02 [s, 3H, CH_3CO_2]. **RMN 1H** (300 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm, J Hz): δ = 7.67 [s, 1H, H_i], 6.88 [s, 1H, H_3], 6.01, 5.95 [s, 2H, OCH_2O], 1.87 [s, 3H, CH_3CO_2]. **RMN $^{13}C-\{^1H\}$** (75.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 182.10 [s, CH_3CO_2], 168.63 [s, $C=N$], 151.03 [s, C_4], 148.89 [s, C_5], 139.90 [s, C_1], 128.86 [s, C_6], 113.47 [s, C_2], 108.31 [s, C_3], 100.99 [s, OCH_2O], 64.89 [s, C_7], 34.61 [s, C_8/C_{12}], 26.01 [s, C_{10}], 25.59, 25.56 [s, C_9/C_{11}], 23.31 [s, CH_3CO_2]. **MS-FAB**: m/z = 417.8 [$\{(L-H)Pd\}H]^+$, 890.6 [$\{(L-H)_2Pd_2(OAc)\}H]^+$, 949.6 [$\{(L-H)_2Pd_2(OAc)_2\}H]^+$.

1b; Sólido verde. *Rto.*: 56%

An. elem. (%): C, 40.4; H, 4.7; N, 2.8; calculado para $C_{34}H_{42}N_2O_6Pd_2$: C, 51.8; H, 5.4; N, 3.6. **IR**: $\nu(C=N)$ 1610h, $\nu_{as}(COO)$ 1571f, $\nu_s(COO)$ 1412f cm^{-1} .

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 7.21 [s, 1H, H_i], 6.93 [d, 1H, H_2 , $^3J(H_2H_3) = 7.9$], 6.44 [d, 1H, H_3], 4.58, 4.44 [m, 2H, CH_2^a], 3.46, 2.96 [m, 2H, CH_2^b], 2.11 [s, 3H, CH_3CO_2]. **RMN $^{13}C-\{^1H\}$** (75.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 180.64 [s, CH_3CO_2], 167.01 [s, $C=N$], 160.27 [s, C_4], 150.25 [s, C_6], 140.51 [s, C_1], 131.70 [s, C_5], 127.58 [s, C_3], 104.95 [s, C_2], 71.81 [s, CH_2^a], 64.33 [s, C_7], 34.65, 30.57 [s, C_8/C_{12}], 29.93 [s, CH_2^b], 26.15, 25.70, 25.52 [s, $C_9/C_{10}/C_{11}$], 23.52 [s, CH_3CO_2].

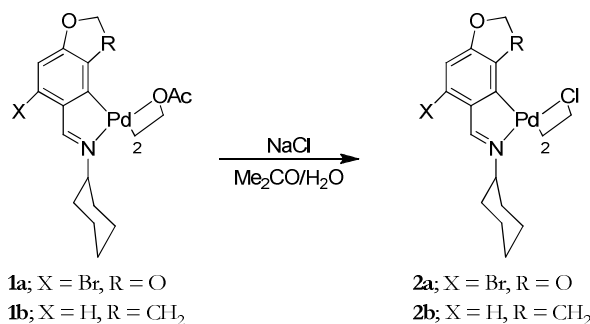
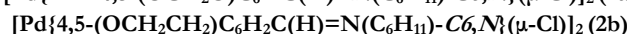
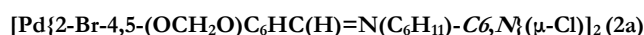


Sobre una disolución del ligando **a** (0.297 g, 0.958 mmol) en tolueno seco (20 mL) se añadió $Pd_2(dba)_3$ (0.399 g, 0.436 mmol) y se burbujeó una

corriente de argón durante 5 min. La suspensión resultante se calentó a 80 °C durante 24 h en un tubo Schlenk. Una vez finalizada la reacción, se filtró el sólido obtenido, se lavó con tolueno y se secó a vacío.

1a'; Sólido verde oscuro. *Rto.*: 71%

An. elem. (%): C, 40.3; H, 3.5; N, 3.2; calculado para $C_{28}H_{32}N_2O_4Br_2Pd_2$: C, 40.4; H, 3.9; N, 3.4. **IR**: $\nu(C=N)$ 1613d cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.05 [s, 1H, H_i], 7.40 [s, 1H, H_6], 6.99 [s, 1H, H_3], 5.94 [s, 2H, OCH_2O]. **MS-FAB**: m/z = 752.9 [(L-H) $_2Pd_2Br$] $^+$, 832.8 [(L-H) $_2Pd_2Br_2$] $^+$.



Sobre una disolución del compuesto ciclometalado en acetona (15 mL) se añadió lentamente una disolución saturada de cloruro sódico, observándose la aparición inmediata de un precipitado. La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 24 h, tras las cuales el precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío dando lugar al producto deseado.

Ciclometalado		
	m (g)	mmol
2a	0.450	0.474
2b	0.200	0.254

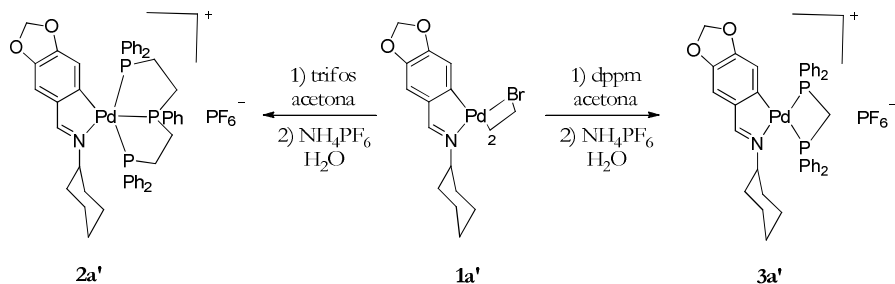
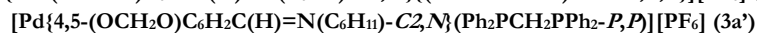
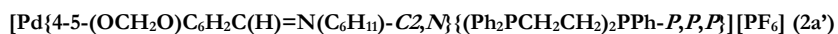
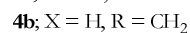
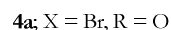
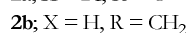
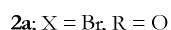
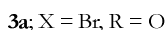
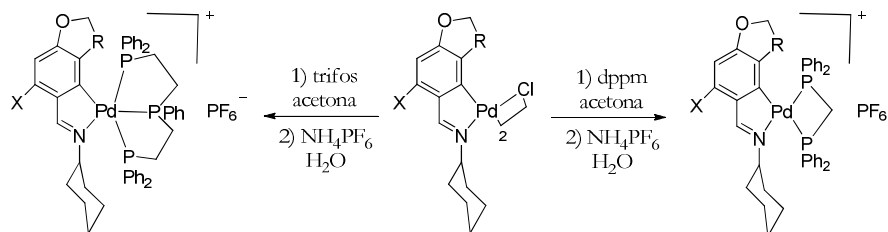
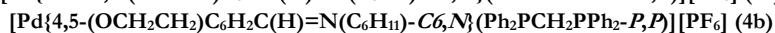
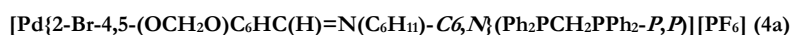
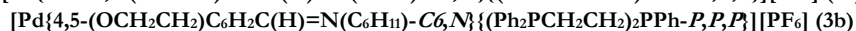
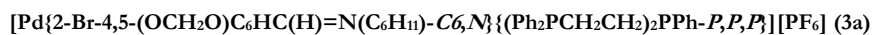
2a; Sólido verde claro. *Rto.*: 63%

An. elem. (%): C, 37.4; H, 3.4; N, 3.0; calculado para $C_{28}H_{30}N_2O_4Cl_2Br_2Pd_2$: C, 37.3; H, 3.3; N, 3.1. **IR**: $\nu(C=N)$ 1597f cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.98 [s, 1H, H_i], 6.68 [s, 1H, H_3], 5.91 [s, 2H, OCH_2O]. **RMN 1H** (300 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.06 [s, 1H, H_i], 6.96 [s, 1H,

H₃], 6.06 [s, 2H, OCH₂O]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 169.52 [s, C=N], 150.72 [s, C₄], 148.83 [s, C₅], 139.58 [s, C₁], 127.59 [s, C₆], 113.54 [s, C₂], 108.76 [s, C₃], 100.81 [s, OCH₂O], 66.65 [s, C₇], 32.88 [s, C₈/C₁₂], 29.68 [s, C₁₀], 25.36 [s, C₉/C₁₁]. **MS-FAB**: m/z = 415.9 [(L-H)PdCl]⁺, 866.6 [{(L-H)₂Pd₂Cl}H]⁺.

2b; Sólido amarillo. *R*_{td}: 84%

An. elem. (%): C, 48.4; H, 4.8; N, 3.7; calculado para C₃₀H₃₆N₂O₂Cl₂Pd₂: C, 48.7; H, 4.9; N, 3.8. **IR**: ν(C=N) 1612f cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 7.70 [s, 1H, H_i], 7.03 [d, 1H, H₂, ³J(H₂H₃) = 7.9], 6.49 [d, 1H, H₃], 4.51 [t, 2H, CH₂^a, ³J(H^aH^b) = 8.8], 3.46 [m, 2H, CH₂^b]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 169.85 [s, C=N], 160.65 [s, C₄], 148.98 [s, C₆], 140.44 [s, C₁], 133.74 [s, C₅], 128.44 [s, C₃], 105.91 [s, C₂], 71.75 [s, CH₂^a], 65.39 [s, C₇], 33.19 [s, C₈/C₁₂], 29.68 [s, CH₂^b], 25.58 [s, C₉/C₁₀/C₁₁]. **MS-FAB**: m/z = 334.0 [(L-H)Pd]⁺, 705.1 [{(L-H)₂Pd₂Cl}H]⁺.

3.3.1.3. *Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.*

Sobre una suspensión del dímero en acetona (10 mL) se añadió la polifosfina correspondiente y la disolución resultante se agitó a t.a. durante 30 min, transcurridos los cuales se añadió hexafluorofosfato amónico (6 eq.) y se agitó durante 1 h más. A continuación, se añadió agua lentamente hasta la aparición de un precipitado y se agitó a t.a. durante 24 h. El precipitado obtenido en el medio de reacción se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío dando lugar al producto final.

	Ciclometalado		Fosfina	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
3a	0.020	0.022	0.024	0.044
3b	0.020	0.027	0.029	0.054
2a'	0.040	0.048	0.051	0.097
4a	0.050	0.055	0.042	0.110
4b	0.020	0.027	0.021	0.054
3a'	0.039	0.047	0.036	0.094

3a; Sólido amarillo pálido. *Rto.*: 84%

An. elem. (%): C, 52.5; H, 4.6; N, 1.4; calculado para $C_{48}H_{48}NO_2P_4BrF_6Pd$: C, 52.6; H, 4.4; N, 1.3. **IR**: $\nu(C=N)$ 1612 cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 8.54 [s, 1H, H_i], 6.59 [s, 1H, H_3], 4.53 [s, 2H, OCH_2O]. **RMN ^{31}P - $\{^1H\}$** (121.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 84.45 [t, 1P], 41.96 [d, 2P, $^3J(PP) = 24$]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 165.55 [d, C=N, $^3J(PC=N) = 4.3$], 151.62 [s, C_4], 146.80 [d, C_5 , $^3J(PC_5) = 7.0$], 140.35 [d, C_6 , $^2J(PC_6) = 108.5$], 135.00 [d, C_1 , $^3J(PC_1) = 2.7$], 119.14 [d, C_2 , $^4J(PC_2) = 10.2$], 109.23 [s, C_3], 99.64 [s, OCH_2O], 66.80 [s, C_7], 32.92 [s, C_8/C_{12}], 31.55, 25.69 [m, $P(CH_2)_2P$], 25.39 [s, C_{10}], 25.10 [s, C_9/C_{11}]. *P-fenilos*; 133.03 [ta, C_i], 132.81 [ta, C_o], 131.99 [ta, C_o], 131.73 [s, C_p], 131.33 [ta, C_o], 131.71 [s, C_p], 131.01 [ta, C_i], 130.45 [s, C_p], 129.54 [ta, C_i], 129.50 [d, C_m], 128.79 [ta, C_m], 128.13 [ta, C_m]. **MS-FAB**: $m/z = 737.0$ [(L-H-Br)Pd(trifos)]⁺, 950.1 [(L-H)Pd(trifos)]⁺. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 122.9$ S cm^2 mol^{-1} (en CH_3CN).

3b; Sólido amarillo pálido. *Rto.*: 80%

An. elem. (%): C, 58.1; H, 5.1; N, 1.3; calculado para $C_{49}H_{51}NOP_4F_6Pd$: C, 58.0; H, 5.1; N, 1.4. **IR**: $\nu(C=N)$ 1617 cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 8.24 [s, 1H, H_i], 7.06 [d, 1H, H_2 , $^3J(H_2H_3) = 7.9$], 6.41 [d, 1H, H_3], 3.33 [t, 2H, CH_2^a , $^3J(H^aH^b) = 8.6$], 2.99 [m, 2H, CH_2^b]. **RMN ^{31}P - $\{^1H\}$** (121.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 79.51 [t, 1P], 37.90 [d, 2P, $^3J(PP) = 25.8$]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 166.12 [d, C=N, $^3J(PC=N) = 3.9$], 162.82 [d, C_6 , $^2J(PC_6) = 109.5$], 161.00 [d, C_4 , $^4J(PC_4) = 8.2$], 138.16 [d, C_1 , $^3J(PC_1) = 3.5$], 136.95 [d, C_5 , $^3J(PC_5) = 2.6$], 133.75 [d, C_3 , $^5J(PC_3) = 7.8$], 105.01 [s, C_2], 71.09 [s, CH_2^a], 65.12 [s, C_7], 33.71 [s, C_8/C_{12}], 31.49, 25.51 [m, $P(CH_2)_2P$], 29.69 [s, CH_2^b], 25.64 [s, C_{10}], 25.35 [s, C_9/C_{11}]. *P-fenilos*; 133.17 [ta, C_i], 133.05 [ta, C_o], 132.15 [ta, C_i],

131.26 [ta, C_o], 131.25 [d, C_o], 131.18 [s, C_p], 130.50 [ta, C_i], 130.45 [s, C_p], 129.37 [d, C_m], 128.83 [ta, C_m], 128.76 [ta, C_m]. **MS-FAB**: $m/z = 862.2$ [(L-H)Pd(trifos)]⁺. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 130.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en CH₃CN).

2a'; Sólido amarillo pálido. *Rto.*: 89%

An. elem. (%): C, 56.8; H, 4.8; N, 1.3; calculado para C₄₈H₄₉NO₂P₄F₆Pd: C, 56.7; H, 4.9; N, 1.4. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1596d cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 7.94$ [s, 1H, H_i], 6.82 [d, 1H, H₆], 5.70 [s, 2H, OCH₂O], 5.18 [d, 1H, H₃, $^4J(\text{PH}_3) = 7.7$]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 85.45$ [d, 2P, $^3J(\text{PP}) = 26.3$], 43.7 [t, 1P]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 165.12$ [d, C=N, $^3J(\text{PC}=\text{N}) = 5.1$], 158.98 [d, C₂, $^2J(\text{PC}_2) = 114.9$], 147.99 [d, C₄, $^4J(\text{PC}_4) = 11.7$], 145.8 [s, C₅], 136.58 [d, C₁, $^3J(\text{PC}_1) = 4.7$], 117.54 [s, C₃], 110.40 [d, C₆, $^4J(\text{PC}_6) = 7.5$], 100.39 [s, OCH₂O], 66.75 [s, C₇], 33.68 [s, C₈/C₁₂], 33.23, 26.85 [m, P(CH₂)₂P], 25.10 [s, C₁₀], 24.86 [s, C₉/C₁₁]. *P-fenilos*; 132.87 [ta, C_o], 132.12 [ta, C_o], 131.56 [d, C_p], 131.50 [ta, C_i], 131.16 [s, C_p], 131.12 [d, C_o], 130.97 [ta, C_i], 130.71 [s, C_p], 129.85 [ta, C_i], 129.63 [d, C_m], 128.73 [m, C_m]. **MS-FAB**: $m/z = 426.0$ [(L-H)Pd(P(CH₂)₂P)]⁺, 870.1 [(L-H)Pd(trifos)]⁺, 1015.1 [(L-H)Pd(trifos)(PF₆)]⁺. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 112.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en CH₃CN).

4a; Sólido marrón claro. *Rto.*: 81%

An. elem. (%): C, 49.7; H, 3.9; N, 1.4; calculado para C₃₉H₃₇NO₂P₃BrF₆Pd: C, 49.6; H, 3.9; N, 1.5. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1604hd cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 8.53$ [d, 1H, H_i, $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{H}_i) = 6.4$], 6.71 [s, 1H, H₃], 5.06 [s, 2H, OCH₂O], 4.29 [ta, 2H, PCH₂P]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = -13.97$ [d, P_{trans-N}, $^2J(\text{PP}) = 72.2$], -35.23 [d, P_{trans-C}]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 175.17$ [s, C=N], 150.33 [s, C₅], 150.15 [dd, C₄, $^4J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_4) = 8.1$, $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_4) = 1.4$], 140.17 [s, C₁], 137.47 [dd, C₆, $^2J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_6) = 128.3$, $^2J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_6) = 4.7$], 116.77 [d, C₂, $^4J(\text{PC}_2) = 9.1$], 110.62 [s, C₃], 99.98 [s, OCH₂O], 69.14 [s, C₇], 42.53 [dd, P(CH₂)₂P, $^1J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}) = 28.2$, $^1J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}) = 22.1$], 33.55 [s, C₈/C₁₂], 24.97 [s, C₁₀], 24.60 [s, C₉/C₁₁]. *P-fenilos*; 133.38, [d, C_o, $^2J(\text{PC}_o) = 13.4$], 133.22 [d, C_o, $^2J(\text{PC}_o) = 13.3$], 132.28 [a, C_p], 131.80 [a, C_p], 129.79 [d, C_m, $^3J(\text{PC}_m) = 12.3$], 129.13 [$^3J(\text{PC}_m) = 10.8$], 127.53 [dd, C_i, $^1J(\text{PC}_i) = 51.8$, $^3J(\text{PC}_i) = 3.9$], 126.85 [dd, C_i, $^1J(\text{PC}_i) = 34.9$, $^3J(\text{PC}_i) = 4.3$]. **MS-FAB**: $m/z = 799.9$

$[(L-H)Pd(dppm)]^+$. **Conductividad molar específica:** $\Lambda_m = 150.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en CH_3CN).

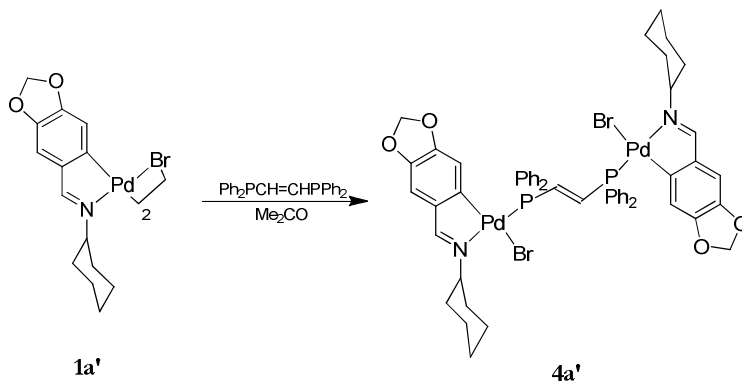
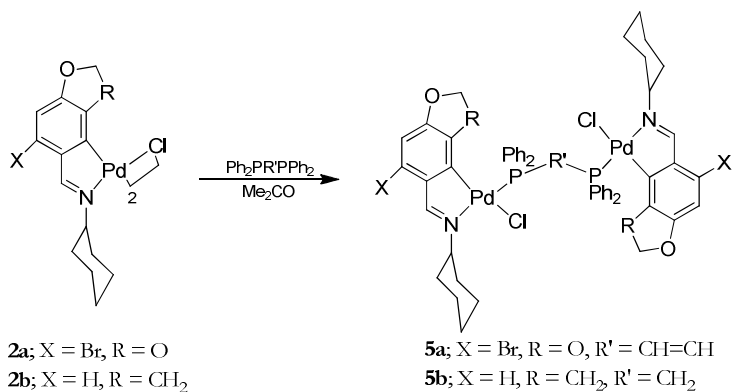
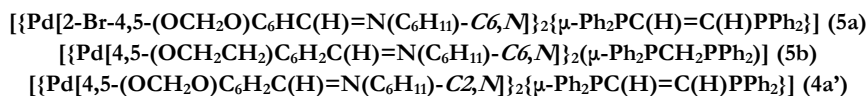
4b; Sólido amarillo pálido. *Rto.*: 72%

An. elem. (%): C, 55.5; H, 4.8; N, 1.7; calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{NOP}_3\text{F}_6\text{Pd}$: C, 55.6; H, 4.7; N, 1.6. **IR:** $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1613 cm^{-1} . **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 8.09$ [d, 1H, H_i , $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{H}_i) = 9.0$], 6.56 [d, 1H, H_3 , $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 7.9$], 4.23 [dd, 2H, PCH_2P , $^2J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{H}) = 11.0$, $^2J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{H}) = 8.6$], 4.02 [t, 2H, CH_2^a , $^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 8.5$], 2.18 [t, 2H, CH_2^b]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = -13.84$ [d, $\text{P}_{\text{trans-N}}$, $^2J(\text{PP}) = 73.4$], -34.57 [d, $\text{P}_{\text{trans-C}}$]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 175.21$ [t, $\text{C}=\text{N}$, $^3J(\text{PC}=\text{N}) = 3.9$], 161.85 [dd, C_4 , $^4J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_4) = 11.7$, $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_4) = 3.6$], 160.58 [dd, C_6 , $^2J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_6) = 132.9$, $^2J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_6) = 6.2$], 142.31 [s, C_1], 135.62 [dd, C_5 , $^3J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_5) = 6.7$, $^3J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_5) = 3.9$], 130.99 [d, C_3 , $^5J(\text{PC}_3) = 6.5$], 107.29 [s, C_2], 70.79 [CH_2^a], 67.59 [d, C_7 , $^3J(\text{PC}_7) = 7.1$], 43.42 [dd, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$, $^1J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}) = 29.2$, $^1J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}) = 22.1$], 33.17 [s, CH_2^b], 33.61 [s, C_8/C_{12}], 25.10 [s, C_{10}], 24.85 [s, C_9/C_{11}]. *P-fenilos*; 133.56 [d, C_o , $^2J(\text{PC}_o) = 13.7$], 133.25 [d, C_o , $^2J(\text{PC}_o) = 13.2$], 132.86 [d, C_p , $^4J(\text{PC}_p) = 2.7$], 130.99 [d, C_p , $^4J(\text{PC}_p) = 2.4$], 129.89 [d, C_m , $^3J(\text{PC}_m) = 11.9$], 129.80 [d, C_m , $^3J(\text{PC}_m) = 10.7$], 127.07 [dd, C_i , $^1J(\text{PC}_i) = 46.1$, $^3J(\text{PC}_i) = 5.1$], 126.68 [dd, C_i , $^1J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_i) = 33.4$, $^3J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_i) = 4.5$]. **MS-FAB:** $m/z = 718.2$ $[(L-H)Pd(dppm)]^+$. **Conductividad molar específica:** $\Lambda_m = 136.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en CH_3CN).

3a²; Sólido amarillo. *Rto.*: 89%

An. elem. (%): C, 54.1; H, 4.7; N, 1.8; calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{P}_3\text{F}_6\text{Pd}$: C, 53.9; H, 4.6; N, 1.6. **IR:** $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1616 cm^{-1} . **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 8.07$ [d, 1H, H_i , $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{H}_i) = 7.7$], 6.94 [d, 1H, H_6 , $^5J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{H}_6) = 2.9$], 6.19 [dd, 1H, H_3 , $^4J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{H}_3) = 9.6$, $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{H}_3) = 7.0$], 5.86 [s, 2H, OCH_2O], 4.27 [dd, 2H, PCH_2P , $^2J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{H}) = 8.1$, $^2J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{H}) = 11.5$]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = -6.16$ [d, $\text{P}_{\text{trans-N}}$, $^2J(\text{PP}) = 65.6$], -29.19 [d, $\text{P}_{\text{trans-C}}$]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (75.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 174.74$ [t, $\text{C}=\text{N}$, $^3J(\text{PC}=\text{N}) = 4.8$], 157.84 [dd, C_2 , $^2J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_2) = 130.1$, $^2J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_2) = 8.7$], 149.19 [dd, C_4 , $^4J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_4) = 14.7$, $^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_4) = 9.8$], 145.89 [d, C_5 , $^5J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_5) = 1.4$], 140.95 [d, C_1 , $^3J(\text{PC}_1) = 2.0$], 117.09 [dd, C_3 , $^3J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}_3) = 14.2$, $^3J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}_3) = 4.7$], 109.31 [d, C_6 , $^4J(\text{PC}_6) = 2.0$], 101.14 [s, OCH_2O], 69.05 [s, C_7], 41.59 [dd, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$, $^1J(\text{P}_{\text{trans-C}}\text{C}) = 27.2$, $^1J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C}) = 21.0$], 33.27 [s, C_8/C_{12}], 24.85 [s, C_{10}], 24.47 [s, C_9/C_{11}]. *P-fenilos*;

133.72 [d, C_o, ²J(PC_o) = 13.5], 133.35 [d, C_o, ²J(P_{trans}-NC_o) = 13.2], 132.79 [d, C_p, ⁴J(PC_p) = 2.9], 132.13 [d, C_p, ⁴J(PC_p) = 2.5], 129.78 [d, C_m, ³J(PC_m) = 12.0], 129.63 [d, C_m, ³J(PC_m) = 10.6], 127.59 [dd, C_i, ¹J(PC_i) = 48.8, ³J(PC_i) = 4.6]. 124.86 [dd, C_i, ¹J(PC_i) = 48.8, ³J(P_{trans}-NC_i) = 4.7]. **MS-FAB:** m/z = 720.1 [(L-H)Pd(dppm)]⁺. **Conductividad molar específica:** Λ_m = 118.9 S cm² mol⁻¹ (en CH₃CN).



Sobre una disolución del compuesto ciclotalado dímico en acetona (10 mL) se añadió la fosfina correspondiente y la disolución resultante se agitó a t.a. durante 24 h. En el caso de los complejos **5a** y **5b**, se eliminó el disolvente a vacío y el residuo obtenido se recrystalizó en una mezcla acetona/n-hexano. En

el caso del complejo **4a'**, apareció un precipitado en la mezcla de reacción que se filtró y se secó a vacío.

	Ciclometalado		Ph ₂ PRPPh ₂	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
5a	0.070	0.078	0.031	0.078
5b	0.035	0.047	0.018	0.047
4a'	0.041	0.048	0.019	0.048

5a; Sólido beige. *R*_{to}: 64%

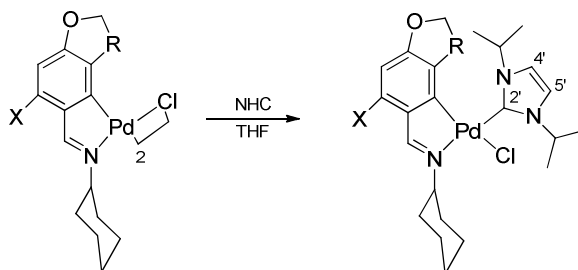
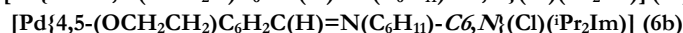
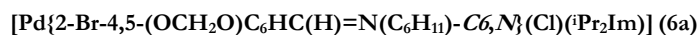
An. elem. (%): C, 49.8; H, 4.1; N, 2.1; calculado para C₅₄H₅₂N₂O₄P₂Cl₂Br₂Pd₂: C, 49.9; H, 4.0; N, 2.2. **IR**: ν(C=N) 1615 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.45 [m, 2H, H_i], 6.98 [ta, 2H, CH=CH, *N* = 18.9], 6.52 [s, 2H, H₃], 4.83 [s, 4H, OCH₂O]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 28.87 [s]. **MS-FAB**: *m/z* = 814.0 [(L-H)PdCl{PPh₂C(H)=C(H)}]⁺, 989.1 [(L-H)Pd₂Cl₂(*t*-dppe)]⁺.

5b; Sólido amarillo pálido. *R*_{to}: 63%

An. elem. (%): C, 58.6; H, 5.1; N, 2.6; calculado para C₅₅H₅₈N₂O₂P₂Cl₂Pd₂: C, 58.7; H, 5.2; N, 2.5. **IR**: ν(C=N) 1614 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.65 [d, 2H, H₃, ⁴*J*(PH_i) = 6.5], 6.99 [d, 2H, H₂, ³*J*(H₂H₃) = 7.89], 6.31 [d, 2H, H₃], 4.99 [t, 2H, PCH₂P, ²*J*(PH) = 13.5], 4.32, 3.80 [m, 4H, CH₂^a], 3.47, 2.96 [m, 4H, CH₂^b]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 26.76 [s]. **MS-FAB**: *m/z* = 718.2 [{(L-H)Pd(dppm)}H]⁺, 1089.1 [{(L-H)₂Pd₂Cl(dppm)}H]⁺.

4a'; Sólido gris. *R*_{to}: 91%

An. elem. (%): C, 50.3; H, 4.2; N, 2.1; calculado para C₅₄H₅₂N₂O₄P₂Br₂Pd₂: C, 52.7; H, 4.4; N, 2.3. **IR**: ν(C=N) 1582 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = oc [H_i], 6.77 [s, 2H, H₆], 6.65 [ta, 1H, CH=CH, *N* = 21.4], 5.88 [m, 2H, H₃], 5.68 [s, 4H, OCH₂O]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 35.80 [s]. **MS-FAB**: *m/z* = 736.1 [{(L-H)PdBr(PPh₂(CH₂)₂PPh)}H]⁺, 812.0 [(L-H)PdBr(*t*-dppe)]⁺, 918.9 [(L-H)Pd₂Br(*t*-dppe)]⁺, 1151.0 [(L-H)₂Pd₂Br₂(PPh₂(CH₂)₂PPh)]⁺, 1229.0 [{(L-H)₂Pd₂Br₂(*t*-dppe)}H]⁺.

3.3.1.4. *Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos carbeno.*

2a; X = Br, R = O

2b; X = H, R = CH₂

6a; X = Br, R = O

6b; X = H, R = CH₂

En un balón Schlenk se agitó una mezcla de *tert*-butóxido potásico y de cloruro de 1,3-diisopropilimidazolio a t.a. durante 24 h, bajo atmósfera de argón, hasta la completa disolución del imidazol. A continuación se añadió el complejo dímero y se agitó a t.a. durante 24 h más, apareciendo un sólido en suspensión que se eliminó por filtración y las aguas de filtrado se llevaron a sequedad dando lugar al producto deseado en el caso del compuesto **6b**. Para el compuesto **6a** fue necesaria una trituración con 2-propanol para su purificación.

	Ciclometalado		Imidazol		^t BuOK	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol	m (g)	mmol
6a	0.170	0.189	0.103	0.530	0.070	0.624
6b	0.140	0.189	0.103	0.530	0.070	0.624

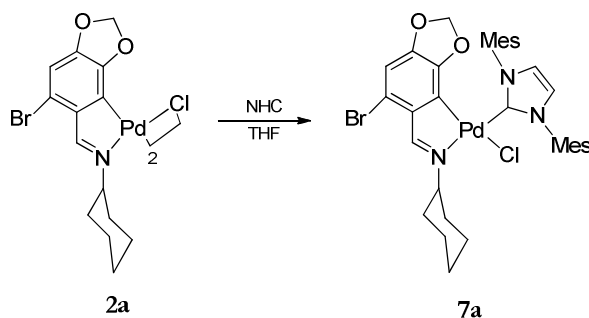
6a; Sólido amarillo. *R*_{to}: 46%

An. elem. (%): C, 45.9; H, 5.3; N, 6.7; calculado para C₂₃H₃₁N₃O₂BrClPd: C, 45.8; H, 5.2; N, 6.9. **IR**: ν(C=N), 1586 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.40 [s, 1H, H₁], 6.93 [s, 2H, H₄'/H₅'], 6.65 [s, 1H, H₃], 5.48 [s, 2H, OCH₂O], 5.33 [m, 2H, CH(CH₃)₂, ³*J*(CHCH₃) = 6.8], 1.52, 1.32 [d, 12H, CH(CH₃)₂]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 169.37 [s, C=N], 164.40 [s, C₂'], 150.55 [s, C₄], 148.39 [s, C₅], 140.64 [s, C₁], 132.63 [s, C₆], 116.21 [s, C₄'/C₅'], 114.70 [s, C₂], 108.56 [s, C₃], 99.69 [s, OCH₂O], 63.11 [s, C₇], 52.78 [s, CH(CH₃)₂], 33.27 [s, C₈/C₁₂], 25.80 [s, C₁₀], 25.56 [s, C₉/C₁₁], 22.57 [s, CH(CH₃)₂]. **FAB-MS**: *m/z* = 568.0 [(L-H)Pd(^tPr₂Im)]⁺.

6b: Sólido amarillo. *Rto.*: 90%

An. elem. (%): C, 55.1; H, 6.7; N, 8.0; calculado para $C_{24}H_{35}ClN_5OPd$: C, 45.3; H, 6.5; N, 6.3. **IR:** $\nu(C=N)$, 1615 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 7.96 [s, 1H, H_i], 7.12 [d, 1H, H_2 , $^3J(H_2H_3) = 8.1$], 7.02 [s, 2H, H_4'/H_5'], 6.47 [d, 1H, H_3], 5.41 [m, 2H, $CH(CH_3)_2$, $^3J(CHCH_3) = 6.7$], 4.22 [t, 2H, CH_2^a , $^3J(H^aH^b) = 8.6$], 1.88 [t, 2H, CH_2^b], 1.58, 1.42 [d, 12H, $CH(CH_3)_2$]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 169.25 [s, C_2'], 168.70 [s, $C=N$], 160.28 [s, C_4], 153.53 [s, C_6], 142.25 [s, C_1], 132.71 [s, C_3], 128.78 [s, C_3], 116.46 [s, C_4'/C_5'], 104.98 [s, C_2], 70.40 [s, CH_2^a], 61.49 [s, C_7], 53.05 [s, $CH(CH_3)_2$], 33.25 [s, C_8/C_{12}], 31.08 [s, CH_2^b], 25.91 [s, C_{10}], 25.56 [s, C_9/C_{11}], 24.14, 22.39 [s, $CH(CH_3)_2$]. **FAB-MS:** $m/z = 486.1$ $[(L-H)Pd(Pr_2Im)]^+$.

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C₆N}(Cl)(Mes₂Im)] (7a)

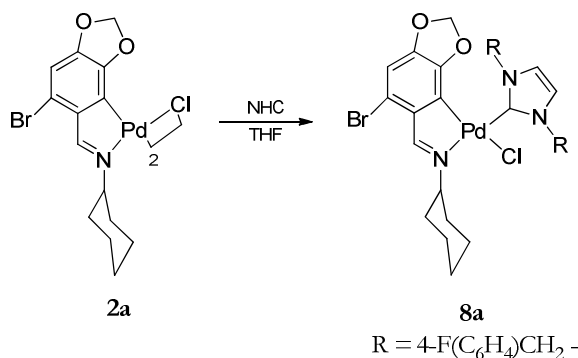


Una mezcla de *tert*-butoxido potásico (35 mg, 0.312 mmol) y de cloruro de 1,3-dimesitilimidazolío (100 mg, 0.293 mmol) en THF (10 mL) se calentó a reflujo durante 2 h bajo atmósfera de argón, hasta la completa disolución de la sal de imidazol. Posteriormente, se añadió el complejo ciclotalado **2a** (94 mg, 0.105 mmol) y la mezcla se agitó a t.a durante 6 días. Finalizada la reacción, el disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 10% AcOEt/*n*-hexano para dar lugar al producto deseado.

7a; Sólido naranja. *Rto.*: 39%

An. elem. (%): C, 55.5; H, 5.3; N, 5.8; calculado para $C_{35}H_{39}BrClN_3O_2Pd$: C, 55.6; H, 5.2; N, 5.6. **IR**: $\nu(C=N)$, 1586 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 8.13 [s, 1H, H_i], 7.04 [s, 2H, H_4'/H_5'], 6.96, 6.87 [s, 4H, $H_8'/H_{10}'/H_{13}'/H_{15}'$], 6.61 [s, 1H, H_3], 5.65 [s, 2H, OCH_2O], 2.30 [s, 12H, CH_3], 2.26 [s, 6H, CH_3]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 171.30 [s, C_2'], 169.46 [s, $C=N$], 149.78 [s, C_4], 148.08 [s, C_5], 140.80 [s, C_1], 138.46, 138.16 [s, $C_7'/C_{11}'/C_{13}'/C_{17}'$], 136.23, 134.13 [s, $C_6/C_6'/C_{12}'$], 129.59, 129.22 [s, $C_8'/C_{10}'/C_{14}'/C_{16}'$], 123.38 [s, C_4'/C_5'], 114.18 [s, C_2], 108.35 [s, C_3], 99.08 [s, OCH_2O], 61.46 [s, C_7], 33.15 [s, C_8/C_{12}], 25.92 [s, C_{10}], 25.49 [s, C_9/C_{11}], 21.04, 19.99, 18.54 [s, CH_3]. **FAB-MS**: m/z = 720.1 $[(L-H)Pd(Mes_2Im)]^+$.

$[Pd\{2-Br-4,5-(OCH_2O)C_6HC(H)=N(C_6H_{11})-C_6,N\}(Cl)\{(4-F(C_6H_4)_2CH_2)_2Im\}]$ (**8a**)

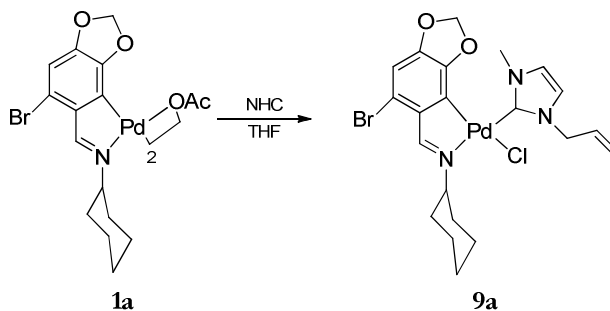


Sobre una disolución de cloruro de 1,3-bis(4-fluorobencil)imidazolio (249 mg, 0.873 mmol) (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 117) en diclorometano (20 mL) se añadió una disolución del complejo dímico **2a** (260 mg, 0.291 mmol) en diclorometano (10 mL). La mezcla resultante se agitó a t.a. durante 4 días bajo atmósfera de argón. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se trituró con acetonitrilo para dar lugar al producto final.

8a; Sólido amarillo pálido, *Rto.*: 36%

An. elem. (%): C, 50.5; H, 3.8; N, 5.6; calculado para $C_{31}H_{29}BrClF_2N_3O_2Pd$: C, 50.6; H, 3.9; N, 5.7. **IR**: $\nu(C=N)$, 1588 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 8.44 [s, 1H, H_i], 7.40, 6.96 [m, 8H, F- C_6H_4], 6.71 [s, 2H, H_4'/H_5'], 6.66 [s, 1H, H_3], 5.55, 5.42 [d, 4H, NCH_2 , $^gemJ(HH) = 14.5$], 5.37 [s, 2H, OCH_2O]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 169.60 [s, C=N], 168.09 [s, C_2'], 162.54 [d, C_9'/C_{15}' , $^1J(FC) = 247$], 150.13 [s, C_4], 148.33 [s, C_5], 140.36 [s, C_1], 132.39 [s, C_6], 131.60 [d, C_6'/C_{12}' , $^4J(FC) = 6.2$], 130.79 [d, $C_8'/C_{10}'/C_{14}'/C_{16}'$, $^2J(FC) = 8.2$], 120.22 [s, C_4'/C_5'], 115.45 [d, $C_7'/C_{11}'/C_{13}'/C_{17}'$, $^3J(FC) = 21.5$], 114.71 [s, C_2], 108.65 [s, C_3], 99.87 [s, OCH_2O], 63.33 [s, C_7], 54.34 [s, CH_2], 33.22 [s, C_8/C_{12}], 25.69 [s, C_{10}], 25.46 [s, C_9/C_{11}]. **FAB-MS**: $m/z = 700.0$ [(L-H)Pd{(4-F(C_6H_4) $_2$ CH $_2$) $_2$ Im)} $^+$].

[Pd{2-Br-4,5-(OCH $_2$ O) C_6 HC(H)=N(C_6H_{11})- C_6,N }(Cl)(MeImCH $_2$ CH=CH $_2$)] (9a)

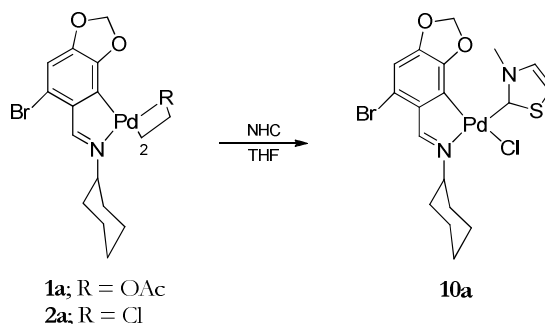


Sobre una suspensión de bromuro de 1-alil-3-metilimidazolio (0.035 g, 0.221 mmol) en THF (10 mL) se añadió una disolución de $K[N(SiMe_3)_2]$ en THF (230 μ L, 1 M) y se agitó a t.a. bajo atmósfera de argón durante 10 min. Posteriormente, se añadió el compuesto ciclometalado **1a** (0.100 mg, 0.105 mmol) y se agitó a t.a. durante 20 h. Finalizada la reacción, se eliminó el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se trituró con Et_2O . Este crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 1-10% MeOH/ CH_2Cl_2 . Durante la purificación se llevó a cabo el intercambio del ligando OAc^- terminal por un ligando Cl^- terminal.

9a; Sólido amarillo, *R*_{td}: 73%

An. elem. (%): C, 45.0; H, 4.5; N, 7.1; calculado para C₂₁H₂₅BrClN₃O₂Pd: C, 44.1; H, 4.4; N, 7.3. **IR:** $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1614 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.36 [s, 1H, H_i], 7.31, 7.21 [d, 2H, H₄'/H₅', ³*J*(H₄'H₅') = 1.8], 6.86 [s, 1H, H₃], 5.97 [m, 1H, CH₂CH=CH₂], 5.65, 5.57 [s, 2H, OCH₂O], 5.28 [dd, 1H, CH=CHH_{trans}, ³*J*(CHH_{trans}) = 17.2, ²*J*(H_{trans}H_{cis}) = 1.5], 5.18 [dd, 1H, CH=CHH_{cis}, ³*J*(CHH_{cis}) = 10.2, ²*J*(H_{trans}H_{cis}) = 1.5], 4.82 [m, 2H, ImCH₂CH], 3.72 [s, 3H, ImMe]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 170.02 [s, C=N], 165.22 [s, C₂'], 150.83 [s, C₄], 149.19 [s, C₅], 140.19 [s, C₁], 134.07 [s, CH=CH₂], 133.53 [s, C₆], 122.93, 121.05 [s, C₄'/C₅'], 118.81 [s, CH=CH₂], 114.53 [s, C₂], 108.78 [s, C₃], 100.69 [s, OCH₂O], 66.82 [s, C₇], 53.05 [s, ImCH₂CH], 37.93 [s, ImMe], 32.90 [s, C₈/C₁₂], 32.81 [s, C₁₀], 25.52 [s, C₉/C₁₁]. **ESI-MS:** *m/z* = 538.0 [(L-H)Pd(MeImCH₂CH=CH₂)⁺].

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C₆N₃}(Cl)(MeNCS)] (10a)



Sobre una disolución de triflato de 1-metiltiazolio (0.046 g, 0.186 mmol) (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 117) en THF (10 mL) se añadió una disolución de K[N(SiMe₃)₂] en THF (200 μ L, 1 M). Se agitó a t.a. durante 10 min bajo atmósfera de argón y se añadió el compuesto ciclotmetalado **2a** (0.080 g, 0.089 mmol). La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 20 h, transcurridas las cuales, apareció un sólido en suspensión que se eliminó por filtración y las aguas de filtrado se llevaron a sequedad y se trituraron con Et₂O. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 2-10% MeOH/CH₂Cl₂.

El compuesto **10a** también se obtuvo mediante el mismo proceso de síntesis, y en un rendimiento prácticamente similar, a partir del derivado ciclometalado con puentes acetato **1a**, llevándose a cabo el intercambio del ligando acetato por un ligando cloro en la columna cromatográfica.

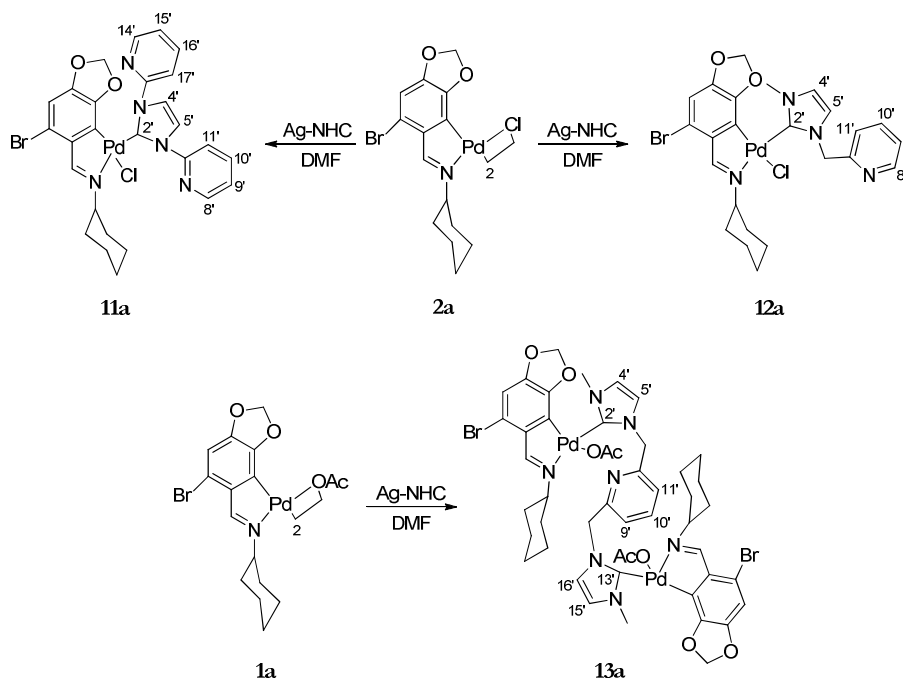
10a; Sólido marrón. *Rt*₀: 42%

An. elem. (%): C, 39.1; H, 3.8; N, 5.3; calculado para C₁₈H₂₀BrClN₂O₂PdS: C, 39.3; H, 3.7; N, 5.1. IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1608 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.36 [s, 1H, H_i], 8.15, 7.93 [d, 2H, H₄'/H₅', ³*J*(H₄'H₅') = 3.7], 6.96 [s, 1H, H₃], 5.62, 5.53 [s, 2H, OCH₂O], 4.14 [s, 3H, MeNCS]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 196.05 [s, C₂'], 170.44 [s, C=N], 151.13 [s, C₄], 149.27 [s, C₅], 139.84 [s, C₁], 137.03 [s, C₄'], 133.09 [s, C₆], 125.51 [s, C₅'], 114.72 [s, C₂], 108.89 [s, C₃], 100.70 [s, OCH₂O], 64.14 [s, C₇], 44.17 [s, MeNCS], 32.78 [s, C₈/C₁₂], 30.47 [s, C₁₀], 25.43 [s, C₉/C₁₁]. **ESI-MS**: *m/z* = 515 [(L-H)Pd(MeNCS)]⁺.

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C6,N}(Cl)(Py₂Im)] (11a)

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C6,N}(PyCH₂ImMe)] (12a)

[{Pd(2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C6,N)(OAc)}₂(MeImCH₂)₂Py)] (13a)



Una suspensión del complejo ciclotmetalado y del derivado carbénico de plata (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 118-124) en DMF (10 mL) se agitó a t.a. bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz durante 20 h. Posteriormente se eliminó el sólido en suspensión y el filtrado se llevó a sequedad en la línea de vacío calentando a 60 °C. El residuo resultante se lavó con Et₂O y se secó a vacío, para seguidamente purificarlo mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 4-8% MeOH/CH₂Cl₂ en el caso de los compuestos **11a** y **12a**, y 6-10% MeOH/CH₂Cl₂ en el compuesto **13a**.

	Ciclotmetalado		Ag-NHC	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
11a	0.140	0.155	0.136	0.326
12a	0.140	0.155	0.115	0.326
13a	0.200	0.210	0.138	0.210

11a; Sólido amarillo. *Rto.*: 98%

An. elem. (%): C, 48.3; H, 3.8; N, 10.3; calculado para $C_{27}H_{26}N_5O_2ClBrPd$: C, 48.1; H, 3.9; N, 10.4. **IR**: $\nu(C=N)$ 1592 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 8.69 [d, 2H, H_8'/H_{14}' , $^3J(H_8'H_9') = ^3J(H_{14}'H_{15}') = 4.7$], 8.45 [sa, 2H, H_{11}'/H_{17}'], 8.33 [s, 2H, H_4'/H_5'], 8.22 [s, 1H, H_i], 8.13 [td, 2H, H_{10}'/H_{16}' , $^3J(H_9'H_{10}') = ^3J(H_{10}'H_{11}') = ^3J(H_{15}'H_{16}') = ^3J(H_{16}'H_{17}') = 7.7$, $^4J(H_8'H_{10}') = ^4J(H_{14}'H_{16}') = 1.8$], 7.60 [m, 2H, H_9'/H_{15}'], 6.77 [s, 1H, H_3], 5.58 [s, 2H, OCH_2O]. **RMN $^{13}C\{-^1H\}$** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 170.05 [s, C=N], 167.34 [s, C_2'], 151.21 [s, C_6'/C_{12}'], 150.40 [s, C_4], 149.32 [s, C_8'/C_{14}'], 148.76 [s, C_5], 140.53 [s, C_{10}'/C_{16}'], 139.12 [s, C_1], 124.98, 122.66, 117.74 [s, $C_4'/C_5'/C_9'/C_{11}'/C_{15}'/C_{17}'$], 114.55 [s, C_2], 109.10 [s, C_3], 101.06 [s, OCH_2O], 64.90 [s, C_7], 31.89 [s, C_8/C_{12}], 25.39, 25.34 [s, C_9/C_{11}]. **ESI-MS**: $m/z = 638.0$ [(L-H)Pd(Py₂Im)]⁺. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 42.2$ S cm^2 mol⁻¹ (en DMF).

12a; Sólido amarillo. *Rto.*: 95%

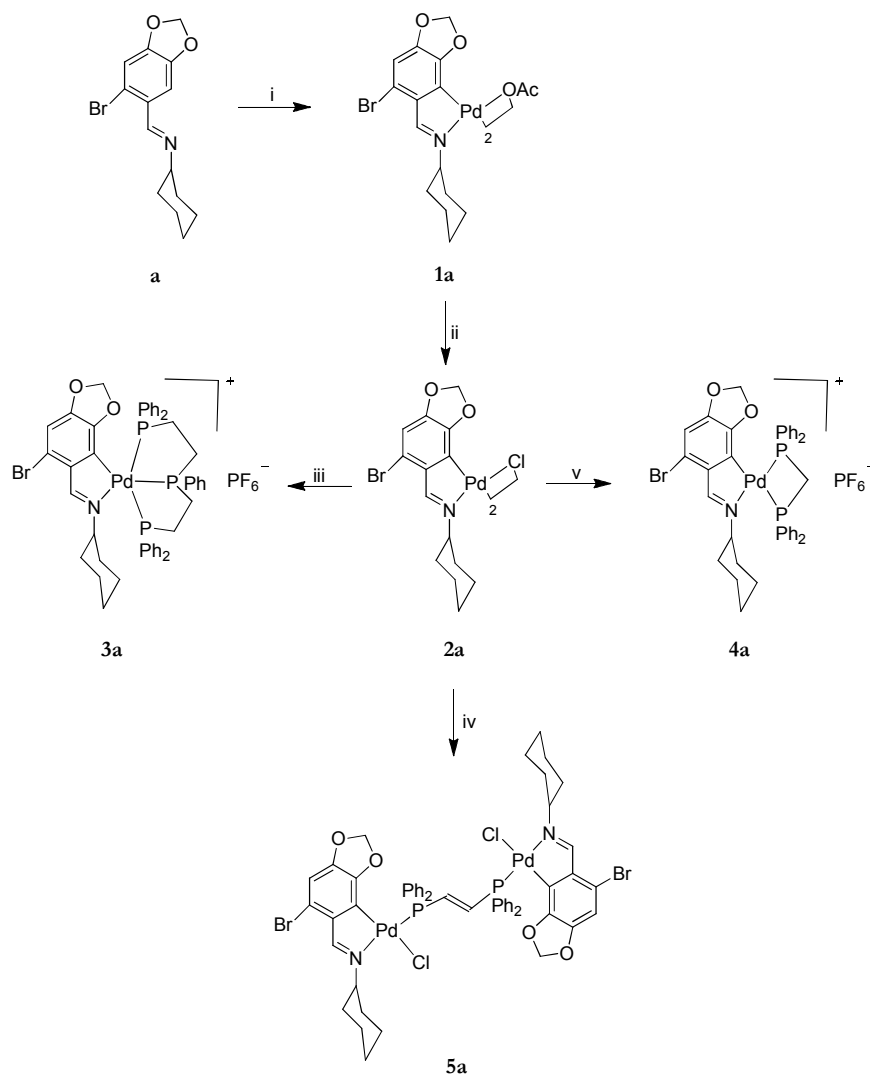
An. elem. (%): C, 50.1, H, 4.5, N, 9.4; calculado para $C_{24}H_{26}BrN_4O_2Pd$: C, 48.9; H, 4.4; N, 9.5. **IR**: $\nu(C=N)$ 1605 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 8.89 [d, 1H, H_8' , $^3J(H_8'H_9') = 4.7$], 8.43 [s, 1H, H_i], 8.13 [t, 1H, H_{10}' , $^3J(H_9'H_{10}') = ^3J(H_{10}'H_{11}') = 7.0$], 7.83 [d, 1H, H_{11}'], 7.67 [m, 1H, H_9'], 7.57, 7.36 [d, 2H, H_4'/H_5' , $^3J(H_4'H_5') = 1.7$], 7.01 [s, 1H, H_3], 5.92, 5.84 [s, 2H, OCH_2O], 5.77, 5.61 [d, 2H, ImCH₂, $^{gem}J(HH) = 15.1$], 3.69 [s, 3H, ImMe]. **RMN $^{13}C\{-^1H\}$** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 172.16 [s, C=N], 163.75 [s, C_2'], 155.24 [s, C_6'], 152.35 [s, C_8'], 151.78 [s, C_4], 149.49 [s, C_5], 140.33 [s, C_{10}'], 139.98 [s, C_1], 131.56 [s, C_6], 125.64, 123.35, 122.92 [s, $C_4'/C_5'/C_9'/C_{11}'$], 115.75 [s, C_2], 109.73 [s, C_3], 101.17 [s, OCH_2O], 62.73 [s, C_7], 55.23 [s, ImCH₂], 38.06 [s, ImMe], 33.93 [s, C_8/C_{12}], 31.05 [s, C_{10}], 25.52, 25.30 [s, C_9/C_{11}]. **ESI-MS**: $m/z = 589.0$ [(L-H)Pd(PyCH₂ImMe)]⁺. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 49.3$ S cm^2 mol⁻¹ (en DMF).

13a; Sólido beige. *Rto.*: 75%

An. elem. (%): C, 49.3, H, 4.9, N, 8.9; calculado para $C_{47}H_{53}Br_2N_7O_8Pd_2$: C, 46.4; H, 4.4; N, 8.0. **IR**: $\nu(C=N)$ 1601 cm^{-1} , $\nu_{as}(COO)$ 1469 cm^{-1} , $\nu_s(COO)$ 1236 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 8.40 [s, 2H, H_i], 7.94 [t, 1H, H_{10}' , $^3J(H_9'H_{10}') = ^3J(H_{10}'H_{11}') = 7.6$], 7.75, 7.36 [s, 4H, $H_4'/H_5'/H_{15}'/H_{16}'$], 7.47 [d, 2H, H_9'/H_{11}'], 6.67 [s, 2H, H_3], 5.30, 4.76 [d, 4H, ImCH₂, $^{gem}J(HH) = 13.9$], 5.24, 4.60 [s, 4H, OCH_2O], 3.77 [s, 6H, ImMe], 1.93 [s, 6H,

CO₂CH₃]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, J Hz): δ = 178.39 [s, CO₂CH₃], 171.49 [s, C=N], 165.38 [s, C₂'/C₁₃'], 154.67 [s, C₆'/C₈'], 150.53 [s, C₄], 148.01 [s, C₅], 139.90 [s, C₁], 139.20 [s, C₁₀'], 129.41 [s, C₆], 124.77, 123.11, 122.59 [s, C₄'/C₅'/C₉'/C₁₁'/C₁₅'/C₁₆'], 114.08 [s, C₂], 108.48 [s, C₃], 100.29 [s, OCH₂O], 64.49 [s, C₇], 56.43 [s, ImCH₂], 38.48 [s, ImMe], 34.11 [s, C₈/C₁₂], 29.98 [s, C₁₀], 25.80, 25.74 [s, C₉/C₁₁], 24.83 [s, CH₃CO₂]. **ESI-MS:** m/z = 549.0 [{(L-H)Pd}₂{(ImCH₂)₂Py}]⁺². **Conductividad molar específica:** Λ_m = 47.2 S cm² mol⁻¹ (en DMF).

ESQUEMA I:



i: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1:1), tolueno, Ar, 60°C

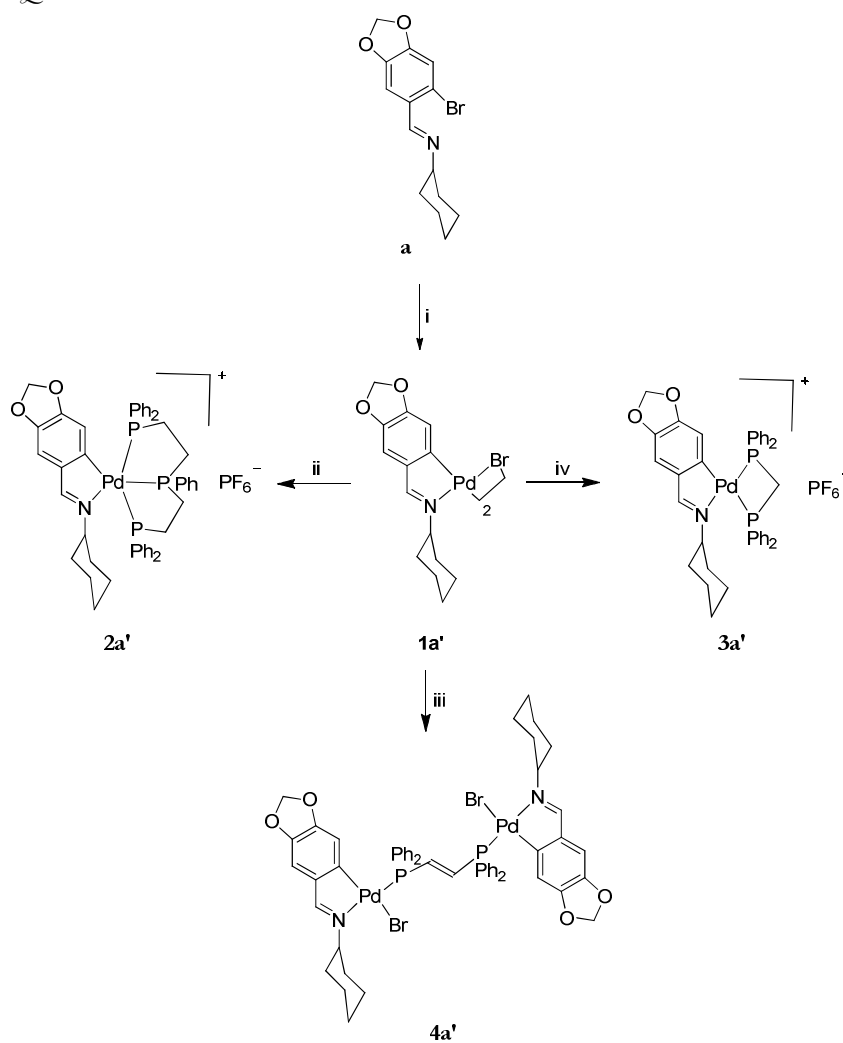
ii: NaCl , $\text{Me}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, t.a.

iii: 1) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

iv: $t\text{-(Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2)$ (1:1), Me_2CO , t.a.

v: 1) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

ESQUEMA II:



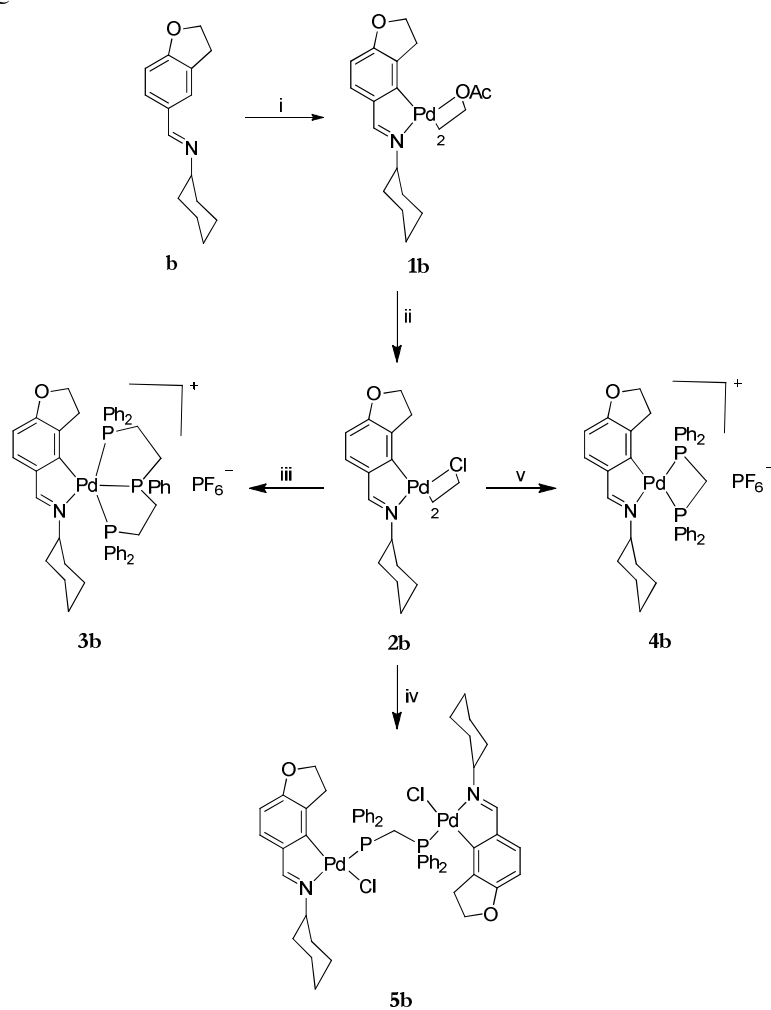
i: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2:1), tolueno, Ar, 80°C

ii: 1) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

iii: 1) $\text{Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2$ (1:1), Me_2CO , t.a.

iv: 1) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

ESQUEMA III:



i: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1:1), tolueno, Ar, 60°C

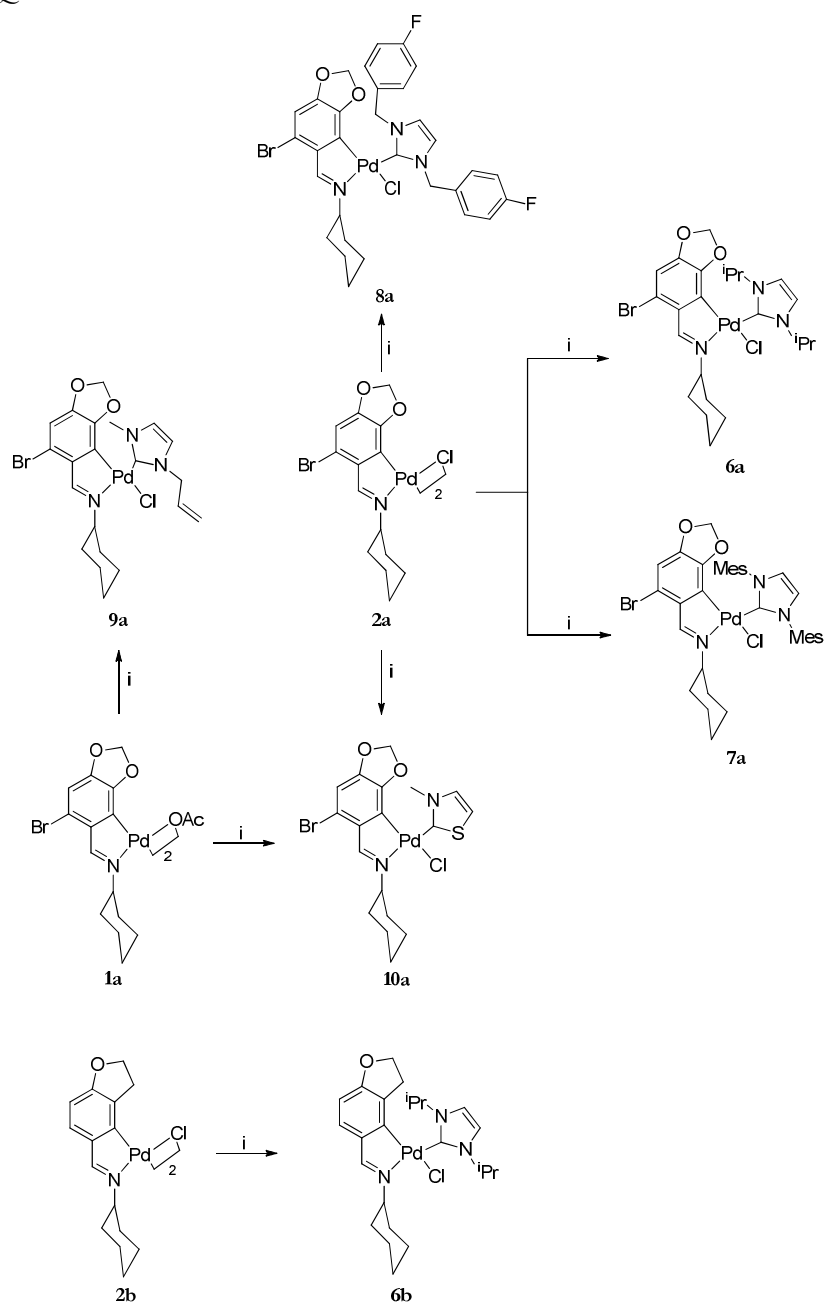
ii: NaCl , $\text{Me}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, t.a.

iii: 1) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

iv: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:1), Me_2CO , t.a.

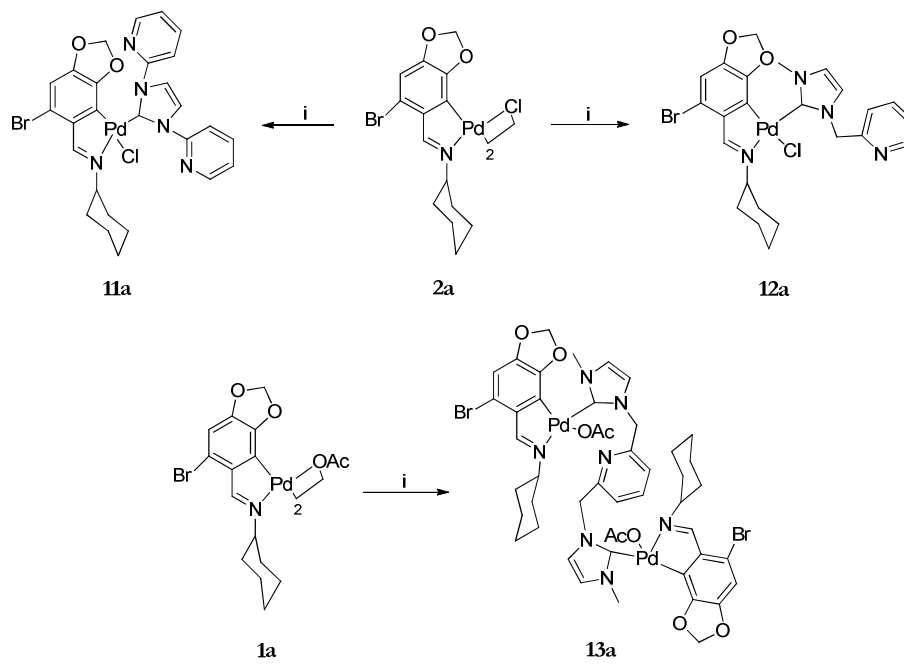
v: 1) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

ESQUEMA IV:

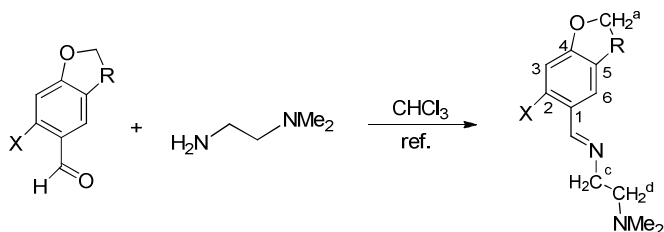
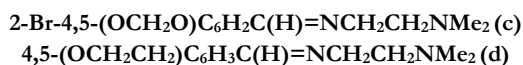


i; NHC (1:2), THF

ESQUEMA V:



i; Ag-NHC (1:2), THF

3.3.2. Síntesis de los ligandos **c** y **d** y sus compuestos derivados.3.3.2.1. Síntesis de los ligandos.

c; X = Br, R = O

d; X = H, R = CH₂^b

Una mezcla del aldehído correspondiente y *N,N*-dimetiletilendiamina en cloroformo (50 mL) se calentó a reflujo durante 8 h empleando un aparato Dean-Stark modificado. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida dando lugar a los ligandos deseados.

	Aldehído		H ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
c	0.510	2.227	0.202	2.293
d	0.503	3.395	0.308	3.497

c; Sólido marrón. *Rto.*: 80%

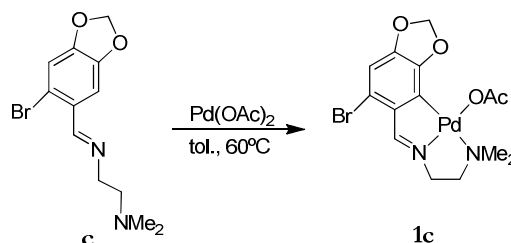
An. elem. (%): C, 48.3; H, 5.0; N, 9.3; calculado para C₁₂H₁₅N₂O₂Br: C, 48.2; H, 5.0; N, 9.4. **IR**: ν(C=N) 1634 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.53 [t, 1H, H_i, ⁴*J*(H_iH^c) = 1.3], 7.47 [s, 1H, H₆], 6.95 [s, 1H, H₃], 6.01 [s, 2H, OCH₂O], 3.72 [dt, 2H, CH₂^c, ³*J*(H^cH^d) = 7.3], 2.62 [t, 2H, CH₂^d], 2.29 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 160.29 [s, C=N], 150.36 [s, C₄], 147.80 [s, C₅], 128.52 [s, C₁], 117.22 [s, C₂], 112.50 [s, C₃], 107.75 [s, C₆], 101.08 [s, OCH₂O], 60.08 [s, CH₂^d], 59.42 [s, CH₂^c], 45.79 [s, NMe₂].

d; Sólido naranja. *Rto.*: 89%

An. elem. (%): C, 71.6; H, 8.4; N, 12.8; calculado para $C_{13}H_{18}N_2O$: C, 71.5; H, 8.3; N, 12.8. **IR**: $\nu(C=N)$ 1646 cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): $\delta=8.03$ [s, 1H, H_i], 7.05 [s, 1H, H_6], 7.24 [dd, 1H, H_2 , $^3J(H_2H_3) = 8.2$, $^4J(H_2H_6) = 1.1$], 6.60 [d, 1H, H_3], 4.39 [t, 2H, CH_2^a , $^3J(H^aH^b) = 8.8$], 3.54 [dt, 2H, CH_2^c , $^3J(H^cH^d) = 7.3$, $^4J(H_iH^e) = 1.1$], 3.00 [t, 2H, CH_2^b], 2.47 [t, 2H, CH_2^d], 2.15 [s, 6H, NMe_2]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): $\delta = 162.37$ [s, C_4], 161.45 [s, C=N], 129.78, 124.03 [s, C_2/C_6], 129.35, 127.77 [s, C_1/C_5], 124.03 [s, C_3], 109.07 [s, C_2], 71.75 [s, CH_2^a], 60.21, 59.52 [CH_2^c/CH_2^d], 45.78 [s, NMe_2]. 29.19 [s, CH_2^b].

3.3.2.2. Síntesis de los compuestos ciclotalados derivados de los ligandos **c** y **d**.

$[Pd\{2-Br-4,5-(OCH_2O)C_6HC(H)=NCH_2CH_2NMe_2-C6,N,N\}(OCOMe)]$ (**1c**)



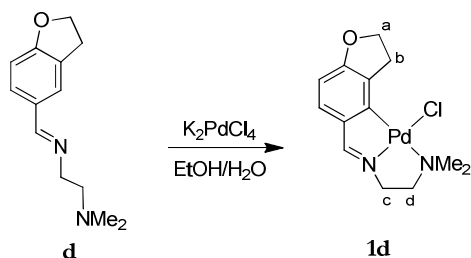
Sobre una disolución de ligando **c** (0.306 g, 1.023 mmol) en tolueno anhidro (20 mL) se añadió acetato de paladio(II) (0.200 g, 0.890 mmol), se burbujó una corriente de argón durante 5 min y la mezcla resultante se calentó a 60 °C durante 24 h bajo atmosfera de argón. En el medio de reacción apareció un sólido en suspensión que se filtró, se lavó con tolueno y se secó a vacío dando lugar al producto final.

1c; Sólido marrón. *Rto.*: 51%

An. elem. (%): C, 36.4; H, 3.6; N, 6.0; calculado para $C_{14}H_{17}N_2O_4BrPd$: C, 36.3; H, 3.7; N, 6.0. **IR**: $\nu(C=N)$ 1592 cm^{-1} , $\nu_{as}(COO)$ 1567 cm^{-1} , $\nu_s(COO)$ 1331 cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): $\delta = 8.13$ [t, 1H, H_i , $^4J(H_iH^c) = 1.5$], 6.61 [s, 1H, H_3], 5.96 [s, 2H, OCH_2O], 3.79 [dt, 2H, CH_2^c , $^3J(H^cH^d) = 6.0$], 2.95 [t, 2H, CH_2^d], 2.72 [s, 6H, NMe_2], 2.06 [s, 3H, CO_2CH_3]. **RMN 1H** (300 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm, J Hz): $\delta = 8.33$ [s, 1H, H_i], 6.82 [s, 1H, H_3], 5.91 [s, 2H,

OCH₂O], 3.92 [t, 2H, CH₂^c, ³J(H^cH^d) = 5.8], 2.88 [t, 2H, CH₂^d], 2.54 [s, 6H, NMe₂], 1.76 [s, 3H, CO₂CH₃]. **RMN** ¹³C-¹H} (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 179.82 [s, CO₂CH₃], 172.68 [s, C=N], 152.37 [s, C₄], 150.82 [s, C₅], 141.84 [s, C₁], 130.99 [s, C₆], 114.46 [s, C₂], 108.53 [s, C₃], 101.47 [s, OCH₂O], 65.82 [s, CH₂^d], 53.72 [s, CH₂^c], 48.01 [s, NMe₂], 23.40 [s, CO₂CH₃]. **MS-FAB**: m/z = 405.0 [(L-H)Pd]⁺, 463.0 [(L-H)Pd(OAc)]⁺.

[Pd{4,5-(OCH₂CH₂)C₆H₂C(H)=NCH₂CH₂NMe₂-C₆N₂N}(Cl)](1d)

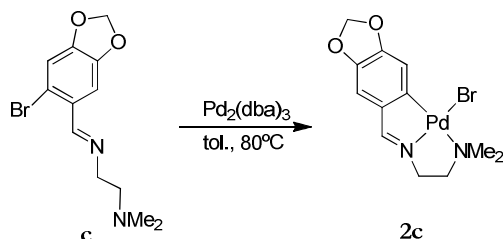


Sobre una disolución de K₂[PdCl₄] (0.617 g, 1.892 mmol) en agua (6 mL) se añadió EtOH (20 mL), formándose así una suspensión del complejo de paladio que se agitó durante 30 min. A continuación se le añadió el ligando **d** (0.410g, 1.892 mmol) y la disolución resultante se agitó a t.a. durante 3 días. Finalmente se filtró el sólido obtenido y se secó a vacío.

1d; Sólido amarillo. *Rto.*: 29%

An. elem. (%): C, 43.4; H, 7.7; N, 4.7; calculado para C₁₃H₁₇N₂OCIPd: C, 43.5; H, 7.8; N, 4.8. **IR**: ν(C=N) 1614f cm⁻¹. **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 7.79 [t, 1H, H_i, ⁴J(H_iH^c) = 1.3], 7.06 [d, 1H, H₂, ³J(H₂H₃) = 8.0], 6.46 [d, 1H, H₃], 4.52 [t, 2H, CH₂^a, ³J(CH₂^aCH₂^b) = 8.8], 3.80 [dt, 2H, CH₂^c, ³J(CH₂^cCH₂^d) = 6.0], 3.58 [t, 2H, CH₂^b], 2.91 [t, 2H, CH₂^d], 2.67 [s, 6H, NMe₂]. **RMN** ¹³C-¹H} (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 172.23 [s, C=N], 161.85, 159.65 [s, C₆/C₄], 145.17 [s, C₁], 129.15 [s, C₅], 125.39 [s, C₃], 105.49 [s, C₂], 72.18 [s, CH₂^a], 63.74 [s, CH₂^d], 52.65 [s, CH₂^c], 47.64 [s, NMe₂], 32.77 [s, CH₂^b]. **MS-FAB**: m/z = 359.1 [{(L-H)PdCl}H]⁺, 323.0 [{(L-H)Pd}H]⁺.

[Pd{4-5-(OCH₂O)C₆H₂C(H)=NCH₂CH₂NMe₂-C₂N,N}(Br)] (2c)

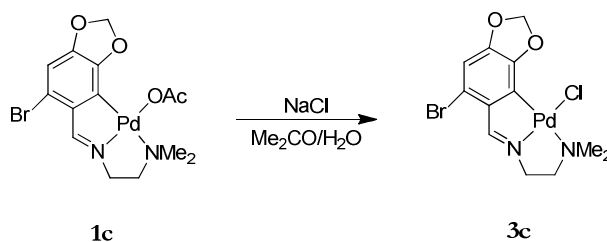


Sobre una disolución del ligando **c** (0.143 g, 0.478 mmol) en tolueno anhidro (20 mL) se añadió Pd₂(dba)₃ (0.200 g, 0.218 mmol), se burbujeó una corriente de argón durante 5 min y la mezcla resultante se calentó a 80 °C durante 4 h bajo atmosfera de argón. Posteriormente, se filtró a través de celita para eliminar los restos de Pd(0) y se eliminó el disolvente a vacío. El residuo obtenido se trituró con Et₂O y se secó a vacío.

2c; Sólido marrón claro. *R_t*: 70%

An. elem. (%): C, 35.4; H, 3.6; N, 6.8; calculado para C₁₂H₁₅N₂O₂BrPd: C, 35.5; H, 3.7; N, 6.9. **IR**: ν(C=N) 1617 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.81 [t, 1H, H_i, ⁴*J*(H_iH^c) = 1.4], 7.51 [s, 1H, H₆], 6.76 [s, 1H, H₃], 5.91 [s, 2H, OCH₂O], 3.85 [dt, 2H, CH₂^c, ³*J*(H^cH^d) = 6.0], 2.91 [t, 2H, CH₂^d], 2.73 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 170.64 [s, C=N], 153.92 [s, C₄], 148.44 [s, C₅], 144.52 [s, C₂], 141.10 [s, C₁], 118.59 [s, C₃], 107.55 [s, C₆], 100.77 [s, OCH₂O], 63.73 [s, CH₂^d], 52.91 [s, CH₂^c], 48.54 [s, NMe₂]. **MS-FAB**: *m/z* = 405.9 [(L-H)PdBr]⁺.

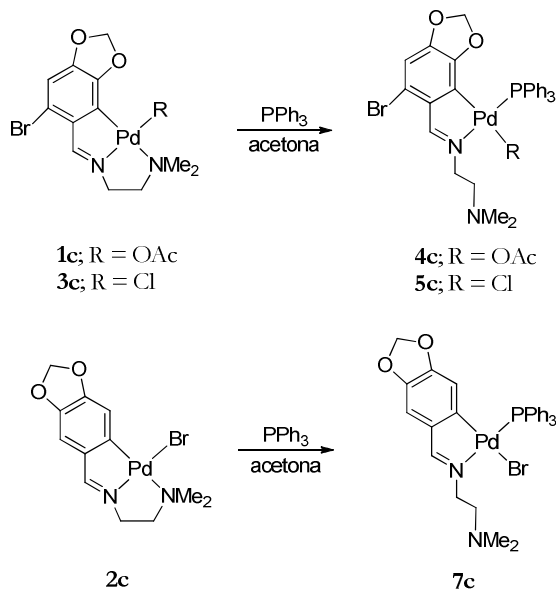
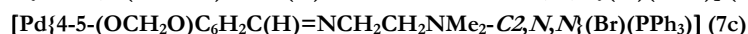
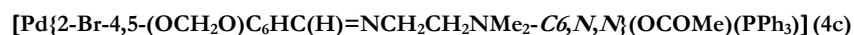
[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=NCH₂CH₂NMe₂-C₆,N,N}(Cl)] (3c)



Sobre una disolución del compuesto ciclometalado **1c** (0.169 g, 0.366 mmol) en acetona (15 mL) se añadió lentamente una disolución saturada de cloruro sódico, observándose la aparición inmediata de un precipitado. La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 24 h, tras las cuales, el precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío dando lugar al producto deseado.

3c; Sólido marrón claro. *Rto.*: 70%

An. elem. (%): C, 31.5; H, 3.5; N, 6.1; calculado para C₁₂H₁₄N₂O₂ClBrPd: C, 32.7; H, 3.2; N, 6.4. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.24 [t, 1H, H_i, ⁴*J*(H_iH^c) = 1.5], 6.65 [s, 1H, H₃], 6.03 [s, 2H, OCH₂O], 3.84 [dt, 2H, CH₂^c, ³*J*(H^cH^d) = 6.1], 2.93 [t, 2H, CH₂^d], 2.69 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.52 [s, C=N], 152.84 [s, C₄], 151.00 [s, C₅], 142.07 [s, C₁], 130.23 [s, C₆], 114.60 [s, C₂], 108.76 [s, C₃], 101.40 [s, OCH₂O], 64.12 [s, CH₂^d], 53.58 [s, CH₂^c], 47.98 [s, NMe₂]. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.40 [t, 1H, H_i, ⁴*J*(H_iH^c) = 1.5], 6.83 [s, 1H, H₃], 5.93 [s, 2H, OCH₂O], 3.95 [dt, 2H, CH₂^c, ³*J*(H^cH^d) = 6.0], 2.90 [t, 2H, CH₂^d], 2.53 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.96 [s, C=N], 152.66 [s, C₄], 150.24 [s, C₅], 143.09 [s, C₁], 132.36 [s, C₆], 113.27 [s, C₂], 108.61 [s, C₃], 101.09 [s, OCH₂O], 64.00 [s, CH₂^d], 53.97 [s, CH₂^c], 47.88 [s, NMe₂]. **MS-FAB**: m/z = 325.0 [{(L-H-Br)Pd}H]⁺.

3.3.2.3. *Síntesis de los compuestos ciclotmetalados con ligandos fosfina.*

Sobre una disolución del compuesto ciclotmetalado **3c** (0.037 g, 0.084 mmol) en acetona (10 mL) se añadió trifenilfosfina (0.022 g, 0.084 mmol) y la disolución resultante se agitó a t.a. durante 24 h. Posteriormente, se eliminó el sólido en suspensión y el filtrado se llevó a sequedad dando lugar al producto deseado sin necesidad de purificación.

5c; Sólido amarillo. *Rto.*: 38%

An. elem. (%): C, 51.4; H, 4.1; N, 3.7; calculado para C₃₀H₂₉N₂O₂PClBrPd: C, 51.3; H, 4.2; N, 3.9. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1614d cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.51 [s, 1H, H_i], 6.57 [s, 1H, H₃], 4.60 [s, 2H, OCH₂O], 3.99 [sa, 2H, CH₂^e], 2.73 [sa, 2H, CH₂^d], 2.29 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 36.61 [s]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 176.99 [s, C=N], 146.97 [s, C₄], 149.40 [s, C₅], 139.50 [s, C₁], 132.94 [s, C₆], 115.88 [s, C₂], 109.36 [s, C₃], 99.12 [s, OCH₂O], 58.96 [s, CH₂^d], 53.59 [s, CH₂^e], 45.15 [s, NMe₂]. *P-fenilos*: 134.45 [d, C_o,

$^2J(\text{PC}_o) = 13.5]$, 131.97 [d, C_p , $^4J(\text{PC}_p) = 2.7]$, 130.75 [d, C_i , $^1J(\text{PC}_i) = 46.5]$, 128.53 [d, C_m , $^3J(\text{PC}_m) = 12.2]$. **MS-FAB**: $m/z = 667.0$ [$\{(L-H)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}\text{H}]^+$.

Los compuestos **4c** y **7c** fueron preparados directamente en el tubo de RMN a partir de los compuestos **1c** y **2c**, respectivamente, y trifenilfosfina, utilizando como disolvente CDCl_3 .

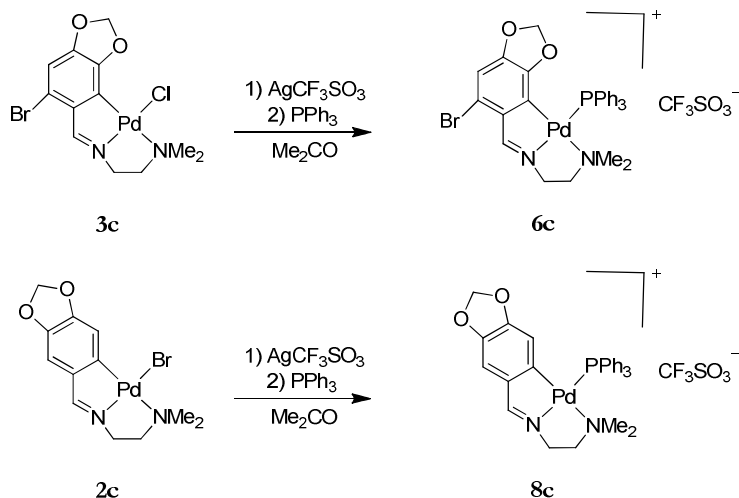
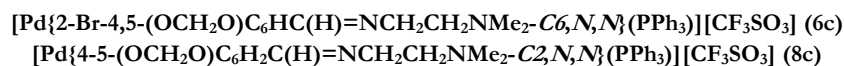
	Ciclometalado		PPh_3	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
4c	0.0088	0.0217	0.0057	0.0217
7c	0.0095	0.0205	0.0054	0.0205

4c.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 8.49$ [s, 1H, H_i], 6.56 [s, 1H, H_3], 4.63 [s, 2H, OCH_2O], 3.67 [t, 2H, CH_2^c , $^3J(\text{H}^c\text{H}^d) = 6.6]$, 2.88 [m, 2H, CH_2^d], 2.68 [s, 3H, CO_2CH_3], 2.28 [s, 6H, NMe_2]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 35.80$ [s].

7c.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz, $T^a = -50$ °C): $\delta = 8.58$ [d, 1H, H_i , $^4J(\text{PH}_i) = 8.2$], 6.94 [s, 1H, H_6], 5.75 [s, 2H, OCH_2O], 5.66 [d, 1H, $^4J(\text{PH}_3) = 3.76]$, 4.26 [sa, 2H, CH_2^c], 3.05 [sa, 2H, CH_2^d], 2.04 [sa, 6H, NMe_2]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 39.63$ [s].



Sobre una disolución del complejo ciclotalado correspondiente en acetona (10 mL) se añadió trifluorometasulfonato de plata en relación estequiométrica 1:1, se agitó a t.a. durante 1 h y se filtró a través de celita para eliminar el cloruro de plata formado. A continuación, sobre el filtrado se añadió trifenilfosfina en relación molar 1:1, se agitó a t.a. durante 24 h y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los productos se recrystalizaron en acetona/*n*-hexano en el caso del compuesto **6c** y diclorometano/*n*-hexano en el caso del compuesto **8c**.

	Ciclotalado		AgCF ₃ SO ₃		PPh ₃	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol	m (g)	mmol
6c	0.054	0.122	0.031	0.122	0.032	0.122
8c	0.040	0.099	0.025	0.098	0.026	0.099

6c; Sólido marrón claro. *Rto.*: 73%

An. elem. (%): C, 45.4; H, 3.5; N, 3.3; calculado para C₃₁H₂₉N₂O₅SPBrF₃Pd: C, 45.6; H, 3.6; N, 3.4. **IR**: $\nu(\text{C=N})$ 1585d, $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 1264f, 1030f, 1227f, 1155m cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.61 [d, 1H, H_i, ⁴*J*(PH_i) = 9.7], 6.60 [s, 1H, H₃], 4.55 [s, 2H, OCH₂O], 4.09 [a, 2H, CH₂^e], 3.10 [t, 2H, CH₂^d, ³*J*(H^eH^d) = 6.0], 2.02 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ³¹P-{¹H}** (121.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 33.17 [s]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, CDCl₃,

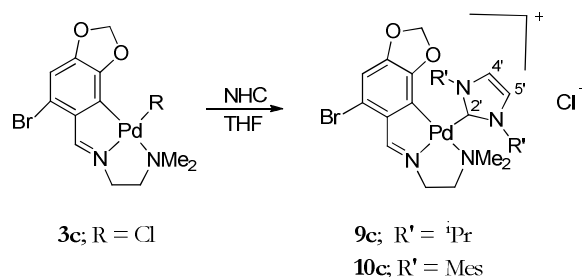
δ ppm, J Hz): $\delta = 175.24$ [d, C=N, $^3J(\text{PC}=\text{N}) = 3.5$], 150.64 [s, C_4], 150.20 [s, C_5], 142.47 [s, C_1], 132.87 [s, C_6], 116.93 [s, C_2], 110.27 [s, C_3], 99.31 [s, OCH_2O], 67.54 [s, CH_2^d], 52.96 [s, CH_2^e], 48.49 [s, NMe_2]. *P-fenilos*: 134.35 [d, C_o , $^2J(\text{PC}_o) = 12.6$], 131.68 [d, C_p , $^4J(\text{PC}_p) = 2.2$], 131.74 [d, C_i , $^1J(\text{PC}_i) = 50.9$], 128.87 [d, C_m , $^3J(\text{PC}_m) = 11.1$]. **MS-FAB**: $m/z = 665.0$ [$\{(L-H)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}\text{H}]^+$. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 117.8$ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (en CH_3CN).

8c; Sólido amarillo oscuro. *Rto.*: 82%

An. elem. (%): C, 50.6; H, 4.1; N, 3.7; calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{SPF}_3\text{Pd}$: C, 50.5; H, 4.1; N, 3.8. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1581d, $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 1264h, 1030f, 1224h, 1153m cm^{-1} . **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 8.28$ [d, 1H, H_i , $^4J(\text{PH}_i) = 9.7$], 6.91 [s, 1H, H_6], 5.72 [s, 2H, OCH_2O], 5.68 [d, 1H, H_3 , $^4J(\text{PH}_3) = 4.5$], 4.07 [sa, 2H, CH_2^e], 3.02 [t, 2H, CH_2^d , $^3J(\text{H}^e\text{H}^d) = 6.0$], 2.02 [s, 6H, NMe_2]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 39.06$ [s]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (75.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): $\delta = 174.72$ [d, C=N, $^3J(\text{PC}=\text{N}) = 3.3$], 150.49 [d, C_4 , $^4J(\text{PC}_4) = 7.5$], 147.85 [C_5 , $^5J(\text{PC}_5) = 5.6$], 145.12 [s, C_2], 143.14 [s, C_1], 118.65 [d, C_3 , $^3J(\text{PC}_3) = 10.9$], 109.72 [s, C_6], 101.02 [s, OCH_2O], 66.78 [s, CH_2^d], 51.78 [s, CH_2^e], 48.32 [s, Me_2]. *P-fenilos*: 135.28 [d, C_o , $^2J(\text{PC}_o) = 12.6$], 132.16 [d, C_p , $^4J(\text{PC}_p) = 2.2$], 129.20 [d, C_i , $^1J(\text{PC}_i) = 47.9$], 129.29 [d, C_m , $^3J(\text{PC}_m) = 10.7$]. **MS-FAB**: $m/z = 587.1$ [$(L-H)\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 109.3$ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (en CH_3CN).

3.3.2.4. Síntesis de los compuestos ciclotalados con ligandos carbeno.

$[\text{Pd}\{2\text{-Br-4,5-(OCH}_2\text{O)C}_6\text{HC(H)=NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{N}_2\text{N}\}(\text{iPr}_2\text{Im})][\text{Cl}]$ (**9c**)
 $[\text{Pd}\{2\text{-Br-4,5-(OCH}_2\text{O)C}_6\text{HC(H)=NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{N}_2\text{N}\}(\text{Mes}_2\text{Im})][\text{Cl}]$ (**10c**)



Sobre una suspensión de la sal de imidazol en THF (10 mL) se añadió una disolución de $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en THF (1M). Se agitó a t.a. durante 16 h bajo atmósfera de argón y se añadió el compuesto ciclometalado **3c**. La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 24 h, transcurridas las cuales apareció un sólido en suspensión que se eliminó por filtración y las aguas de filtrado se llevaron a sequedad y se trituraron con Et_2O dando lugar al producto deseado.

	Ciclometalado		Imidazol		$\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol	V (μL)	mmol
9c	0.050	0.108	0.022	0.118	130	130
10c	0.054	0.116	0.043	0.128	140	140

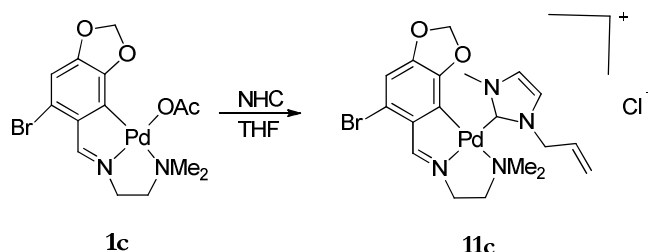
9c; Sólido amarillo. *Rto.*: 77%

An. elem. (%): C, 42.2; H, 4.9; N, 9.2; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{BrClPd}$: C, 42.7; H, 5.1; N, 9.5. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1582h cm^{-1} . **RMN ^1H** (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 8.62 [s, 1H, H_i], 6.97 [s, 2H, H_4'/H_5'], 6.69 [s, 1H, H_3], 5.52 [s, 2H, OCH_2O], 5.26 [m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{CHCH}_3) = 6.9$], 4.33 [t, 2H, CH_2^e , $^3J(\text{H}^e\text{H}^d) = 7.8$], 3.64 [t, 2H, CH_2^d], 2.94 [d, 6H, NM_{e2}], 1.52, 1.34 [d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 177.25 [s, $\text{C}=\text{N}$], 163.02 [s, C_2'], 150.43 [s, C_4], 149.56 [s, C_5], 139.00 [s, C_1], 132.67 [s, C_6], 116.63 [s, C_2], 116.46 [s, C_4'/C_5'], 109.22 [s, C_3], 99.94 [s, OCH_2O], 67.98, [s, CH_2^d], 53.42, [s, CH_2^e], 43.60 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 47.97 [s, NM_{e2}], 23.60, 22.54 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. **ESI-MS**: $m/z = 557.0$ $[(\text{L-H})\text{Pd}(\text{Pr}_2\text{Im})]^+$. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 92.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en CH_3CN).

10c; Sólido amarillo. *Rto.*: 99%

An. elem. (%): C, 53.8; H, 4.9; N, 7.7; calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{BrClPd}$: C, 53.4; H, 5.2; N, 7.5. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1609h cm^{-1} . **RMN ^1H** (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 8.48 [s, 1H, H_i], 7.09 [s, 2H, H_4'/H_5'], 6.98, 6.90 [s, 4H, $\text{H}_8'/\text{H}_{10}'/\text{H}_{13}'/\text{H}_{15}'$], 6.67 [s, 1H, H_3], 5.69 [s, 2H, OCH_2O], 4.08 [t, 2H, CH_2^e , $^3J(\text{H}^e\text{H}^d) = 6.8$], 3.36 [m, 2H, CH_2^d], 2.68, 2.69 [s, 6H, NM_{e2}], 2.32, 2.25, 2.24 [s, 18H, ArCH_3]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 177.84 [s, $\text{C}=\text{N}$], 170.07 [s, C_2'], 149.68 [s, C_4], 149.25 [s, C_5], 139.08 [s, C_1], 138.78, 137.98 [s, $\text{C}_7'/\text{C}_{11}'/\text{C}_{13}'/\text{C}_{17}'$], 135.98, 134.35 [s, $\text{C}_6/\text{C}_6'/\text{C}_{12}'$], 129.48, 129.45 [s, $\text{C}_8'/\text{C}_{10}'/\text{C}_{14}'/\text{C}_{16}'$], 123.58 [s, C_4'/C_5'], 116.62 [s, C_2], 109.25 [s, C_3], 99.33 [s, OCH_2O], 67.98 [s, CH_2^d], 53.21 [s, CH_2^e], 43.92 [s, NM_{e2}], 20.97, 19.68, 18.36 [s, ArCH_3]. **ESI-MS**: $m/z = 709.1$ $[(\text{L-H})\text{Pd}(\text{Mes}_2\text{Im})]^+$. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 47.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en CH_3CN).

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=NCH₂CH₂NMe₂-C₆,N,N'}(MeImCH₂CH=CH)] [Cl] (**11c**)

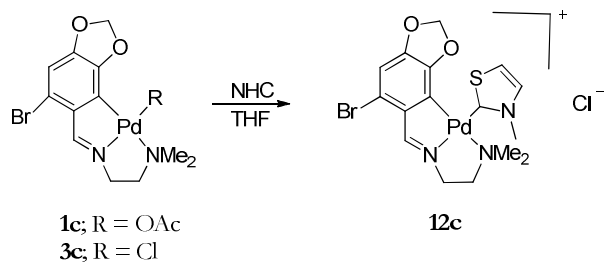


Sobre una suspensión de bromuro de 1-alil-3-metilimidazolio (0.038 g, 0.237 mmol) en THF (10 mL) se adicionó una disolución de K[N(SiMe₃)₂] en THF (260 μ L, 1 M) e inmediatamente se añadió el compuesto ciclotalado **1c** (0.100 g, 0.216 mmol). La mezcla de reacción se agitó a t.a. bajo atmósfera de argón durante 20 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se eliminó el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se trituroó con Et₂O. Este crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 10-15% MeOH/CH₂Cl₂, intercambiándose en dicho proceso el contraión OAc⁻ por el contraión Cl⁻.

11c; Sólido amarillo. *Rto.*: 66%

An. elem. (%): C, 41.2; H, 4.5; N, 10.4; calculado para C₁₉H₂₄N₄O₂BrClPd: C, 40.7; H, 4.3; N, 10.0. **IR:** ν (C=N), 1609 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.57 [sa, 1H, H_i], 7.45, 7.31 [sa, 2H, H₄'/H₅'], 6.88 [s, 1H, H₃], 5.93 [m, 1H, CH=CH₂], 5.71, 5.62 [s, 2H, OCH₂O], 5.26 [m, 2H, CH=CH₂], 4.90 [m, 2H, NCH₂CH], 4.03 [sa, 2H, CH₂^c], 3.84 [s, 3H, ImMe], 3.06 [sa, 2H, CH₂^d], 2.57 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.73 [s, C=N], 168.85 [s, C₂'], 151.80 [s, C₄], 149.60 [s, C₅], 145.49 [s, C₁], 134.10 [s, NCH₂CH], 131.47 [s, C₆], 123.77, 121.84 [s, C₄'/C₅'], 118.89 [s, CH=CH₂], 114.58 [s, C₂], 108.95 [s, C₃], 101.04 [s, OCH₂O], 65.08 [s, CH₂^d], 53.06 [s, NCH₂CH], 52.87 [s, CH₂^c], 49.63 [s, NMe₂], 37.95 [s, ImMe]. **ESI-MS:** m/z = 527.0 [(L-H)Pd(MeImCH₂CH=CH₂)⁺]. **Conductividad molar específica:** Λ_m = 31.7 S cm² mol⁻¹ (en CH₃CN).

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=NCH₂CH₂NMe₂-C₆,N,N}(MeNCS)](Cl) (**12c**)

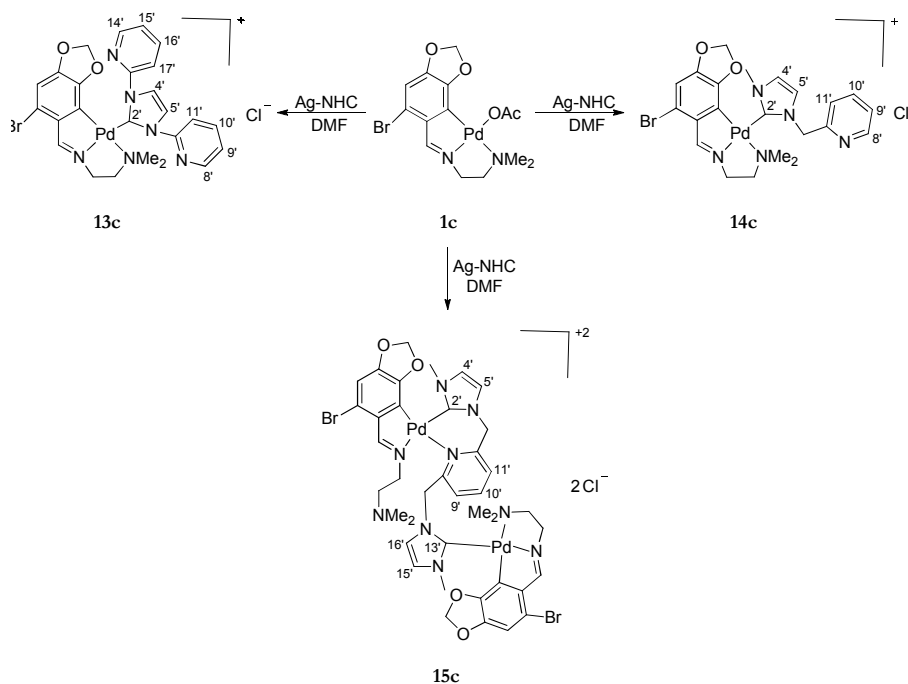
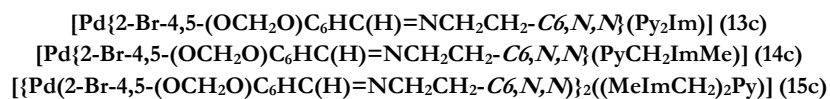


Sobre una disolución de triflato de 1-metiltiazolio (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 117) (0.031 g, 0.125 mmol) en THF (10 mL) se añadió una disolución de K[N(SiMe₃)₂] en THF (140 μL, 1 M). Se agitó a t.a. durante 5 min bajo atmósfera de argón y se añadió el compuesto ciclometalado **3c** (0.050 g, 0.113 mmol). La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 20 h, transcurridas las cuales apareció un sólido en suspensión que se eliminó por filtración y las aguas de filtrado se llevaron a sequedad y se trituraron con Et₂O. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 5-15% MeOH/CH₂Cl₂.

El compuesto **12c** también se obtuvo mediante el mismo proceso de síntesis y en un rendimiento prácticamente similar, a partir del derivado ciclometalado con el ligando acetato terminal **1c**, llevándose a cabo el intercambio del contraión acetato por un cloro en la columna cromatográfica.

12c; Sólido marrón. *Rto.*: 53%

An. elem. (%): C, 38.1; H, 3.9; N, 8.4; calculado para C₁₆H₁₉N₃O₂SBrPd: C, 38.1; H, 3.8; N, 8.3. **IR**: ν(C=N), 1596 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.58 [sa, 1H, H_i], 8.32, 8.07 [d, 2H, H₄'/H₅', ³*J*(H₄'H₅') = 3.6], 6.90 [s, 1H, H₃], 5.69, 5.63 [s, 2H, OCH₂O], 4.22 [s, 3H, MeNCS], 4.03 [m, 2H, CH₂^c], 3.07 [m, 2H, CH₂^d], 2.62 [sa, 6H, NMe₂]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 199.20 [s, C₂'], 173.17 [s, C=N], 151.95 [s, C₄], 149.81 [s, C₅], 143.32 [s, C₁], 138.41 [s, C₄'], 129.14 [s, C₆], 125.87 [s, C₅'], 114.93 [s, C₂], 109.20 [s, C₃], 101.21 [s, OCH₂O], 65.02 [s, CH₂^d], 55.39 [s, CH₂^c], 49.51 [s, NMe₂], 44.46 [s, MeNCS]. **ESI-MS**: *m/z* = 503.9 [(L-H)Pd(MeNCS)]⁺. **Conductividad molar específica**: Λ_m = 40.6 S cm² mol⁻¹ (en CH₃CN).



Una disolución del complejo ciclometalado y del ligando precursor del carbeno con plata (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 118-124) se agitó a t.a. en DMF (10 mL) bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz durante 20 h. Posteriormente se eliminó el sólido en suspensión y el filtrado se llevó a sequedad en la línea de vacío calentando a 60 °C. El residuo resultante se lavó con Et₂O y se secó a vacío. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 2-10% MeOH/CH₂Cl₂ para el compuesto **13c** y de 5-15% MeOH/CH₂Cl₂ para los compuestos **14c** y **15c**.

	Ciclometalado		Ag-NHC	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
13c	0.240	0.517	0.238	0.569
14c	0.180	0.388	0.151	0.427
15c	0.160	0.345	0.239	0.362

13c; Sólido amarillo. *Rto.*: 57%

An. elem. (%): C, 47.7, H, 3.9, N, 13.5; calculado para $C_{25}H_{24}N_6O_2BrPd$: C, 47.9; H, 3.8; N, 13.4. **IR**: $\nu(C=N)$ 1593 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 8.68 [m, 2H, H_8'/H_{14}'], 8.51 [sa, 1H, H_i], 8.35 [d, 2H, H_{11}'/H_{17}'], $^3J(H_{10}'H_{11}')$ = $^3J(H_{16}'H_{17}')$ = 8.1], 8.30 [s, 2H, H_4'/H_5'], 8.09 [td, 2H, H_{10}'/H_{16}'], $^3J(H_9'H_{10}')$ = $^3J(H_{15}'H_{16}')$ = 8.1, $^4J(H_8'H_{10}')$ = $^4J(H_{14}'H_{16}')$ = 1.8], 7.58 [m, 2H, H_9'/H_{15}'], 6.80 [s, 1H, H_3], 5.66 [s, 2H, OCH₂O], 4.01 [t, 2H, CH₂^a, $^3J(H^aH^b)$ = 5.5], 2.94 [t, 2H, CH₂^b], 2.30 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ^{13}C -{ 1H }** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 173.08 [s, C=N], 171.71 [s, C₂'], 151.34 [s, C₆'/C₁₂'], 151.11 [s, C₄], 149.40 [s, C₅], 149.37 [s, C₈'/C₁₄'], 142.89 [s, C₁], 140.11 [s, C₁₀'/C₁₆'], 132.07 [s, C₆], 124.85, 122.53, 117.64 [s, C₄'/C₅'/C₉'/C₁₅'/C₁₁'/C₁₇'], 114.40 [s, C₂], 108.94 [s, C₃], 101.24 [s, OCH₂O], 65.16 [s, CH₂^d], 53.11 [s, CH₂^e], 49.67 [s, NMe₂]. **ESI-MS**: m/z = 627.0 [(L-H)Pd(Py₂Im)]⁺. **Conductividad molar específica**: Λ_m = 68.2 S cm² mol⁻¹ (en DMF).

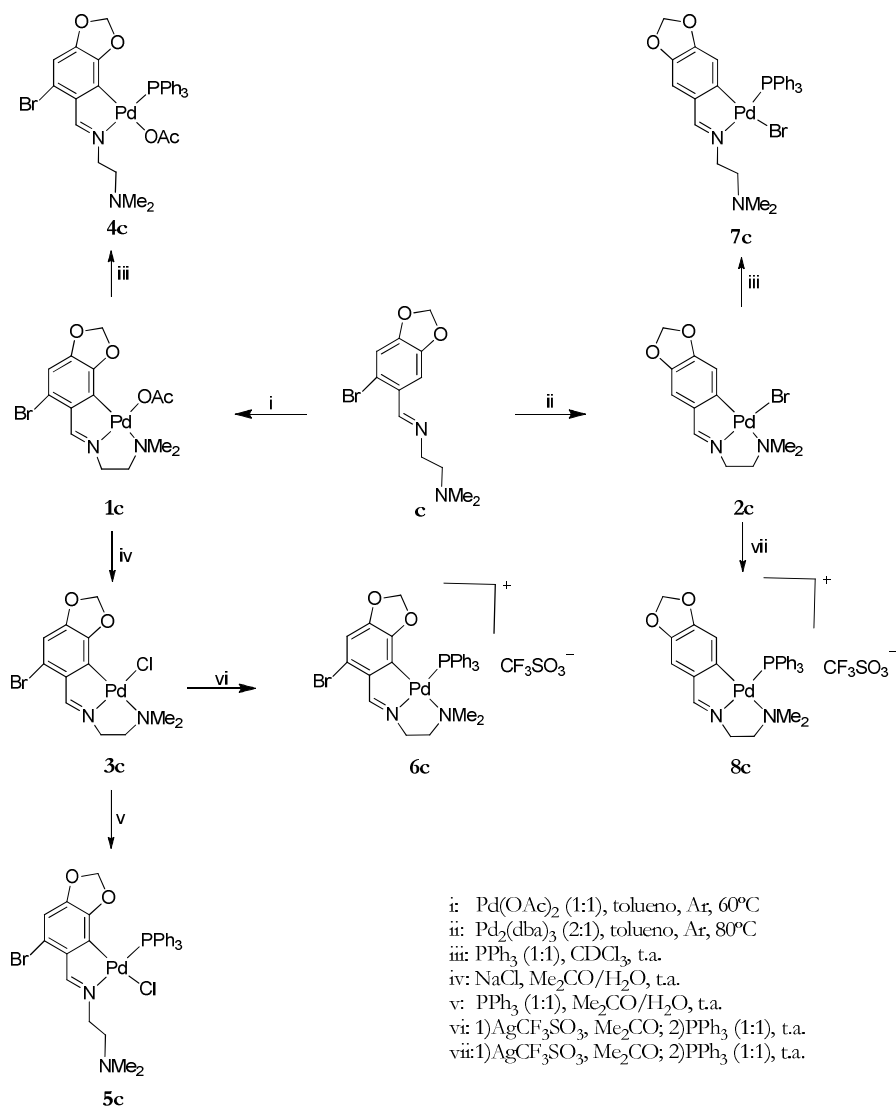
14c; Sólido amarillo. *Rto.*: 67%

An. elem. (%): C, 45.8; H, 4.5; N, 12.3; calculado para $C_{22}H_{25}N_5O_2BrPd$: C, 45.7; H, 4.3; N, 12.1. **IR**: $\nu(C=N)$ 1569 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 8.56 [s, 1H, H_i], 8.50 [m, 1H, H_8'], 7.70 [td, 1H, H_{10}'], $^3J(H_9'H_{10}')$ = $^3J(H_{10}'H_{11}')$ = 7.4, $^4J(H_8'H_{10}')$ = 1.7], 7.47, 7.46 [d, 2H, H_4'/H_5'], $^3J(H_4'H_5')$ = 1.9], 7.29 [m, 2H, H_9'/H_{11}'], 6.84 [s, 1H, H_3], 5.68, 5.46 [s, 2H, OCH₂O], 5.60, 5.52 [d, 2H, ImCH₂, $^{gem}J(HH)$ = 15.3], 4.02 [t, 2H, CH₂^c, $^3J(H^cH^d)$ = 5.5], 3.86 [s, 3H, ImMe], 3.03 [m, 2H, CH₂^d], 2.60, 2.41 [sa, 6H, NMe₂]. **RMN ^{13}C -{ 1H }** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 172.75 [s, C=N], 169.45 [s, C₂'], 156.29 [s, C₆'], 151.73 [s, C₄], 149.64 [s, C₈'], 149.52 [s, C₅], 143.32 [s, C₁], 137.25 [s, C₁₀'], 131.37 [s, C₆], 123.60, 123.52, 123.02, 122.93 [s, C₄'/C₅'/C₉'/C₁₁'], 114.51 [s, C₂], 106.86 [s, C₃], 101.05 [s, OCH₂O], 65.06 [s, CH₂^d], 55.78 [s, ImCH₂], 52.83 [s, CH₂^e], 49.61, 49.26 [s, NMe₂], 38.01 [s, ImMe]. **ESI-MS**: m/z = 578.0 [(L-H)Pd(PyCH₂ImMe)]⁺. **Conductividad molar específica**, Λ_m = 82.1 S cm² mol⁻¹ (en DMF).

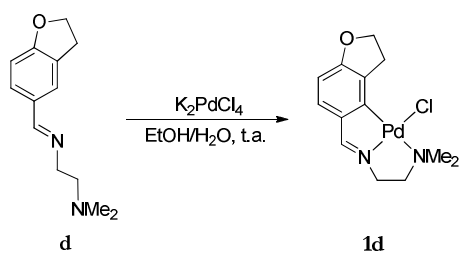
15c; Sólido beige. *Rt*o.: 29%

An. elem. (%): C, 43.4, H, 4.1, N, 11.6; calculado para $C_{39}H_{45}N_9O_4Br_2Pd_2$: C, 43.5; H, 4.2; N, 11.7. **IR**: $\nu(C=N)$ 1596 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.57 [s, 2H, H_i], 7.69 [m, 1H, H₁₀'], 7.48, 7.47, 7.40, 7.38 [d, 4H, H₄'/H₅'/ H₁₅'/H₁₆', $^3J(H_4'H_5') = ^3J(H_{15}'H_{16}') = 1.7$], 7.12 [m, 2H, H₉'/H₁₁'], 6.83, 6.81 [s, 2H, H₃], 5.68 [s, 2H, OCH₂O], 5.55, 5.47 [d, 4H, $^{gem}J(HH) = 15.4$, ImCH₂], 5.47, 5.45 [s, 2H, OCH₂O], 4.02 [sa, 4H, CH₂^c], 3.86, 3.87 [s, 6H, ImMe], 3.00 [m, 4H, CH₂^d], 2.58 [s, 6H, NMe₂], 2.43, 2.38 [s, 6H, NMe₂]. **RMN ^{13}C -{ 1H }** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.79 [s, C=N], 169.63 [s, C₂'/C₁₃'], 156.10, 156.07 [s, C₆'/C₈'], 151.73 [s, C₄], 149.52 [s, C₅], 143.40 [s, C₁], 138.15 [s, C₁₀'], 131.39 [s, C₆], 123.88, 122.68, 121.91 [s, C₄'/C₅'/C₉'/C₁₁'/ C₁₅'/C₁₆'], 114.58 [s, C₂], 108.90 [s, C₃], 101.07 [s, OCH₂O], 65.12 [s, CH₂^d], 55.63 [s, ImCH₂], 52.85 [s, CH₂^c], 49.64, 49.59, 49.45 [s, NMe₂], 38.03 [s, ImMe]. **ESI-MS**: *m/z* = 538.5 [{(L-H)Pd}₂{(MeImCH₂)₂Py}]²⁺. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 129.0$ S cm² mol⁻¹ (en DMF).

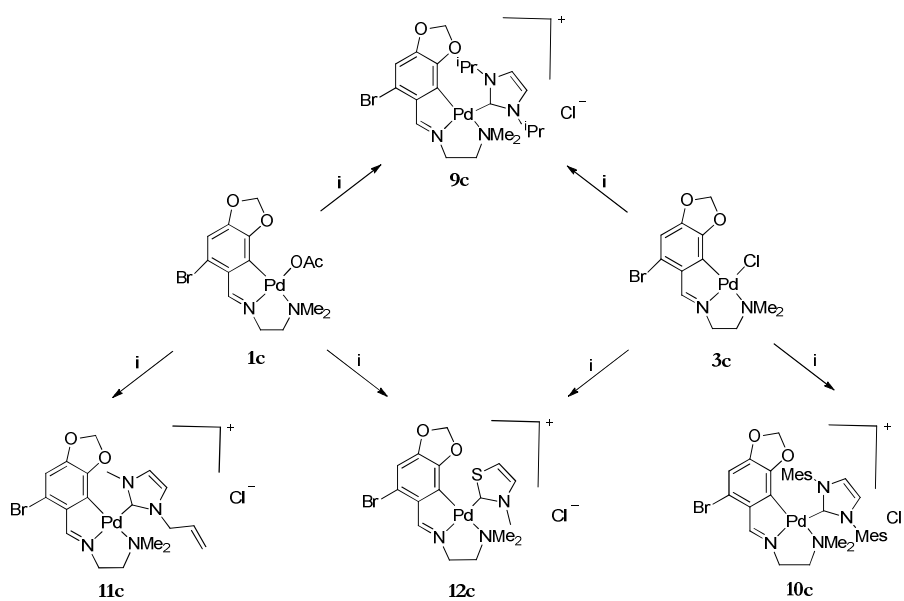
ESQUEMA VI:



ESQUEMA VII:

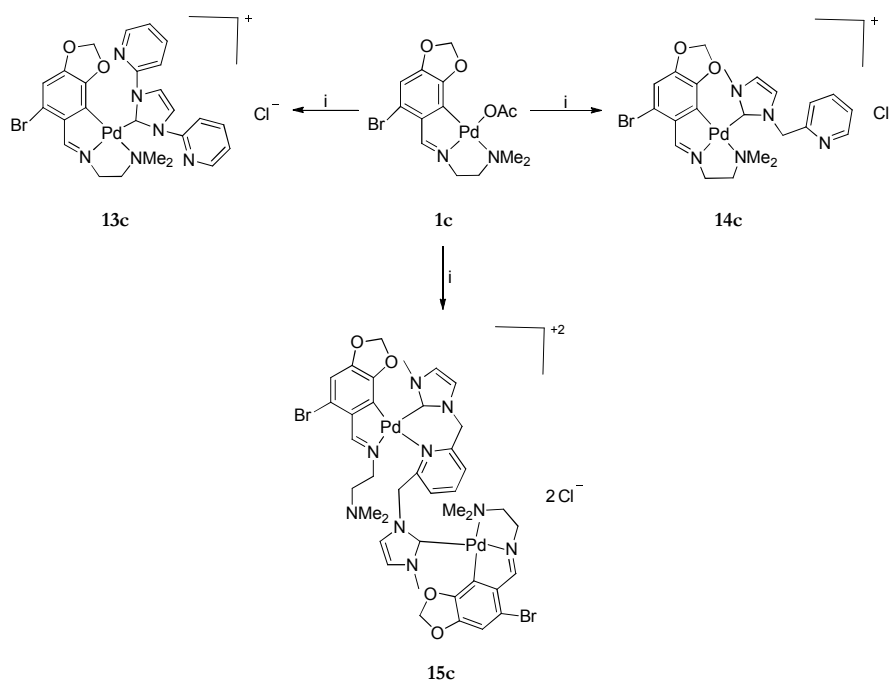


ESQUEMA VIII:

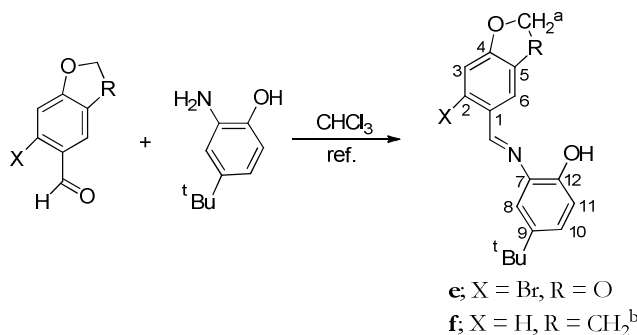
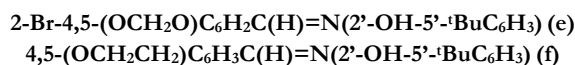


i: NHC (1:1), THF

ESQUEMA IX:



i: Ag-NHC (1:1), THF

3.3.3. Síntesis de los ligandos e y f y sus compuestos derivados.3.3.3.1. Síntesis de los ligandos.

Una mezcla del aldehído correspondiente y la amina en cloroformo (50 mL) se calentó a reflujo empleando un aparato Dean-Stark modificado durante 8 h y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar lugar a los ligandos deseados.

	Aldehído		2-Amino-4- <i>tert</i> -butilfenol	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
e	1.000	4.366	0.722	4.366
f	0.500	3.375	0.557	3.375

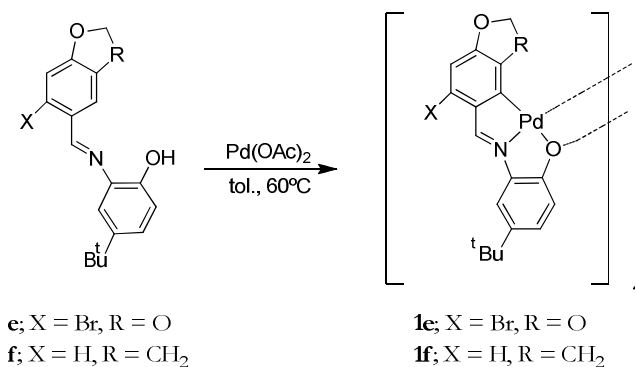
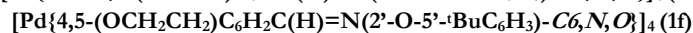
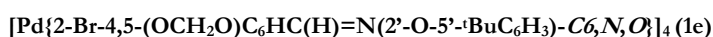
e; Sólido amarillo. *Rto.*: 94%

An. elem. (%): C, 57.3, H, 4.7, N, 3.7; calculado para C₁₈H₁₈NO₃Br: C, 57.5; H, 4.8; N, 3.7. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1617m, $\nu(\text{OH})$ 3393h cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.95 [s, 1H, OH] (resonancia tomada en DMSO-*d*₆), 8.97 [s, 1H, H_i], 7.68 [s, 1H, H₆], 7.07 [s, 1H, H₃], 7.29 [d, 1H, H₈, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 2.2], 7.26 [dd, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.4], 6.96 [d, 1H, H₁₁], 6.07 [s, 2H, OCH₂O], 1.36 [s, 9H, ^tBu]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 155.10 [s, C=N], 151.08 [s, C₄], 149.84 [s, C₁₂], 147.96 [s, C₅], 143.10 [s, C₉], 134.73 [s, C₇], 128.39 [s, C₁], 126.12 [s, C₁₀], 119.07 [s, C₂], 114.42 [s, C₈], 112.88 [s, C₃/C₁₁], 107.37 [s, C₆], 102.34 [s, OCH₂O], 34.34 [s, C(CH₃)₃], 31.52 [s, C(CH₃)₃].

f; Sólido marrón claro. *Rto.*: 97%

An. elem. (%): C, 77.2, H, 7.1, N, 4.8; calculado para $C_{19}H_{21}NO_2$: C, 77.3; H, 7.2; N, 4.7. **IR**: $\nu(C=N)$ 1625m, $\nu(OH)$ 3359h cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 8.64 [s, 1H, OH] (resonancia tomada en $DMSO-d^6$), 8.61 [s, 1H, H_i], 7.89 [s, 1H, H_6], 7.65 [dd, 1H, H_2 , $^3J(H_2H_3) = 8.2$, $^4J(H_2H_6) = 1.4$], 7.27 [d, 1H, H_8 , $^4J(H_8H_{10}) = 2.3$], 7.21 [dd, 1H, H_{10} , $^3J(H_{10}H_{11}) = 8.4$], 6.94 [d, 1H, H_{11}], 6.88 [d, 1H, H_3], 4.68 [t, 2H, CH_2^a , $^3J(H^aH^b) = 8.7$], 3.29 [t, 2H, CH_2^b], 1.35 [s, 9H, tBu]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (75.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm, J Hz): δ = 163.30 [s, C_4], 156.46 [s, $C=N$], 149.52 [s, C_{12}], 142.92 [s, C_9], 135.23 [s, C_7], 130.98 [s, C_3], 129.24, 128.18 [s, C_5/C_1], 125.07 [s, C_{10}], 124.70 [s, C_6], 114.05 [s, C_8], 112.57 [s, C_{11}], 109.46 [s, C_2], 71.99 [s, CH_2^a], 34.36 [s, $C(CH_3)_3$], 31.56 [s, $C(CH_3)_3$], 31.48 [s, CH_2^b].

3.3.3.2. *Síntesis de los compuestos ciclotalados derivados de los ligandos e y f*



Sobre una disolución del ligando en tolueno anhidro (20 mL) se añadió acetato de paladio(II), se burbujeó una corriente de argón durante 5 min y la mezcla resultante se agitó a 60 °C bajo atmosfera inerte. El tiempo de reacción para el compuesto **1e** fue de 24 h mientras que para **1f** fueron necesarios 2 días. Finalizada la reacción, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo se recristalizó en diclorometano/*n*-hexano, se filtró el producto obtenido y se secó a vacío.

El producto **1f** se obtuvo puro, mientras que en el caso del compuesto **1e** fue necesaria una trituración con acetona para eliminar restos de impurezas.

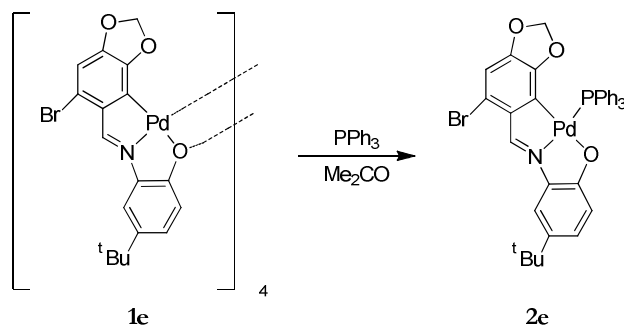
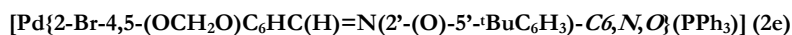
	Ligando		Pd(OAc) ₂	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
1e	0.167	0.445	0.100	0.445
1f	0.131	0.445	0.100	0.445

1e; Sólido rojo. *Rto.*: 37%

An. elem. (%): C, 45.0, H, 3.2, N, 2.8; calculado para C₇₂H₆₄N₄O₁₂Br₄Pd₄: C, 44.9; H, 3.4; N, 2.9. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1588 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.79 [s, 1H, H_i], 7.22 [d, 1H, H₁₁, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.8], 6.99 [dd, 1H, H₁₀, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 2.2], 6.63 [d, 1H, H₈], 6.37 [s, 1H, H₃], 5.69, 5.34 [d, 2H, OCH₂O, ^{gem}*J*(HH) = 1.4], 1.21 [s, 9H, ^tBu]. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.92 [s, 1H, H_i], 7.09 [d, 1H, H₁₁, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.6], 7.00 [dd, 1H, H₁₀, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 1.7], 6.80 [d, 1H, H₈], 6.50 [s, 1H, H₃], 5.82, 5.38 [s, 2H, OCH₂O], 1.15 [s, 9H, ^tBu]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 164.46 [s, C₁₂], 159.28 [s, C=N], 151.40 [s, C₄], 149.81 [s, C₅], 143.56 [s, C₉], 138.05, 135.65 [s, C₁/C₇], 129.09 [s, C₆], 127.96 [s, C₁₀], 122.24 [s, C₈], 113.96 [s, C₂], 112.42 [s, C₁₁], 108.44 [s, C₃], 101.29 [s, OCH₂O], 37.16 [s, C(CH₃)₃], 31.17 [s, C(CH₃)₃]. **MS-FAB**: *m/z* = 1921.8 [{(L-2H)Pd}₄]⁺.

1f; Sólido rojo oscuro. *Rto.*: 61%

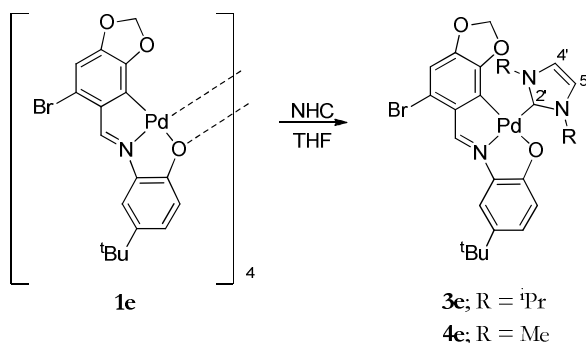
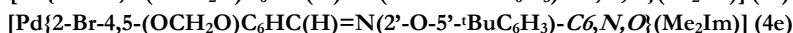
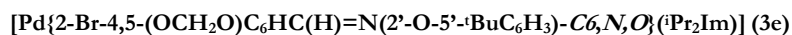
An. elem. (%): C, 57.3, H, 4.7, N, 3.4; calculado para C₇₆H₇₆N₄O₈Pd₄: C, 57.1; H, 4.8; N, 3.5. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1578 cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.34 [d, 1H, H₂, ³*J*(H₂H₃) = 7.9], 6.27 [d, 1H, H₃], 7.14 [s, 1H, H_i], 6.97 [dd, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.3, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 2.2], 6.86 [d, 1H, H₁₁], 6.64 [d, 1H, H₈], 4.18, 3.94 [m, 2H, CH₂^a], 2.79, 2.49 [m, 2H, CH₂^b], 1.23 [s, 9H, ^tBu]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 163.67 [s, C₄], 160.72 [s, C₁₂], 157.20 [s, C=N], 152.57 [s, C₆], 143.80 [s, C₉], 139.72 [s, C₁], 136.03 [s, C₇], 133.95 [s, C₅], 129.07 [s, C₃], 126.21 [s, C₁₀], 122.46 [s, C₈], 111.61 [s, C₁₁], 104.38 [s, C₂], 71.93 [s, CH₂^a], 34.04 [s, C(CH₃)₃], 31.31 [s, C(CH₃)₃], 28.66 [s, CH₂^b]. **MS-FAB**: *m/z* = 1598.1 [{(L-2H)Pd}₄H]⁺.

3.3.3.3. *Síntesis de los compuestos ciclotmetalados con ligandos fosfina.*

Sobre una disolución del complejo ciclotmetalado **1e** (0.030 g, 0.016 mmol) en acetona (10 mL) se añadió trifenilfosfina en relación molar 1:4 (0.016 g, 0.062 mmol) y la disolución resultante se agitó a t.a. durante 24 h. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo de reacción se recristalizó en una mezcla acetona/*n*-hexano, dando lugar a un sólido rojo (compuesto ciclotmetalado de partida que se separó por filtración) y las aguas madres de color violeta, que se llevaron a sequedad para dar lugar al producto deseado.

2e; Sólido violeta. *Rto.*: 24%

An. elem. (%): C, 58.0, H, 4.2, N, 1.9; calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{PBrPd}$: C, 58.2; H, 4.2; N, 1.9. **IR**: $\nu(\text{C=N})$ 1582 cm^{-1} . **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 8.28 [a, 1H, H_i], 7.01 [d, 1H, H_8 , $^4J(\text{H}_8\text{H}_{10}) = 2.3$], 6.95 [dd, 1H, H_{10} , $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.8$], 6.47 [s, 1H, H_3], 6.28 [d, 1H, H_{11}], 4.73 [s, 2H, OCH₂O], 1.25 [s, 9H, tBu]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 29.57 [s]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 171.25 [s, C₁₂], 155.76 [s, C=N], 151.18 [s, C₄], 148.90 [s, C₅], 146.45 [s, C₉], 137.25 [s, C₁], 135.22 [s, C₇], 132.94 [s, C₆], 127.98 [s, C₁₀], 120.74 [s, C₈], 114.99 [s, C₂], 111.79 [s, C₁₁], 108.82 [s, C₃], 99.18 [s, OCH₂O], 33.86 [s, C(CH₃)₃], 31.55 [s, C(CH₃)₃] *P-fenilos*: 132.12 [d, C_o, $^2J(\text{PC}_o) = 9.9$], 131.97 [d, C_p, $^4J(\text{PC}_p) = 2.7$], 128.454 [d, C_m, $^3J(\text{PC}_m) = 12.1$]. **MS-FAB**: $m/z = 743.0$ [$\{(L\text{-}2\text{H})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}\text{H}^+$].

3.3.3.4. *Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos carbeno.*

Sobre una suspensión de la sal de imidazol (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 117) en THF (10 mL) se añadió una disolución de $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en THF (1M). Se agitó a t.a. durante 16 h bajo atmósfera de argón y a continuación se añadió el compuesto ciclometalado. La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 24 h, transcurridas las cuales precipitó un sólido en suspensión que se eliminó por filtración y las aguas de filtrado se llevaron a sequedad y se trituraron con Et_2O para dar lugar al producto deseado.

	Ciclometalado		Imidazol		$\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol	V (μL)	mmol
3e	0.080	0.042	0.035	0.190	210	210
4e	0.080	0.041	0.046	0.187	210	210

3e; Sólido violeta. *Rto.*: 69%

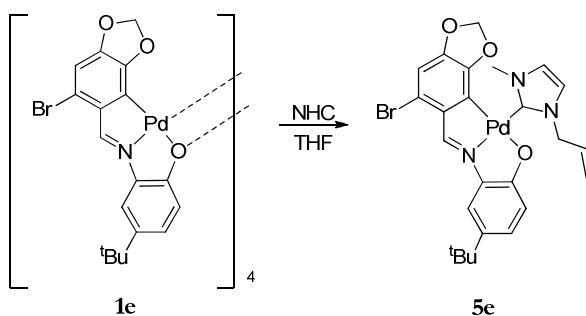
An. elem. (%): C, 51.5; H, 5.0; N, 6.6; calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_3\text{BrPd}$: C, 51.2; H, 5.1; N, 6.6. **IR:** $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1585 cm^{-1} . **RMN ¹H** (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.28 [s, 1H, H_i], 7.42 [s, 2H, H₄'/H₅'], 7.16 [s, 1H, H₈, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 1.9], 6.83 [dd, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.9], 6.64 [s, 1H, H₃], 6.23 [d, 1H, H₁₁], 5.57 [s, 2H, OCH₂O], 5.04 [m, 2H, CH(CH₃)₂, ³*J*(CHCH₃) = 6.6], 1.43, 1.36 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 1.18 [s, 9H, ^tBu]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.65 [s, C₁₂], 167.33 [s, C₂'], 155.17 [s, C=N], 151.51 [s, C₄], 148.88 [s, C₅], 146.48 [s, C₉], 134.67 [s, C₁], 133.83 [s, C₇], 132.65 [s, C₆], 129.50 [s, C₁₀], 120.43 [s, C₈], 118.08 [s, C₄'/C₅'], 114.31 [s, C₁₁], 114.20

[s, C₂], 108.25 [s, C₃], 100.38 [s, OCH₂O], 53.02 [s, CH(CH₃)₂], 31.78 [s, C(CH₃)₃], 28.99 [s, C(CH₃)₃], 22.80, 22.69 [s, CH(CH₃)₂].

4e; Sólido violeta. *R*_{to}: 94%

An. elem. (%): C, 47.5; H, 4.1; N, 7.2; calculado para C₂₃H₂₄N₃O₃BrPd: C, 47.9; H, 4.2; N, 7.3. **IR**: ν(C=N), 1588 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.32 [s, 1H, H_i], 7.31 [s, 2H, H₄'/H₅'], 7.26 [s, 1H, H₈, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 2.1], 6.93 [dd, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.5], 6.67 [s, 1H, H₃], 6.23 [d, 1H, H₁₁], 5.66 [s, 2H, OCH₂O], 3.80 [s, 6H, NCH₃], 1.18 [s, 9H, ^tBu]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.03 [s, C₁₂], 169.67 [s, C₂'], 155.71 [s, C=N], 151.64 [s, C₄], 149.05 [s, C₅], 146.33 [s, C₉], 136.05 [s, C₁], 134.59 [s, C₇], 132.27 [s, C₆], 128.92 [s, C₁₀], 122.71 [s, C₄'/C₅'], 120.25 [s, C₈], 114.33 [s, C₂], 113.66 [s, C₁₁], 108.28 [s, C₃], 100.63 [s, OCH₂O], 37.77 [s, NCH₃], 34.04 [s, C(CH₃)₃], 31.90 [s, C(CH₃)₃]. **ESI-MS**: *m/z* = 578 [{(L-2H)Pd(Me₂Im)}H]⁺.

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(2'-O-5'-^tBuC₆H₃)-C₆N,O}(MeImCH₂CH=CH₂)] (**5e**)

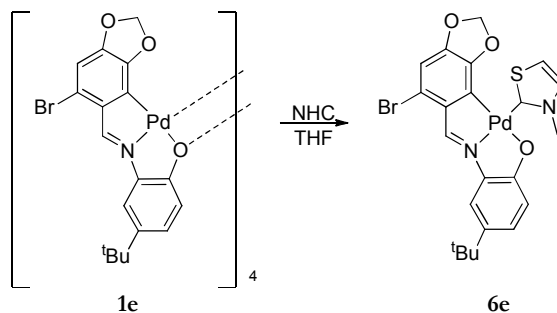


Sobre una suspensión de bromuro de 1-alil-3-metilimidazolio (0.037 g, 0.234 mmol) en THF (10 mL) se añadió una disolución de K[N(SiMe₃)₂] en THF (260 μL, 1 M) e inmediatamente se añadió también el compuesto ciclopaladado **1e** (0.100 g, 0.052 mmol). La mezcla de reacción se agitó a t.a. bajo atmósfera de argón durante 20 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se eliminó el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se trituró con Et₂O. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 2-10% MeOH/CH₂Cl₂.

5e; Sólido violeta. *R*_t: 51%

An. elem. (%): C, 49.5; H, 4.5; N, 7.0; calculado para C₂₅H₂₆N₃O₃BrPd: C, 49.8; H, 4.3; N, 6.9. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1563 cm⁻¹. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.30 [s, 1H, H₁], 7.36, 7.29 [s, 2H, H₄'/H₅'], 7.19 [s, 1H, H₈], 6.86 [d, 1H, H₁₀, ³*J*(H₁₀H₁₁) = 8.5], 6.68 [s, 1H, H₃], 6.23 [d, 1H, H₁₁], 6.02 [m, 1H, CH₂CH=CH₂], 5.70, 5.64 [s, 2H, OCH₂O], 5.20 [m, 2H, CH=CH₂], 4.92 [m, 2H, NCH₂CH], 3.81 [s, 3H, ImMe], 1.18 [s, 9H, C(CH₃)₃]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 172.21 [s, C₁₂], 169.98 [s, C₂'], 155.60 [s, C=N], 151.56 [s, C₄], 149.03 [s, C₅], 146.39 [s, C₉], 134.68 [s, CH₂CH], 134.03 [s, C₇], 132.44 [s, C₆], 123.03, 121.53, 120.27 [s, C₈/C₁₀/C₄'/C₅'], 118.33 [s, CH=CH₂], 114.39 [s, C₁₁], 114.29 [s, C₂], 108.30 [s, C₃], 100.60 [s, OCH₂O], 52.90 [s, NCH₂CH], 37.96 [s, ImMe], 37.19 [s, C(CH₃)₃], 29.05 [s, C(CH₃)₃]. **ESI-MS**: *m/z* = 604.0 [(L-2H)Pd(MeImCH₂CH=CH₂)}H]⁺.

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(2'-O-5'-^tBuC₆H₃)-C₆N,O}(MeNCS)] (6e)

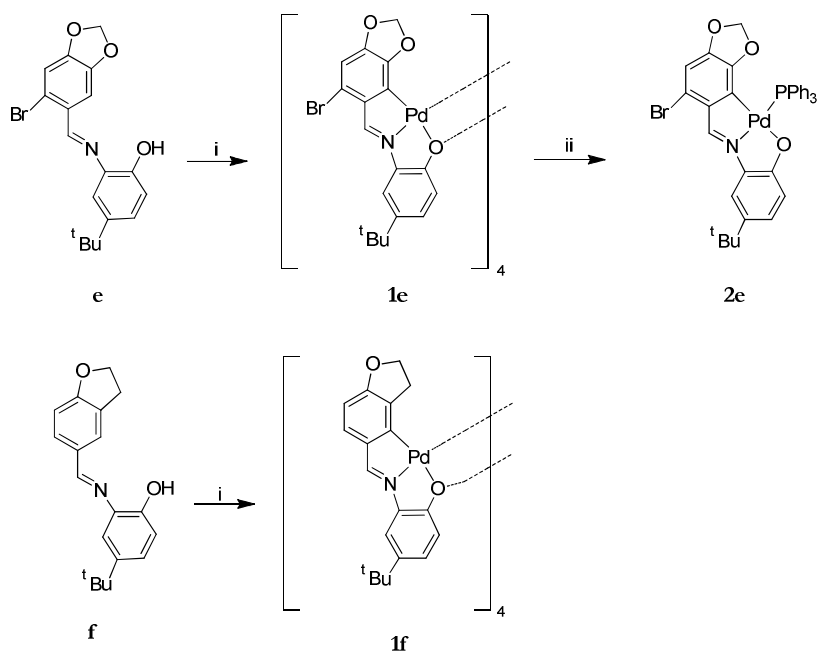


Sobre una disolución de triflato de 1-metiltiazolio (ver síntesis, apartado 3.3.5, pág. 117) (46 mg, 0.186 mmol) en THF (10 mL) se añadió una disolución K[N(SiMe₃)₂] en THF (200 μ L, 1M). Se agitó a t.a. durante 5 min bajo atmósfera de argón y se añadió el compuesto ciclotalado (43 mg, 0.022 mmol). La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 20 h, transcurridas las cuales apareció un sólido en suspensión que se eliminó por filtración y las aguas de filtrado se llevaron a sequedad y se trituraron con Et₂O. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 2-10% MeOH/CH₂Cl₂.

6e; Sólido rojo. *Rto.*: 65%

An. elem. (%): C, 45.7; H, 3.9; N, 4.9; calculado para $C_{22}H_{21}N_2O_3SBrPd$: C, 45.6; H, 3.6; N, 4.8. **IR**: $\nu(C=N)$, 1564 cm^{-1} . **RMN 1H** (500 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm, J Hz): δ = 8.33 [s, 1H, H_i], 8.24, 7.98 [d, 2H, H_4'/H_5' , $^3J(H_4'H_5') = 3.7$], 7.27 [d, 1H, H_8 , $^4J(H_8H_{10}) = 2.3$], 6.93 [dd, 1H, H_{10} , $^3J(H_{10}H_{11}) = 8.7$], 6.70 [s, 1H, H_3], 6.21 [d, 1H, H_{11}], 5.64 [s, 2H, OCH_2O], 4.22 [s, 3H, $MeNCS$], 1.18 [s, 9H, $C(CH_3)_3$]. **RMN ^{13}C - $\{^1H\}$** (125.8 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm, J Hz): δ = 199.12 [s, C_2'], 171.90 [s, C_{12}], 136.22 [s, $C=N$], 151.65 [s, C_4], 149.19 [s, C_5], 146.13 [s, C_9], 137.82 [s, C_4'], 136.14 [s, C_1], 134.69 [s, C_7], 132.35 [s, C_6], 129.03 [s, C_5'], 125.46 [s, C_{10}], 120.07 [s, C_8], 114.53 [s, C_2], 113.83 [s, C_{11}], 108.52 [s, C_3], 100.71 [s, OCH_2O], 44.44 [s, $MeNCS$], 34.07 [s, $C(CH_3)_3$], 31.91 [s, $C(CH_3)_3$]. **ESI-MS**: $m/z = 581$ [$\{(L-2H)Pd(MeNCS)\}H$] $^+$.

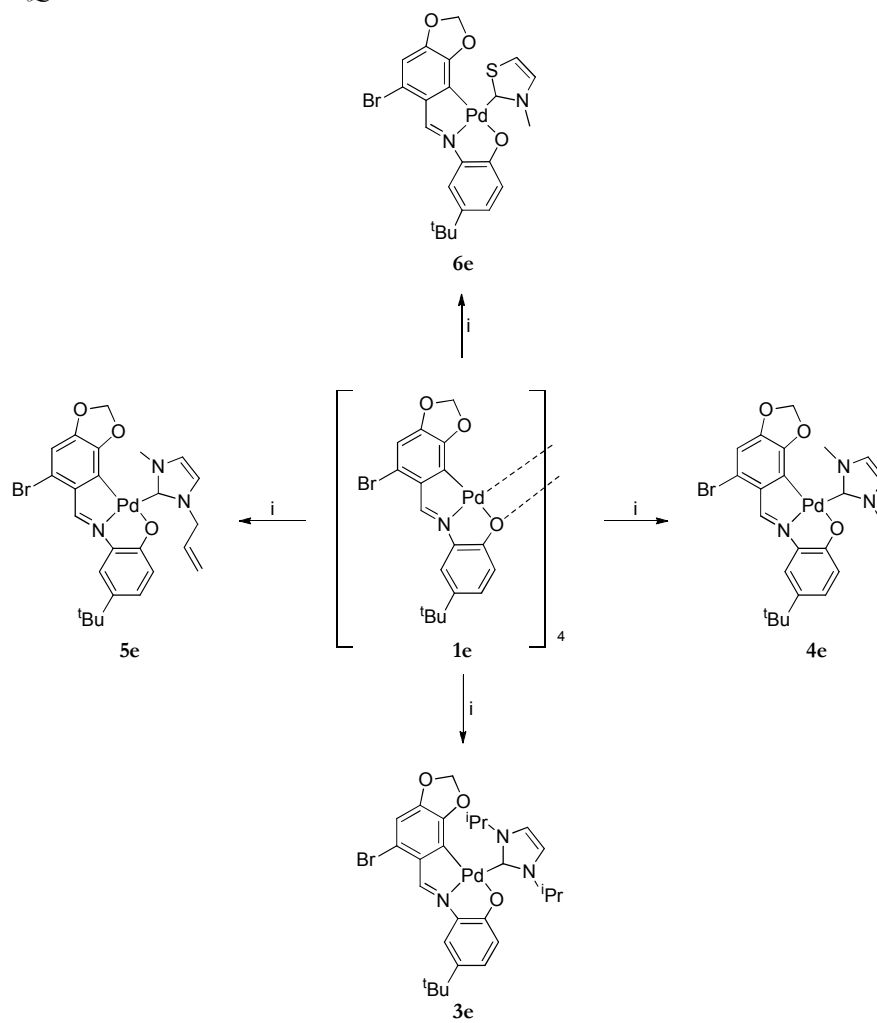
ESQUEMA X:



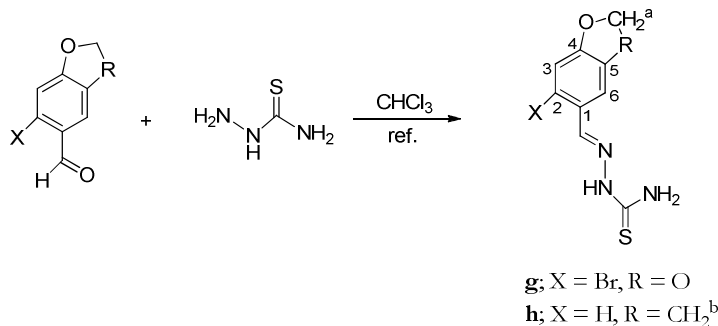
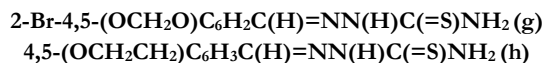
i: $Pd(OAc)_2$ (1:1), tolueno, Ar, 60°C

ii: PPh_3 (1:4), Me_2CO , t.a.

ESQUEMA XI:



i: NHC (1:4), THF

3.3.4. Síntesis de los ligandos **g** y **h** y sus compuestos derivados.3.3.4.1. Síntesis de los ligandos.**Método I)** Método de síntesis común para el ligando **g** y el **h**.

Sobre una disolución del aldehído y la tiosemicarbazida en etanol se añadió una gota de ácido acético glaciado como catalizador y la disolución resultante se calentó a reflujo durante 6 h. Una vez terminado el reflujo, se enfrió la disolución y se eliminó el disolvente a presión reducida dando lugar al producto deseado.

	Aldehído		Tiosemicarbazona	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
g	1.003	4.379	0.398	4.367
h	0.818	5.521	0.505	5.541

Método II) Método alternativo para la síntesis del ligando **g**.

Una mezcla de 6-bromo piperonal (1.003 g, 4.379 mmol) y tiosemicarbazida (0.437 g, 4.795 mmol) en cloroformo (50 mL) se calentó a reflujo en un aparato Dean-Stark modificado durante 8 h. Posteriormente, se dejó enfriar a t.a. y se eliminó el disolvente a presión reducida.

Método III) Método alternativo para la síntesis del ligando **h**.

Sobre una suspensión de la tiosemicarbazida (0.500 g, 5.486 mmol) en agua (20 mL) se añadió lentamente ácido clorhídrico 35% hasta conseguir una disolución total de la tiosemicarbazida. A continuación, se añadió el aldehído (0.815 g, 5.500 mmol) y se agitó a t.a. durante 5 h. Pasado este tiempo, se filtró

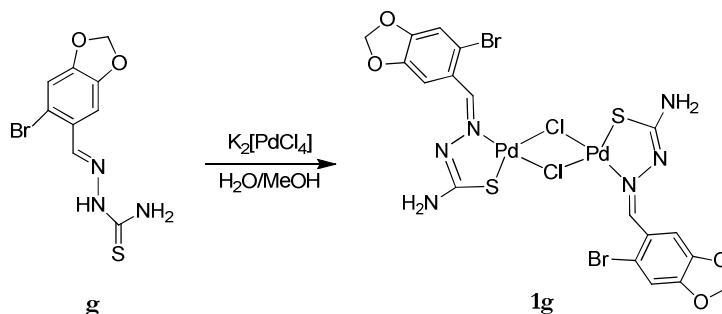
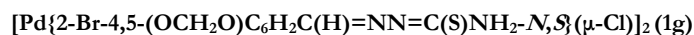
el sólido en suspensión, se lavó con agua y se secó a vacío para dar lugar al producto deseado.

g; Sólido blanco. *Rto. I*: 98%, *Rto. II*: 60%

An. elem. (%): C, 35.7; H, 2.9; N, 13.5; calculado para $C_9H_8N_3O_2SBr$: C, 35.7; H, 2.7; N, 13.9. **IR**: $\nu(C=N)$ 1582h, $\nu(C=S)$ 834m cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 11.50 [s, 1H, NH], 8.33 [s, 1H, H_i], 8.17, 8.14 [s, 2H, NH₂], 7.90 [s, 1H, H₃], 7.22 [s, 1H, H₆], 6.10 [s, 2H, OCH₂O]. **RMN ^{13}C -{ 1H }** (75.5 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 177.84 [s, C=S], 149.58 [s, C₄], 147.69 [s, C₅], 140.55 [s, C=N], 126.65 [s, C₁], 115.53 [s, C₂], 112.19 [s, C₃], 106.36 [s, C₆], 102.27 [s, OCH₂O].

h; Sólido amarillo pálido. *Rto. I*: 92%, *Rto. III*: 90%

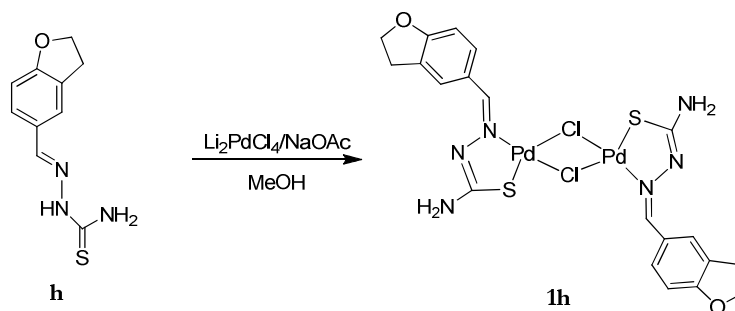
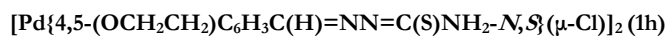
An. elem. (%): C, 54.4; H, 5.9; N, 18.5; calculado para $C_{10}H_{11}N_3OS$: C, 54.3; H, 5.0; N, 18.9. **IR**: $\nu(C=N)$ 1594f, $\nu(C=S)$ 854f cm^{-1} . **RMN 1H** (300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 11.24 [s, 1H, NH], 8.05, 7.87 [s, 2H, NH₂], 7.96 [s, 1H, H_i], 7.76 [s, 1H, H₆], 7.42 [d, 1H, H₂, $^3J(H_2H_3) = 8.2$], 6.75 [d, 1H, H₃], 4.55 [t, 2H, CH₂^a, $^3J(H^aH^b) = 8.6$], 3.17 [t, 2H, CH₂^b]. **RMN ^{13}C -{ 1H }** (75.5 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 177.39 [s, C=S], 161.29 [s, C₄], 142.50 [s, C=N], 128.49 [s, C₃], 128.16 [s, C₅], 126.70 [s, C₁], 123.50 [s, C₆], 108.81 [s, C₂], 71.39 [s, CH₂^a], 28.52 [s, CH₂^b].

3.3.4.2. *Síntesis de los compuestos de coordinación derivados de los ligandos g y h.*

Sobre una disolución de $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (0.203 g, 0.621 mmol) en agua (2 mL) se añadió MeOH (20 mL), dando lugar a una suspensión sobre la que se añadió el ligando **g** (0.203 g, 0.672 mmol). Se desoxigenó la mezcla con una corriente de argón y se agitó a t.a. durante 6 días bajo atmósfera inerte. Se filtró el sólido obtenido y se secó a vacío.

1g; Sólido naranja oscuro. *Rta.*: 73%

An. elem. (%): C, 22.7; H, 1.8; N, 7.9; calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$: C, 24.4; H, 1.6; N, 9.5. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1557f, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 754d cm^{-1} . **RMN ^1H** (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.49 [s, 1H, H_i], 8.33 [s, 1H, H_6], 7.37 [s, 1H, H_3], 7.41 [s, 2H, NH_2], 6.15 [s, 2H, OCH_2O]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm, *J* Hz): δ = 174.13 [s, $\text{C}=\text{S}$], 151.11 [s, $\text{C}=\text{N}$], 150.64 [s, C_4], 147.12 [s, C_5], 123.72 [s, C_1], 119.36 [s, C_2], 113.54, 112.78 [s, C_3/C_6], 103.27 [s, OCH_2O]. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 11.99 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en DMF).

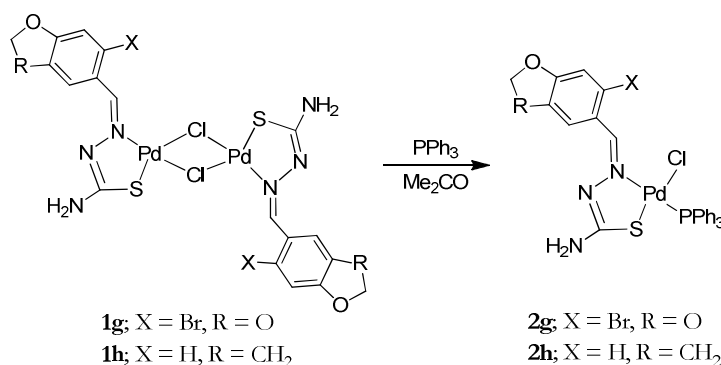
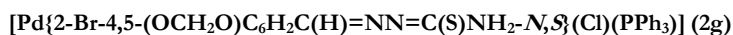


El compuesto $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ se preparó *in situ*. Una mezcla de cloruro de paladio (0.136 g, 0.767 mmol) y cloruro de litio (0.072 g, 1.698 mmol) en metanol (50 mL) se agitó a t.a. durante 8 h, hasta la obtención de una disolución.

Sobre la disolución de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ se añadió el ligando **h** (0.186 g, 0.841 mmol) y acetato sódico (0.070 g, 0.852 mmol), la mezcla resultante se agitó a t.a. durante 4 días. Finalmente se filtró el sólido obtenido y se secó a vacío.

1h; Sólido rojo oscuro. *Rt.*: 46%

An. elem. (%): C, 33.5; H, 3.1; N, 11.8; calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$: C, 33.1; H, 2.7; N, 11.6. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1575hf, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 829d cm^{-1} . **RMN ^1H** (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm, J Hz): δ = 8.22 [s, 1H, H_6], 8.03 [s, 1H, H_1], 7.87 [dd, 1H, H_2 , $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 8.5$, $^4J(\text{H}_2\text{H}_6) = 1.6$], 7.17 [sa, 2H, NH_2], 6.82 [d, 1H, H_3], 4.61 [t, 2H, CH_2^a , $^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 8.7$], 3.20 [t, 2H, CH_2^b]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm, J Hz): δ = 171.81 [s, C=S], 162.41 [s, C_4], 152.12 [s, C=N], 134.67 [s, C_6], 129.90 [s, C_3], 128.09 [s, C_5], 123.94 [s, C_1], 108.92 [s, C_2], 72.01 [s, CH_2^a], 28.46 [s, CH_2^b]. **Conductividad molar específica**: $\Lambda_m = 7.78 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (en DMF).

3.3.4.3. *Síntesis de los compuestos de coordinación con ligandos fosfina.*

Sobre una suspensión del complejo ciclometalado correspondiente en acetona (10 mL) se añadió la trifenilfosfina en relación molar 1:2, y la disolución resultante se agitó a t.a. durante 24 h.

En el caso del compuesto **2g**, se eliminó el disolvente a presión reducida y se trituró con una mezcla de cloroformo/*n*-hexano, dando lugar al producto de coordinación que se secó a vacío.

En el caso del compuesto **2h**, se eliminó el disolvente a presión reducida hasta la mitad de su volumen apareciendo un precipitado que se separó de las aguas madres por filtración dando lugar al producto final.

	Ciclometalado		PPh ₃	
	m (g)	mmol	m (g)	mmol
2g	0.051	0.058	0.032	0.0122
2h	0.051	0.071	0.040	0.150

2g: Sólido naranja. *Rto.*: 84%

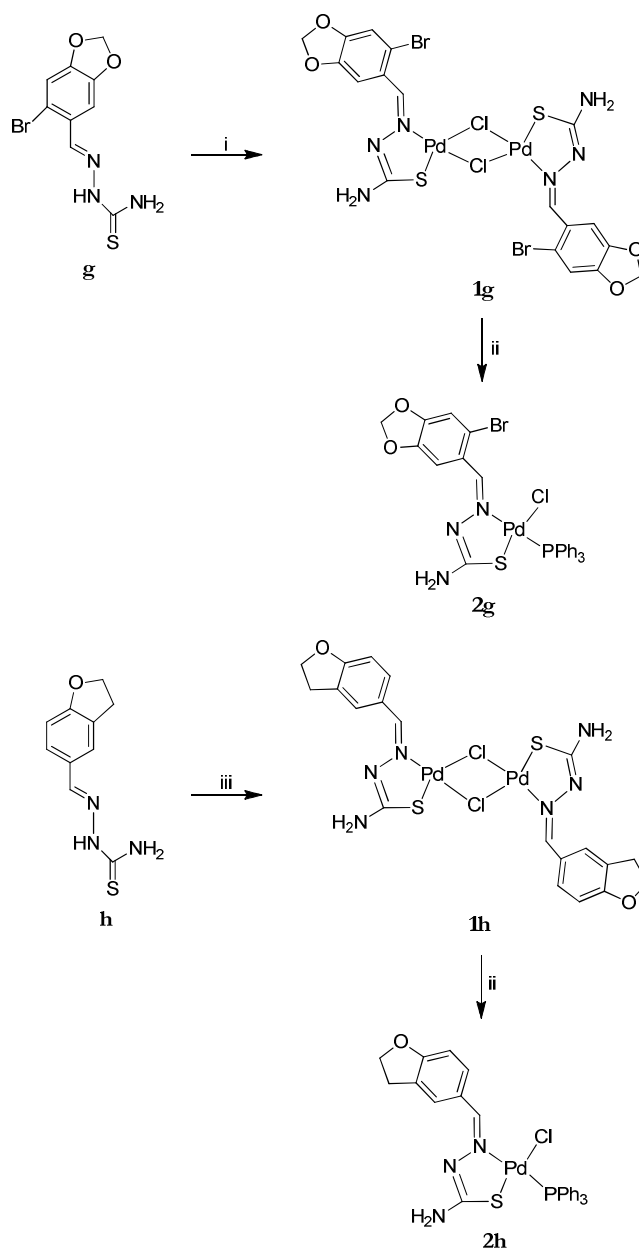
An. elem. (%): C, 46.6; H, 3.7; N, 6.8; calculado para C₂₇H₂₂N₃O₂PSBrClPd: C, 46.0; H, 3.1; N, 6.0. **IR:** $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1594m, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 749m cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.94 [d, 1H, H_i, ⁴*J*(PH_i) = 4.4], 8.11 [s, 1H, H₆], 7.05 [s, 1H, H₃], 6.02 [s, 2H, OCH₂O] 4.83 [s, 2H, NH₂]. **RMN ³¹P-{¹H}** (121.5 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 27.68 [s]. **RMN ¹³C-{¹H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 175.90 [d, C=S, ³*J*(PC=S) = 1.3], 150.23 [s, C₄], 148.94 [s, C=N], 147.09 [s, C₅], 124.27 [d, C₁,

$^4J(\text{PC}_1) = 5.0]$, 119.03 [s, C₂], 113.50, 112.84 [s, C₃/C₆], 103.13 [s, OCH₂O]. *P-fenilos*: 134.55 [d, C_o, $^2J(\text{PC}_o) = 11.0]$, 131.77 [d, C_p, $^4J(\text{PC}_p) = 2.2]$, 130.30 [d, C_i, $^1J(\text{PC}_i) = 54.4]$, 129.45 [d, C_m, $^3J(\text{PC}_m) = 11.0]$. **MS-FAB**: $m/z = 669.9$ [(L-H)PdPPh₃]⁺.

2h; Sólido amarillo. *Rto.*: 12%

An. elem. (%): C, 53.3; H, 4.2; N, 6.9; calculado para C₂₈H₂₅N₃OPSCIPd: C, 53.8; H, 4.0; N, 6.7. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1573m, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 831m cm⁻¹. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, J Hz): $\delta = 8.49$ [d, 1H, H_i, $^4J(\text{PH}_i) = 4.3]$, 8.23 [s, 1H, H₆], 7.89 [dd, 1H, H₂, $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 8.6$, $^4J(\text{H}_2\text{H}_6) = 1.5]$, 6.79 [d, 1H, H₃], 4.76 [s, 2H, NH₂], 4.63 [t, 2H, CH₂^a, $^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 8.7]$, 3.23 [t, 2H, CH₂^b]. **RMN ³¹P-¹H** (121.5 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, J Hz): $\delta = 27.65$ [s]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, J Hz): $\delta = 174.25$ [d, C=S, $^3J(\text{PC}=\text{S}) = 1.6]$, 162.53 [s, C₄], 150.51 [s, C=N], 134.76 [s, C₆], 130.19 [s, C₃], 128.48 [s, C₅], 125.06 [d, C₁, $^4J(\text{PC}_1) = 4.7]$, 109.42 [s, C₂], 72.44 [s, CH₂^a], 29.13 [s, CH₂^b]. *P-fenilos*: 134.55 [d, C_o, $^2J(\text{PC}_o) = 10.5]$, 131.71 [d, C_p, $^4J(\text{PC}_p) = 2.2]$, 130.46 [d, C_i, $^1J(\text{PC}_i) = 53.9]$, 129.46 [d, C_m, $^3J(\text{PC}_m) = 10.9]$. **MS-FAB**: $m/z = 392.3$ [(L-H)PdCIP]⁺, 588.0 [(L-H)PdPPh₃]⁺, 623.0 [(L-H)PdClPPh₃]⁺.

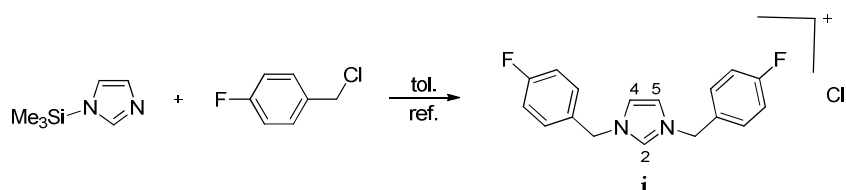
ESQUEMA XII:



i: K_2PdCl_4 (1:1), MeOH/ H_2O , t.a.

ii: PPh_3 (1:2), Me_2CO , t.a.

iii: Li_2PdCl_4 (1:1), NaOAc, MeOH, t.a.

3.3.5. Síntesis de los precursores carbénicos.[(FC₆H₄CH₂)₂ImH][Cl] (i)

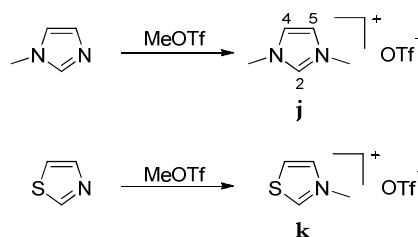
Se calentó a reflujo una disolución de 1-(trimetilsilil)imidazol (5 mL, 0.034 mmol) y 1-clorometil-4-fluorobenceno (12 mL, 0.10 mmol) durante 20 h bajo atmósfera de argón. En el crudo de reacción aparecieron dos fases que se separaron bajo atmósfera de argón, y sobre la fase más densa se añadió una mezcla de acetonitrilo/tolueno seco (50%, 10 mL) apareciendo un sólido blanco en suspensión que se filtró y se secó a vacío.

i: Sólido blanco. *Rto.*: 87%

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 10.20 [sa, 1H, H₂], 7.41 [m, 4H, Ar], 7.35 [s, 2H, H₄/H₅], 6.85 [m, 4H, Ar], 5.44 [s, 4H, NCH₂].

[Me₂ImH][OTf] (j)

[MeNCS][OTf] (k)

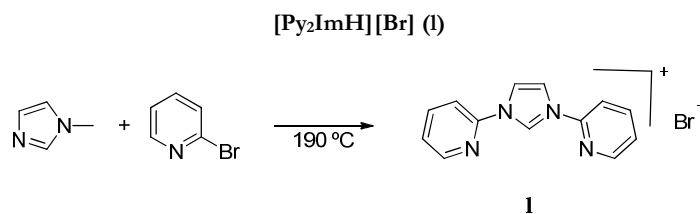


Sobre una disolución de metilimidazol o tiazol en dicloroetano se añadió triflato de metilo y se agitó a t.a. bajo atmósfera de argón durante 24 h. Transcurrido este tiempo se eliminó el disolvente a vacío y se trituró el crudo de reacción con Et₂O para dar lugar al compuesto deseado.

	NHC		MeOTf	
	V (mL)	mmol	V (mL)	mmol
j	0.050	0.630	0.074	0.662
k	0.200	2.819	0.335	2.960

j; El compuesto **j** no se ha podido caracterizar debido a su inestabilidad.

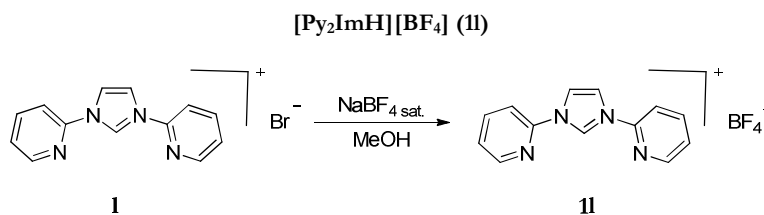
k; **RMN ^1H** (300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 10.09 [sa, 1H, H₂], 8.45, 8.30 [m, 2H, H₄/H₅], 4.20 [s, 3H, NCH₃]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (75.5 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 160.21 [s, C₂], 138.67 [s, C₄], 126.70 [s, C₅], 41.89 [s, NCH₃].



Una mezcla de metilimidazol (1.00 g, 12.60 mmol) y 2-bromopiridina (3.98 g, 25.21 mmol) se calentó a 190 °C durante 20 h. El residuo obtenido se recrystalizó con una mezcla de MeOH/acetona (1:1) y se lavó con acetona para dar lugar al producto deseado.

1; Sólido marrón. *R_{td}*. 42%

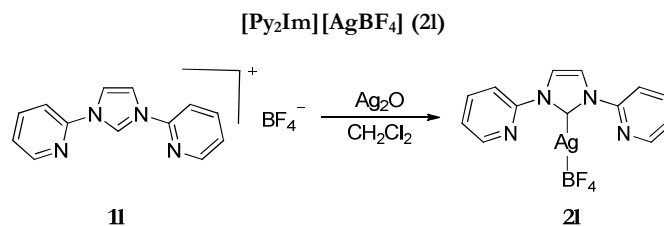
An. elem. (%): C, 51.7, H, 3.8, N, 18.6; calculado para C₁₃H₁₁BrN₄: C, 51.5; H, 3.6; N, 18.4. **RMN ^1H** (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 10.86 [t, 1H, H₂, 4J (H₂H₄) = 4J (H₂H₅) = 1.6], 8.76 [d, 2H, H₄/H₅], 8.72 [d, 2H, H₈/H₁₄, 3J (H₈H₉) = 3J (H₁₄H₁₅) = 4.8], 8.31 [m, 4H, H₁₀/H₁₁/H₁₆/H₁₇], 7.72 [m, 2H, H₉/H₁₅]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): δ = 149.75 [s, C₈/C₁₄], 146.68 [s, C₆/C₁₂], 141.11 [s, C₁₀/C₁₆], 134.23 [s, C₂], 126.13, 120.62, 115.49 [s, C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₇]. **ESI-MS**: m/z = 223 [Py₂ImH]⁺.



Sobre una suspensión de la sal de bromo **1** (0.95 g, 3.13 mmol) en MeOH se añadió una disolución saturada de NaBF₄. La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 20 h y pasado este tiempo apareció un sólido en suspensión que se filtró y se lavó con agua.

11; Sólido beige, *Rto.*: 85%

An. elem. (%): C, 50.1, H, 3.7, N, 18.4; calculado para C₁₃H₁₁BF₄N₄: C, 50.3; H, 3.5; N, 18.0. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 10.80 [t, 1H, H₂, ⁴*J*(H₂H₄) = ⁴*J*(H₂H₅) = 1.6], 8.74 [d, 2H, H₄/H₅], 8.72 [d, 2H, H₈/H₁₄, ³*J*(H₈H₉) = ³*J*(H₁₄H₁₅) = 4.8], 8.27 [m, 4H, H₁₀/H₁₁/H₁₆/H₁₇], 7.72 [m, 2H, H₉/H₁₅]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 149.77 [s, C₈/C₁₄], 146.68 [s, C₆/C₁₂], 141.11 [s, C₁₀/C₁₆], 134.23 [s, C₂], 126.14, 120.64, 115.39 [s, C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₇]. **ESI-MS**: *m/z* = 223 [Py₂ImH]⁺.

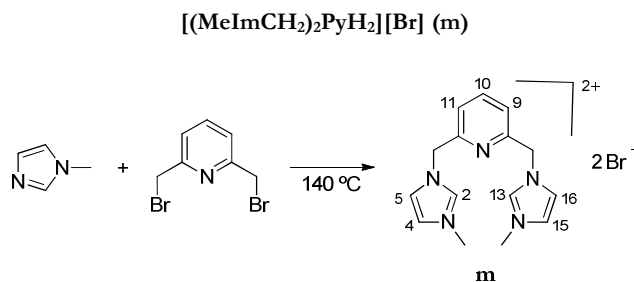


Una suspensión de la sal de imidazol **11** (0.40g, 0.90 mmol) y Ag₂O (0.15g, 0.65 mmol) en CH₂Cl₂ seco (10 mL) se agitó a t.a. en ausencia de luz y bajo atmósfera de argón durante 20 h, dando lugar a un sólido gris que se filtró a vacío y se trituroó con Et₂O.

2; Sólido gris. *Rto.*: 93%

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.38 [s, 2H, H₄/H₅], 8.30 [d, 2H, H₈/H₁₄, ³*J*(H₈H₉) = ³*J*(H₁₄H₁₅) = 4.8], 8.10 [d, 2H, H₁₁/H₁₇,

${}^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = {}^3J(\text{H}_{16}\text{H}_{17}) = 8.1$], 7.97 [td, 2H, $\text{H}_{10}/\text{H}_{16}$, ${}^3J(\text{H}_9\text{H}_{10}) = {}^3J(\text{H}_{15}\text{H}_{16}) = 8.1$, ${}^4J(\text{H}_8\text{H}_{10}) = {}^4J(\text{H}_{14}\text{H}_{16}) = 1.8$], 7.50 [m, 2H, H_9/H_{15}]. **RMN ${}^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): $\delta = 180.92$ [s, C_2], 150.70 [s, C_6/C_{12}], 148.14 [s, C_8/C_{14}], 140.35 [s, $\text{C}_{10}/\text{C}_{16}$], 124.92, 122.05, 116.34 [s, $\text{C}_4/\text{C}_5/\text{C}_9/\text{C}_{11}/\text{C}_{15}/\text{C}_{17}$].

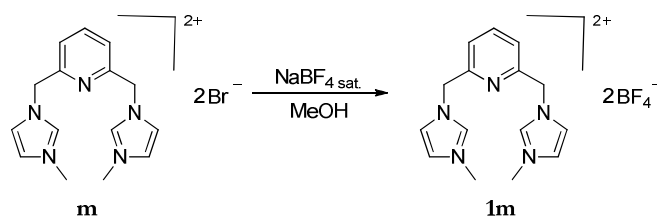


Una mezcla de 2,6-dibromometilpiridina (1.50 g, 5.66 mmol) y metilimidazol (0.93 g, 11.32 mmol) se calentó a 140 °C durante 20 h dando lugar a un residuo negro que se trituroó con THF y se secó a vacío obteniéndose el producto deseado.

m; Sólido marrón, *Rto.*: 98%

An. elem. (%): C, 52.0, H, 4.3, N, 16.4: calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_5$: C, 41.9; H, 4.4; N, 16.3. **RMN ${}^1\text{H}$** (300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): $\delta = 9.25$ [sa, 2H, H_2/H_{13}], 7.95 [t, 1H, H_{10} , ${}^3J(\text{H}_9\text{H}_{10}) = {}^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 7.7$], 7.75, 7.71 [t, 4H, $\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_{15}/\text{H}_{16}$, ${}^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = {}^4J(\text{H}_{4,5}\text{H}_2) = {}^3J(\text{H}_{15}\text{H}_{16}) = {}^4J(\text{H}_{15,16}\text{H}_{13}) = 1.7$], 7.49 [d, 2H, H_9/H_{11}], 5.57 [s, 4H, ImCH₂], 3.91 [s, 6H, ImMe]. **RMN ${}^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$** (125.8 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm, J Hz): $\delta = 154.11$ [s, C_6/C_8], 139.28 [s, C_{10}], 137.69 [s, C_2/C_{13}], 123.85, 123.59, 122.55 [s, $\text{C}_4/\text{C}_5/\text{C}_9/\text{C}_{11}/\text{C}_{15}/\text{C}_{16}$], 52.96 [s, ImCH₂], 36.42 [s, ImMe]. **ESI-MS**: $m/z = 268$ [(MeImCH₂)₂PyH]⁺.

[(MeImCH₂)₂PyH₂][BF₄] (**1m**)

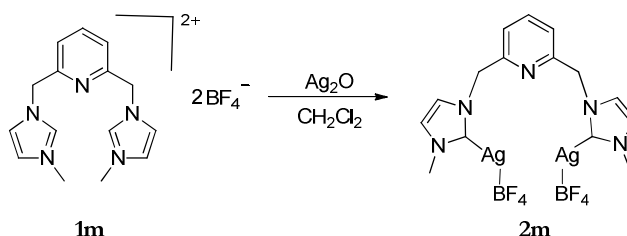


Sobre una disolución de la sal de imidazol **m** (1.0 g, 2.33 mmol) en MeOH se añadió una disolución saturada de NaBF₄ y se agitó a t.a. durante 20 h. Se eliminó el disolvente a vacío, y el crudo de reacción se extrajo con acetona para la obtención del producto final.

1m; Aceite marrón. *Rto.*: 97%

An. elem. (%): C, 40.9, H, 4.3, N, 16.0; calculado para C₁₅H₁₉B₂F₈N₅: C, 40.7; H, 4.3; N, 15.8. **RMN ¹H** (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 9.13 [sa, 2H, H₂/H₁₃], 7.97 [t, 1H, H₁₀, ³*J*(H₉H₁₀) = ³*J*(H₁₀H₁₁) = 7.7], 7.72, 7.71 [t, 4H, H₄/H₅/H₁₅/H₁₆, ³*J*(H₄H₅) = ⁴*J*(H_{4,5}H₂) = ³*J*(H₁₅H₁₆) = ⁴*J*(H_{15,16}H₁₃) = 1.7], 7.50 [d, 2H, H₉/H₁₁], 5.55 [s, 4H, ImCH₂], 3.91 [s, 6H, ImMe]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 154.07 [s, C₆/C₈], 139.30 [s, C₁₀], 137.06 [s, C₂/C₁₃], 123.83, 123.60, 122.52 [s, C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₆], 52.98 [s, ImCH₂], 36.33 [s, ImMe]. **ESI-MS**: *m/z* = 268 [(MeImCH₂)₂PyH]⁺.

[(MeImCH₂)₂Py][AgBF₄]₂ (**2m**)

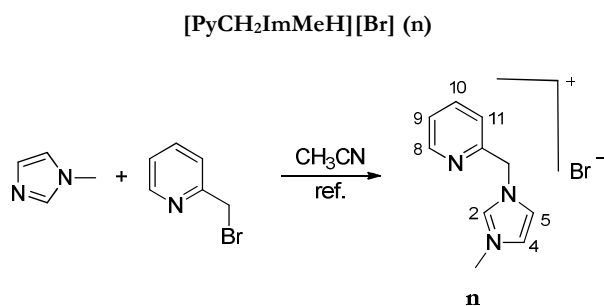


Una suspensión de la sal de imidazol **1m** (0.40g, 0.90 mmol) y Ag₂O (0.21g, 0.90 mmol) en CH₂Cl₂ seco (10 mL) se agitó a t.a. en ausencia de luz y

bajo atmósfera de argón durante 20 h, dando lugar a un sólido gris que se separó por filtración a vacío y se trituró con Et₂O.

2m; Sólido gris. *Rto.*: 94%

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.75 [t, 1H, H₁₀, ³*J*(H₉H₁₀) = ³*J*(H₁₀H₁₁) = 7.7], 7.49, 7.45 [d, 4H, H₄/H₅/H₁₅/H₁₆, ³*J*(H₄H₅) = ³*J*(H₁₅H₁₆) = 1.7], 7.17 [d, 2H, H₉/H₁₁], 5.30 [s, 4H, ImCH₂], 3.74 [s, 6H, ImMe]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 181.34 [s, C₂/C₁₃], 156.38 [s, C₆/C₈], 139.18 [s, C₁₀], 123.35, 123.31, 121.93 [s, C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₆], 55.70 [s, ImCH₂], 38.62 [s, ImMe].

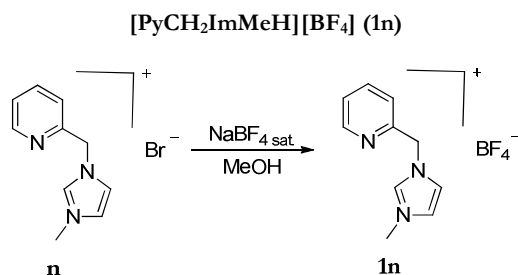


Una mezcla de 2-bromometilpiridina hidrobromuro (1.00 g, 1.97 mmol), metilimidazol (0.17 g, 2.17 mmol) y Na₂CO₃ (0.42 g, 3.95 mmol) en CH₃CN (30 mL) se calentó a reflujo durante 20 h. Finalizada la reacción, se eliminó el disolvente a vacío y se extrajo el producto con CH₂Cl₂. La fase orgánica se llevó a sequedad dando lugar a un aceite marrón que se utilizó directamente en la reacción de intercambio del contraión Br⁻ por BF₄⁻.

n; Aceite marrón. *Rto.*: 99%

An. elem. (%): C, 47.9, H, 4.3, N, 16.3: calculado para C₁₀H₁₂BrN₃: C, 47.3; H, 4.7; N, 16.5. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 9.23 [sa, 1H, H₂], 8.50 [m, 1H, H₈], 7.88 [td, 1H, H₁₀, ³*J*(H₉H₁₀) = ³*J*(H₁₀H₁₁) = 7.7, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 1.7], 7.80, 7.75 [t, 2H, H₄/H₅, ³*J*(H₄H₅) = ⁴*J*(H₄H₅) = 1.7], 7.50 [d, 1H, H₁₁], 7.40 [m, 1H, H₉], 5.59 [s, 2H, ImCH₂], 3.90 [s, 3H, ImMe]. **RMN ¹³C-¹H** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 154.26 [s, C₆], 150.11 [s, C₈], 137.95, 137.82 [s, C₂/C₁₀], 124.23, 123.50, 123.06

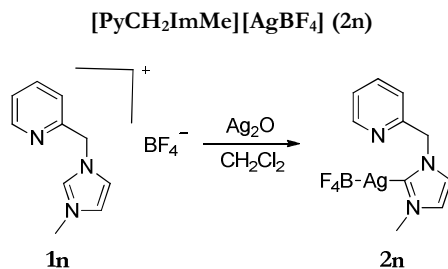
[s, C₄/C₅/C₉/C₁₁], 53.35 [s, ImCH₂], 36.28 [s, ImMe]. **ESI-MS:** m/z = 175 [PyCH₂ImMeH]⁺.



Sobre una disolución de la sal de imidazol (0.50 g, 1.98 mmol) en MeOH se añadió una disolución saturada de NaBF₄ y se agitó a t.a. durante 20 h. Se eliminó el disolvente a vacío y se extrajo el producto con CH₂Cl₂. La fase orgánica se llevó a sequedad dando lugar al producto deseado como un aceite marrón.

1n; Aceite marrón. *Rto:* 78%

An. elem. (%): C, 45.8, H, 4.3, N, 16.2: calculado para C₁₀H₁₂BF₄N₃: C, 46.0; H, 4.6; N, 16.1. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 9.24 [s, 1H, H₂], 8.55 [m, 1H, H₈], 7.89 [td, 1H, H₁₀, ³*J*(H₉H₁₀) = ³*J*(H₁₀H₁₁) = 7.7, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 1.7], 7.78, 7.72 [t, 2H, H₄/H₅, ³*J*(H₄H₅) = ⁴*J*(H_{4,5}H₂) = 1.7], 7.50 [d, 1H, H₁₁], 7.40 [m, 1H, H₉], 5.57 [s, 2H, ImCH₂], 3.90 [s, 3H, ImMe]. **RMN ¹³C-¹H** (75.5 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 154.06 [s, C₆], 150.06 [s, C₈], 137.99, 137.73 [s, C₂/C₁₀], 124.13, 123.56, 122.98 [s, C₄/C₅/C₉/C₁₁], 53.45 [s, ImCH₂], 36.32 [s, ImMe]. **ESI-MS:** m/z = 175 [PyCH₂ImMeH]⁺.

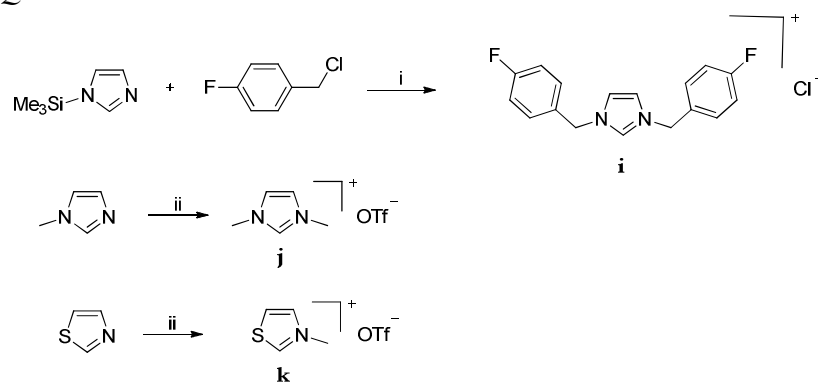


Una suspensión de la sal de imidazol **1n** (0.20 g, 0.76 mmol) y Ag₂O (0.09 g, 0.38 mmol) en CH₂Cl₂ seco (5 mL) se agitó a t.a. en ausencia de luz y bajo atmósfera de argón durante 20 h, dando lugar a un sólido gris que se separó por filtración a vacío y se trituró con Et₂O.

2n; Sólido gris. *R*_t: 61%

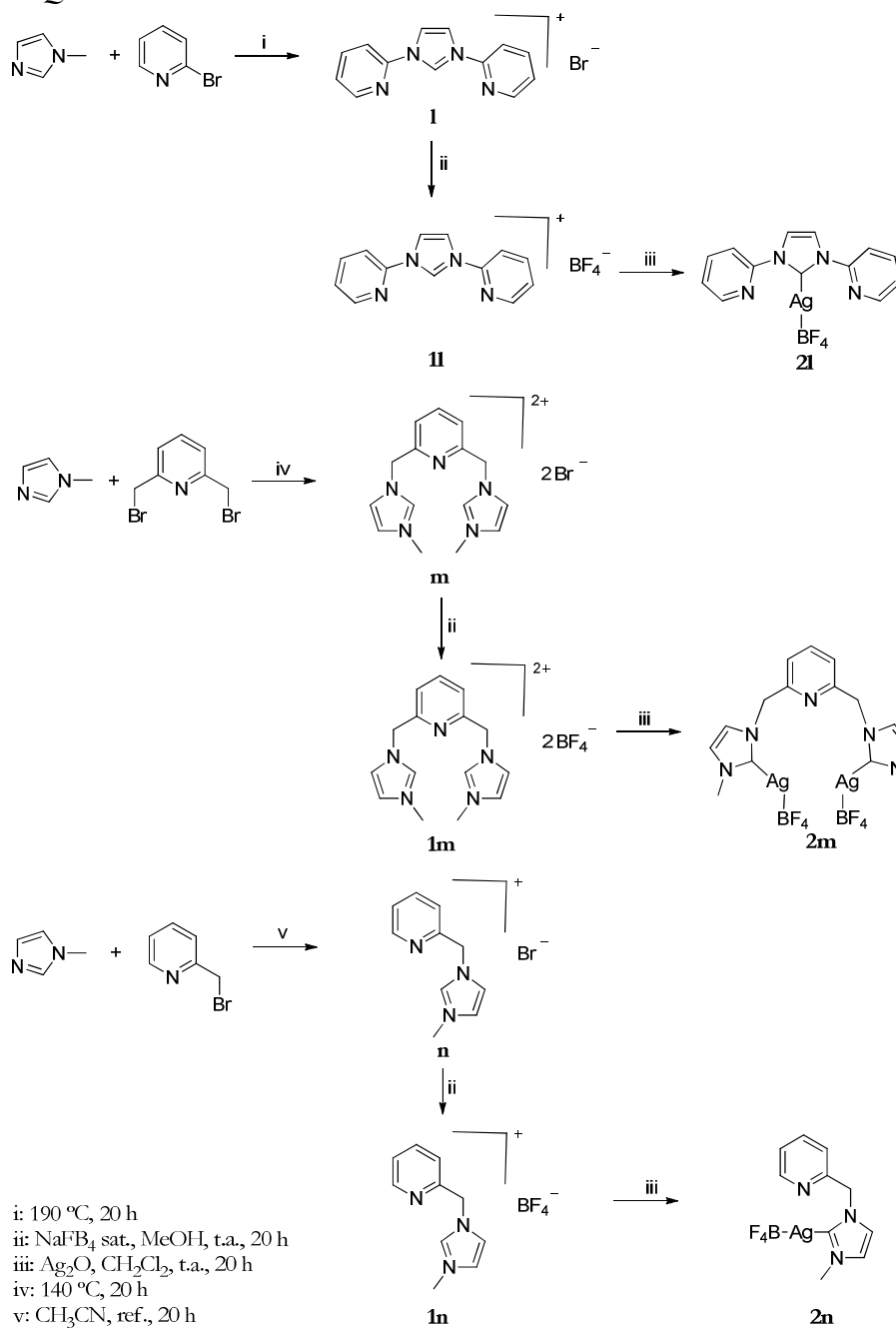
RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 8.56 [d, 1H, H₈, ³*J*(H₈H₉) = 4.2], 7.93 [td, 1H, H₁₀, ³*J*(H₉H₁₀) = ³*J*(H₁₀H₁₁) = 7.7, ⁴*J*(H₈H₁₀) = 1.7], 7.59, 7.51 [d, 2H, H₄/H₅, ³*J*(H₄H₅) = 1.7], 7.53 [d, 1H, H₁₁], 7.45 [m, 1H, H₉], 5.53 [s, 2H, ImCH₂], 3.80 [s, 3H, ImMe]. **RMN ¹³C-{¹H}** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 179.69 [s, C₂], 156.14 [s, C₆], 150.82 [s, C₈], 138.93 [s, C₁₀], 124.34, 124.28, 124.01, 123.04 [s, C₄/C₅/C₉/C₁₁], 56.44 [s, ImCH₂], 38.59 [s, ImMe].

ESQUEMA XIII:



i: toluene, room temperature, 20 h
ii: MeOTf, room temperature, 20 h

ESQUEMA XIV:



4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.



4.1. CONSIDERACIONES GENERALES

A continuación se realizará una descripción de las distintas técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos objeto de estudio en esta memoria, así como de los datos más importantes que se pueden obtener de cada una de ellas.

4.1.1. *ESPECTROSCOPIA IR.*

La espectroscopia de IR aporta datos útiles a la hora de dilucidar la estructura de los compuestos, sobre todo los referentes a la coordinación del grupo imino, de los coligandos acetato, y en el caso particular de los ligandos tiosemicarbazona del grupo C=S.

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

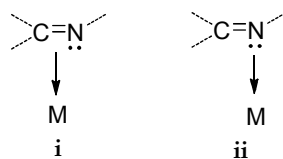
Esta es una de las principales bandas a estudiar en los compuestos derivados de los ligandos imina, la cual aparece en torno a 1600 cm^{-1} y resulta fundamental a la hora de corroborar que se ha producido la unión del átomo del metal a la agrupación C=N.

La identificación de dicha banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ es compleja, ya que no solo se encuentra solapada con otras bandas, como por ejemplo las de vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anillos aromáticos, sino que su intensidad y posición presentan notables variaciones en función de los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo imino. Así se ha encontrado que, para iminas no conjugadas del tipo **R-CH=N-R**, la banda aparece entre $1674\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$; en el caso de las iminas monoconjugadas, **Ar-CH=N-R**, la frecuencia de absorción del grupo azometino se encuentra en el intervalo $1656\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$; y en las iminas diconjugadas, **Ar-CH=N-Ar**, se encuentra desplazada a números de onda inferiores, entre $1637\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, también se debe considerar el modo de unión del grupo imino al átomo metálico^{1,2}, puesto que el desplazamiento que se produce en la banda es distinto, dependiendo de si el metal se une a través del doble enlace o si se une a través del par electrónico del átomo de nitrógeno.

¹ H. Onue, M. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431.

² H. Onue, K. Minmi, K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 3480.



En la situación **i**, la donación de carga al metal se produce por parte del orbital π ($C=N$) enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace y, consecuentemente, un desplazamiento de la vibración de tensión $\nu(C=N)$ hacia números de onda inferiores en el espectro de IR. A su vez, este efecto se puede ver incrementado si el ión metálico es capaz de retrodonar carga electrónica al orbital $\pi^*(C=N)$ del grupo imino.

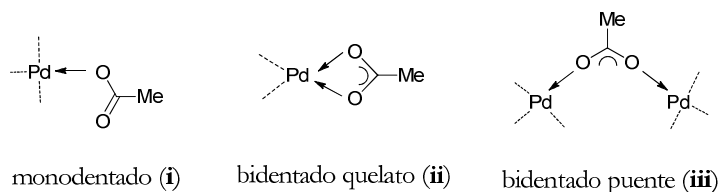
Respecto a la situación **ii**, la donación de carga al metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, el cual se encuentra alojado en un orbital no enlazante de éste y, por lo tanto, no influye en la constante de fuerza del enlace $C=N$. Sin embargo, como en el caso anterior, también en esta situación es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(C=N)$, con lo que finalmente habrá una disminución en el orden de enlace, en la constante de fuerza y, consecuentemente, en la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$, aunque en esta situación no será tan acusada como en el caso **i**.

A pesar de que ambas situaciones provocan el mismo efecto, ya que suponen una disminución de la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$, este desplazamiento resulta más importante en la situación **i** (ca. 150 cm^{-1}) que en la situación **ii** (ca. $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$).

Estudio de las bandas $\nu(COO)$ del ligando acetato.

En los compuestos con ligandos acetato resulta de gran interés el estudio de las bandas de vibración $\nu_{as}(COO)$ y $\nu_s(COO)$, ya que el desplazamiento de dichas bandas con respecto a su posición en el ión acetato libre, proporciona información sobre el modo de coordinación del ligando acetato.

Cuando el ligando acetato se coordina a un átomo metálico, puede hacerlo de tres modos distintos:



Los valores de las bandas $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ para el ión acetato libre son 1560 y 1416 cm^{-1} respectivamente, siendo la diferencia entre ellas de 144 cm^{-1} . De acuerdo con Nakamoto³, cuando el acetato actúa como ligando monodentado (i), las bandas $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ se desplazan a números de onda superiores e inferiores respectivamente, aumentando la diferencia entre ellas hasta un valor de $290\text{-}230 \text{ cm}^{-1}$ ⁴. En cambio, cuando actúa como ligando bidentado quelato (ii), dichas bandas se desplazan hacia números de onda inferiores y superiores respectivamente, disminuyendo la diferencia entre ellas hasta valores de $80\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ ⁴. Cuando actúa como ligando bidentado puente (iii), la diferencia oscila entre 170 y 140 cm^{-1} ; es decir, es aproximadamente la misma que en el ión libre⁴.

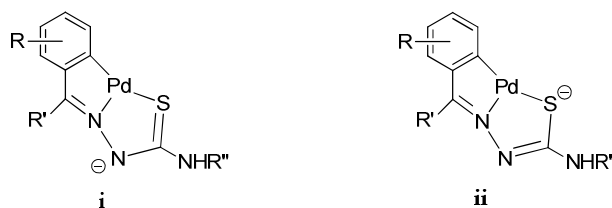
Cuando en el complejo están presentes dos ligandos acetato actuando como puentes, deberían aparecer cuatro bandas, correspondientes dos de ellas a $\nu_{as}(\text{COO})$ y otras dos a $\nu_s(\text{COO})$, pero en la práctica la resolución que alcanzan los espectrofotómetros hace que solo se observen dos bandas.

Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$.

La asignación de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ suele resultar complicada, ya que no sólo es relativamente débil y aparece a números de onda bajos sino que, además, en compuestos que presentan el sistema $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ existe un fuerte acoplamiento entre diversos modos de vibración con mayor o menor carácter $\text{C}=\text{S}$, lo que dificulta todavía más dicha asignación⁵⁻⁸. Teniendo esto en cuenta, la banda con mayor carácter del enlace $\text{C}=\text{S}$ que llamaremos $\nu(\text{C}=\text{S})$ se asigna en el intervalo $850\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$.

La unión al metal del grupo $\text{C}=\text{S}$ puede llevarse a cabo de dos maneras:

-
- ³ N. Nakamoto; “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*” John Wiley & Sons, Inc., **1997**, Nueva York.
 - ⁴ T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 2122.
 - ⁵ A. P. Rebolledo, M. Vieites, D. Gambino, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. L. Zani, E. M. Souza-Fagundes, L. R. Teixeira, A. A. Batista, H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, 99, 698.
 - ⁶ M. B. Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 312, 81.
 - ⁷ D. X. West, I. S. Billeh, J. P. Jasinski, J. M. Jasinski, R. J. Butcher, *Transition Met. Chem.*, **1998**, 23, 209.
 - ⁸ D. X. West, J. S. Ives, J. Krejci, M. Salberg, T. L. Zumbahlen, G. Bain, A. Liberta, J. V. Martínez, S. H. Ortiz, R. Toscano, *Polyhedron*, **1995**, 14, 2189.



En ambos casos cabe esperar que la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$ se desplace hacia números de onda menores con respecto a su posición en el ligando libre: En el caso **i** la reducción de la constante de fuerza en el enlace $\text{C}=\text{S}$ sería pequeña, por lo que el desplazamiento sería menor que en el caso **ii**, en donde desaparecería el carácter de doble enlace. La situación **ii** es la más frecuentemente descrita, pero desafortunadamente no hay un acuerdo total entre los distintos autores. Por lo general, el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$ oscila entre 40 y 120 cm^{-1} , hablándose incluso en algunos casos de la desaparición de dicha banda.

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

El estudio de la banda $\nu(\text{OH})$ resulta complicado^{9,10} porque suele ser muy ancha y mal definida, como consecuencia de la presencia de otros enlaces con el hidrógeno en la zona del espectro correspondiente a dicha banda, y que además puede llegar a oscurecerse, aún más, debido a que tanto el KBr como los propios compuestos suelen contener algo de agua. Dicha banda aparece *ca.* 3400 cm^{-1} en el ligando libre, observándose la desaparición de la misma en los compuestos ciclometalados, como consecuencia de la desprotonación del grupo $-\text{OH}$ y la coordinación del átomo de oxígeno al paladio.

Estudio de las bandas del CF_3SO_3^- .

La asignación de las bandas del triflato no coordinado resulta complicada, ya que en algunos casos, los modos de vibración del grupo CF_3 se superponen a los del SO_3 .

⁹ E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, “*Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden*” 3rd edn., Springer-Verlag, Berlin, 1990.

¹⁰ C. Cativela, L. R. Favello, J. C. Ginés, R. Navarro, E. P. Urrolabeitia, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, 344.

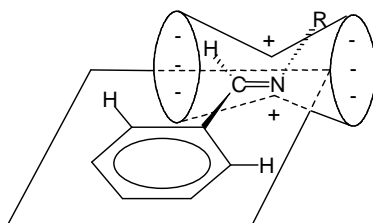
En la región correspondiente a la vibración de tensión se suelen observar cuatro bandas intensas¹¹. Dos de ellas corresponden a los modos $\nu[\text{SO}_3(\text{E})]$ y $\nu[\text{SO}_3(\text{A}_1)]$ que aparecen en torno a 1270 y 1040 cm^{-1} , respectivamente, y otras dos asignables a $\nu[\text{CF}_3(\text{A}_1)]$ y $\nu[\text{CF}_3(\text{E})]$ a 1240 y 1160 cm^{-1} , respectivamente.

4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^1H .

El estudio de los espectros de RMN de ^1H nos permite demostrar la ciclometalación de los ligandos al átomo de paladio, así como la coordinación de otros coligandos a la esfera de coordinación del metal.

Cuando se metala el ligando, como consecuencia de la coordinación del paladio al grupo imino, se produce un desplazamiento químico de la señal del protón imínico hacia campo alto. Además, debido a la formación del enlace $\sigma\text{Pd-C}$, se producen también cambios en el número, posición y multiplicidad de las señales de los protones del anillo aromático sobre el que se lleva a cabo dicha metalación.

En lo que a la primera consideración se refiere, la resonancia de las señales de los protones imínicos de los ligandos aparecen entre 8.9-8.0 ppm. Este valor a campo bajo es debido a que dicho protón cae dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico¹², tal y como se puede ver en la siguiente figura, donde se representa la zona de apantallamiento (+) y la zona de desapantallamiento (-) del doble enlace $\text{C}=\text{N}$.

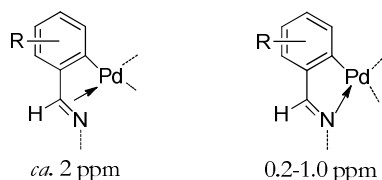


Cuando se produce la unión del átomo de paladio al grupo $\text{C}=\text{N}$, se observa que esta señal se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición del ligando libre. Este hecho permitirá, no solo confirmar que se ha llevado a

¹¹ G. A. Lawrance, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 17.

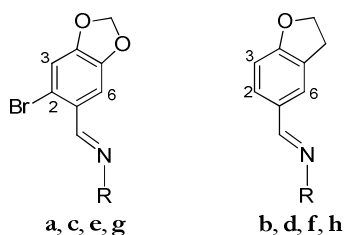
¹² A. van Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3007.

cabo la unión del grupo imino al metal, sino que también nos permite deducir el modo de coordinación que tuvo lugar, ya que de acuerdo con Ustynyuk *et al.*¹³, en función de la magnitud de dicho desplazamiento se puede determinar si la unión tiene lugar a través del doble enlace ($\Delta\delta$ *ca.* 2 ppm) o a través del par electrónico solitario del átomo de nitrógeno ($\Delta\delta = 0.2-1.0$ ppm):



La señal del protón imínico de los compuestos derivados de los ligandos **a-e** aparece apantallada en torno a 0.4-1.2 ppm con respecto a su posición en el caso de los correspondientes ligandos libres. En los derivados del compuesto **f** la señal se desplaza *ca.* 1.5 ppm, valor que resulta menor de lo que cabría esperar si la coordinación se produjese a través del doble enlace $-C=N$. No obstante, este desplazamiento más acusado de lo habitual se puede explicar por la especial disposición de los ligandos metalados en la estructura tetramérica de los complejos, como se verá más adelante.

Atendiendo al segundo aspecto a considerar, la formación del enlace σ_{Pd-C} conlleva a la desaparición de la señal correspondiente del hidrógeno que ha sido sustituido por el metal. Como consecuencia de esto hay una disminución en la multiplicidad de las señales de los protones que se encontraban acoplados a éste, mientras que los patrones de acoplamiento entre otros protones no han de verse modificados apreciablemente¹⁴. De manera que el análisis del espectro no solo evidencia la metalación del ligando, sino que permite analizar la regioselectividad de dicha metalación.



¹³ Y. A. Ustynyuk, U. A. Chertov, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, C53.

¹⁴ S. F. Dyke, S. N. Quessy, *Transition Met. Chem.*, **1982**, 7, 233.

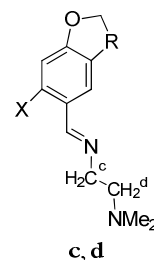
La sustitución del anillo bencilidénico en los ligandos **a-f**, hace que las posiciones 2 y 6 no sean equivalentes, de modo que los correspondientes espectros de los derivados ciclometalados nos van a permitir distinguir en cuál de las dos posiciones se ha producido la metalación.

En el caso de los ligandos **a**, **c** y **e** si la metalación se produjese en la posición 6 desaparecería la señal de H6 y la señal de H3 permanecería como un singlete, mientras que si la metalación tiene lugar en la posición 2 el número y multiplicidad de las señales se mantendría. Los espectros de RMN de ^1H muestran que los ligandos objeto de estudio en esta memoria metalan en el átomo de carbono C6, con excepción de los obtenidos por adición oxidante (**1a'** y **2c**) que metalan en C2.

En el caso particular de los derivados de **b**, **d** y **f** si la metalación fuese a través del carbono C6 se observaría un doblete para cada uno de los protones H2 y H3, mientras que si la metalación es a través del carbono C2 el espectro registrará dos singletes para las señales de resonancia de H3 y H6. Los espectros de estos compuestos, muestran que en este caso la metalación también tiene lugar sobre el átomo de carbono C6.

Los compuestos derivados de los ligandos **g** y **h** son una excepción, ya que sus espectros muestran todas las señales de los protones del anillo fenílico, indicando que no ha tenido lugar la ciclometalación sobre estos ligandos.

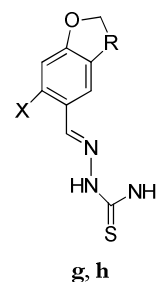
En el caso de los ligandos **c** y **d**, si comparamos el desplazamiento de la señal de los metilos del grupo NMe₂ con la posición que presenta dicha señal en sus compuestos derivados, podemos determinar si en estos complejos el grupo NMe₂ se encuentra unido al paladio a través del átomo de nitrógeno formando un segundo anillo quelato. En el ligando libre dicha señal aparece *ca.* 2.2 ppm, mientras que al producirse la coordinación del nitrógeno al metal, la señal se desplaza a campo bajo, *ca.* 2.7 ppm, desplazada, como consecuencia de la retirada de carga del grupo metilo por efecto inductivo^{15,16}.



¹⁵ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.

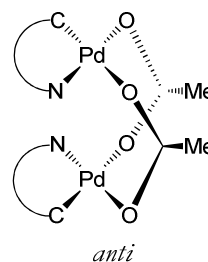
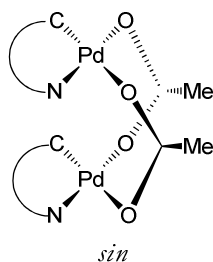
¹⁶ A. Fernández, P. Uría, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 620, 8.

El estudio de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos derivados de los ligandos tiosemicarbazona, **g** y **h**, muestra^{17,18}, por una parte, que los protones NH_2 del grupo tioamida aparecen como una señal ancha, desplazada a campo alto con respecto a su posición en el espectro del ligando libre. Por otra, desaparece la señal asignada al protón $\text{N}(\text{H})$, que en las bases sin coordinar aparece *ca.* 11 ppm, indicando que el ligando se ha desprotonado. Esto, unido a que se mantienen todas las señales del anillo fenílico, *vide supra*, indica que tuvo lugar la coordinación del ligando al metal, pero no su ciclometalación.



Otras señales a considerar en los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **a** y **b** son las correspondientes al grupo ciclohexilo enlazado al átomo de nitrógeno, las cuales aparecen a campo más alto que 2 ppm, con la excepción de la señal correspondiente a H7, sometido al efecto de desapantallamiento del grupo $\text{C}=\text{N}$, y que aparece a campo más bajo.

Los compuestos ciclometalados dimeros con ligandos acetato puente, presentan una estructura de “libro semiabierto”, con los fragmentos ciclometalados en disposición cuasiparalela^{19,20}, de manera que son posibles dos conformaciones, *sin* y *anti*, según se muestra en la figura y que pueden ser diferenciadas a través del análisis de sus espectros de protón.



¹⁷ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

¹⁸ D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M. A. Demertzis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1917.

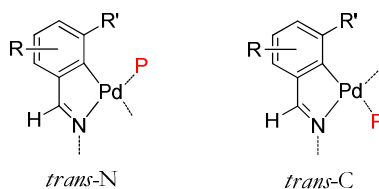
¹⁹ J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso, M. Gayoso, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1986**, 16, 499.

²⁰ R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14, 634.

En la estructura *anti*, los grupos metilo de los ligandos acetato presentan el mismo entorno químico y, por tanto, en el espectro de RMN de ^1H deberá aparecer una única señal, que integrará por seis protones. Por el contrario, en la estructura *sin*, ambos metilos se encuentran en distinto entorno químico así que en el espectro aparecerán dos señales, cada una de las cuales integrará por tres protones.

Además de lo comentado hasta ahora, los acoplamientos ^{31}P - ^1H , en especial los que se observan entre el protón imínico y el situado en *orto* con respecto al carbono metalado, aportan información estructural importante sobre los compuestos con ligandos fosfina como coligandos de la esfera de coordinación del paladio.

En los complejos con un único átomo de fósforo coordinado al metal, como es el caso de los derivados de monofosfinas y difosfinas puente, son posibles dos isómeros ya que la fosfina puede situarse *trans*-N o *trans*-C:



En el primer caso, el acoplamiento más importante se produce con el protón del grupo imino, siendo el acoplamiento con el protón en *orto* de menor magnitud. En cambio, en el caso de una disposición *trans* al carbono, la situación sería la inversa, el menor acoplamiento se daría con el protón imínico, hasta tal punto que en algunos casos no llega a apreciarse.

El estudio de los espectros de RMN de ^1H nos lleva a afirmar que en todos los complejos que se han preparado la fosfina se sitúa *trans* al nitrógeno, de acuerdo a la denominada “transfobia”, efecto por el cual las fosfinas procuran evitar sistemáticamente disponerse en *trans* con respecto al carbono^{21,22}.

Esta disposición se ve corroborada por la posición de las señales de los protones cercanos al carbono metalado, que aparecen notablemente desplazadas a campo alto como consecuencia del apantallamiento que ejercen

²¹ J. Albert, M. Gómez, J. Granell, J. Sales, *Organometallics*, **1990**, 9, 1405.

²² J. Vicente, J. Abad, A. D. Frankland, M. C. Ramírez del Arellano. *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3066.

sobre dichos protones las corrientes de los anillos fenílicos de los ligandos fosfina²³⁻²⁵.

En los complejos con la *dppm* actuando como difosfina quelato, la señal de resonancia del protón imínico se encuentra acoplada únicamente con el átomo de fósforo en *trans* al nitrógeno, mientras que el protón de la posición *orto* al carbono metalado acopla con ambos átomos de fósforo, siendo ${}^4J(\text{P}_{\text{trans-N}}) < {}^4J(\text{P}_{\text{trans-C}})$.

En el caso de los derivados del ligando tridentado *trifos*, con tres átomos de ³¹P unidos al metal, no se observa acoplamiento de ninguno de los tres átomos de fósforo con el protón imínico. Este comportamiento, que sin duda está relacionado con la sensibilidad de este tipo de acoplamientos a la disposición relativa fósforo-protón, ya ha sido observado anteriormente²⁶. Sin embargo, el protón en *orto* con respecto al metal sí que muestra acoplamiento con el átomo de fósforo central.

En el caso de los complejos con los ligandos carbeno, los espectros de RMN de ¹H muestran la desaparición de la señal correspondiente al hidrógeno del carbono carbénico, que aparece a campo bajo (8-12 ppm) en las sales de imidazolio precursoras, así como el desplazamiento a campo alto de las señales correspondientes a los protones del anillo imidazólico, corroborando la coordinación de dicho ligando al átomo de paladio.

Además, el desplazamiento a campo alto y, en el caso de los complejos con carbenos asimétricos, el desdoblamiento de las señales de los protones del grupo metilendioxo del ligando ciclotalado, permiten asegurar que el ligando carbeno se sitúa en *cis* con respecto al carbono metalado²⁷, evitando así que dos grupos dadores con gran influencia *trans* estén enfrentados.

²³ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. Camino Rodríguez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 37.

²⁴ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Romar, J. J. Fernández, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 401, 385.

²⁵ S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2925.

²⁶ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, *Organometallics*, **1999**, 18, 5484.

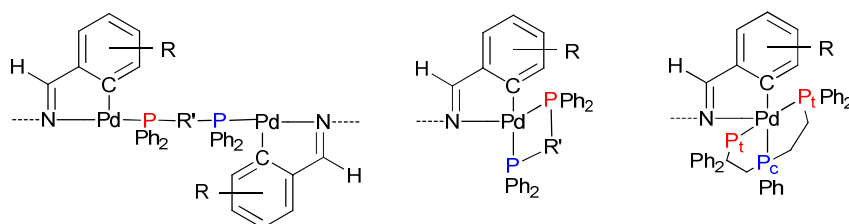
²⁷ M. Emin Günay, R. Gümüsada, N. Özdemir, M. Dinçer, Bekir Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2343.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$.

El estudio de los espectros de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ de los complejos que presentan en su estructura una fosfina, permite mostrar la coordinación del átomo de fósforo al paladio mediante la evaluación del desplazamiento a campo bajo de la/s señal/es de resonancia con respecto a su posición en el ligando libre^{28,29}, al mismo tiempo que se pone de manifiesto la disposición de la fosfina en la esfera de coordinación del metal (*trans*-C o *trans*-N).

Mediante esta técnica se puede distinguir fácilmente entre los complejos con ligandos difosfina puente y quelato. Los primeros presentan en su espectro una única señal singlete, puesto que ambos átomos de fósforo resultan ser equivalentes, mientras que en el caso de las difosfinas quelato, los átomos de fósforo no son equivalentes, dando lugar a dos señales doblete²³. Para estos últimos, de acuerdo con el hecho de que un ligando con mayor influencia *trans* desplaza la resonancia de un átomo de ^{31}P a campo más alto, la señal doblete a campo más alto corresponderá al átomo de fósforo en *trans* al carbono fenílico, mientras que la señal doblete a campo más bajo corresponderá al átomo de fósforo en *trans* al nitrógeno imínico³⁰.

En los espectros de ^{31}P de los compuestos con ligandos *trifos* se muestran dos señales, un doblete a campo más alto correspondiente a los dos átomos de fósforo terminales (lo que indica que son químicamente equivalentes) y un triplete para el átomo de fósforo central, a campo más bajo³¹.



²⁸ S. P. Molnar, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 16, 196.

²⁹ P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.

³⁰ H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 202, 183.

³¹ A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 39.

4.1.4. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$.

La espectroscopia de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ha servido de apoyo para confirmar las estructuras propuestas sobre la base de otras técnicas. En este sentido han sido de gran utilidad los experimentos DEPT 135, ya que en ellos deja de observarse la señal de los carbonos cuaternarios y se invierte la de los carbonos secundarios, lo que no solo ha permitido confirmar la metalación (paso de un carbono terciario a cuaternario), sino que también ha facilitado la asignación de los espectros.

La metalación del ligando provoca un acusado desplazamiento hacia campo bajo de la señal del carbono que la experimenta³². Este desplazamiento se observa también, en menor magnitud, en los carbonos adyacentes. Menos acusado es el desplazamiento químico del carbono imínico que confirma también la coordinación del nitrógeno al metal^{33,34}.

Por otro lado, esta técnica también permite confirmar la coordinación de los ligandos fosfina al metal. En los espectros de los compuestos se pueden apreciar los desdoblamientos debidos al acoplamiento ^{13}C - ^{31}P , cuya magnitud depende no solo del número de enlaces que separan a los átomos acoplados, sino también de la disposición relativa del átomo de P (*trans*-C o *trans*-N) en el entorno de coordinación del metal³⁵.

Por lo que respecta a las señales correspondientes a los carbonos del anillo ciclohexilo de los ligandos **a** y **b**, éstas aparecen entre 70 y 20 ppm, sin que se observe modificación sustancial con respecto al ligando libre.

En el caso de los derivados de los ligandos **c** y **d**, la señal de resonancia correspondiente al grupo NMe_2 se ve desplazada a campo bajo cuando dicho grupo se coordina al metal formando un segundo anillo quelato.

Por otro lado, en los espectros de los derivados de los ligandos con anillo fenol, **e** y **f**, se observa el desplazamiento del carbono C-OH, en este caso a campo bajo, lo que aporta una prueba complementaria de la formación del segundo anillo quelato.

También en los derivados de tiosemicarbazonas, **g** y **h**, se observa, de manera sistemática, el desplazamiento de la señal del carbono C=S hacia campo

³² A. Albinati, *Organometallics*, **1990**, 9, 379.

³³ P. J. Steel, G. B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 327, 101.

³⁴ K. Selvakumar, S. Vancheesan, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3979.

³⁵ M. van Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkers, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 85, 249.

alto con respecto a su situación en el espectro del ligando libre, lo que resulta ser un indicativo de la formación del anillo quelato.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ el desplazamiento de la señal correspondiente al carbono carbénico, C2', es una prueba inequívoca de la coordinación de éste al metal. Dicha señal aparece entre 130 y 160 ppm en la sal de imidazolio, y una vez desprotonada se desplaza hacia campo bajo (200-250 ppm). Cuando tiene lugar la coordinación al centro metálico esta señal vuelve a sufrir un desplazamiento hacia campo alto con respecto a su posición en el carbeno libre, observándose entre 160 y 200 ppm^{36,37}.

4.1.5. **ESPECTROMETRÍA DE MASAS.**

Esta técnica puede resultar muy útil debido a que aporta información acerca de la composición, la estructura y las relaciones isotópicas de los átomos en los complejos.

Los espectros de masas de los compuestos de esta memoria han sido obtenidos mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos seguido de detección de los iones positivos, denominada **FAB+** o por ionización con electrospray (**ESI**). La técnica de ESI es menos agresiva, lo que permite obtener la masa de fragmentos más grandes de la molécula. La determinación estructural se ha hecho de acuerdo con la observación de los iones moleculares $[\text{M}]^+$ y pseudomoleculares $[\text{MH}]^+$, y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas propuestas, y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos³⁸. Las señales de los fragmentos que contienen el átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones que cubren aproximadamente un intervalo de m/z de 10 uma/e, debido a la presencia de los numerosos isótopos de este elemento, de hecho, el isótopo más abundante es el ^{106}Pd , con un 27.3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa superior al 10%³⁹.

³⁶ D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3385.

³⁷ Catherine S. J. Cazin, “*N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*”, Springer Science + Business Media B. V., **2011**.

³⁸ L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 49.

³⁹ D. R. Lide (ed.), «*Handbook of Chemistry and Physics*», CRC Press, **2008**, 89ª Ed.

4.1.6. CONDUCTIVIDAD.

El estudio de la conductividad es una técnica que permite determinar si un compuesto se comporta o no como electrolito, lo que viene a indicar si un determinado anión se encuentra formando parte de la esfera de coordinación del metal o se encuentra como contraión, neutralizando la carga del complejo en el compuesto sólido.

Existen tres factores que determinan la conductividad: la carga, el número de iones disueltos y la movilidad de éstos en el seno de la disolución. Ahora bien, puesto que este último es de menor peso específico, no resulta difícil determinar la carga del ión comparando los valores de conductividad medida con los tabulados para diversos electrolitos en un disolvente adecuado⁴⁰.

Para una asignación correcta del tipo de electrolito a partir de una sola medida, será preciso trabajar con una disolución de concentración similar a la que se usó en la medida de los datos tabulados (ver tabla I), 10^{-3} M, así como referir los datos a la misma temperatura.

Todas las disoluciones fueron preparadas en acetonitrilo o en dimetilformamida en función de su solubilidad.

Electrolito	Acetonitrilo	Dimetilformamida
1:1	120-160	65-90
1:2	220-300	130-170
1:3	340-425	200-240

Tabla I: Datos de conductividad molar: $\Lambda_m / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

4.1.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La técnica de difracción de Rayos X de monocristal es una poderosa herramienta a la hora de dilucidar la estructura molecular de las especies químicas, pudiéndose considerar casi definitiva. Sin embargo, posee dos limitaciones importantes, por un lado, exige disponer de un monocristal adecuado (cosa que no siempre es posible), y por otro, suministra información sobre la estructura de la especie en estado sólido, que no siempre coincide con

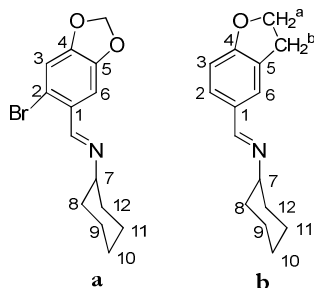
⁴⁰ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 8.

la que está presente en disolución. Además, no permite detectar la posición exacta de átomos ligeros (en particular el hidrógeno) en las proximidades de otros más pesados, si bien este problema puede mitigarse en parte mediante adecuados programas de refinamiento que parten de suponerlos situados en posiciones razonables.

Aunque en el presente trabajo sólo se ha podido establecer por esta vía la estructura molecular de un número limitado de los complejos sintetizados, muchos de los aspectos puestos de manifiesto a través de esta técnica pueden extrapolarse a moléculas que, sobre la base de similitudes demostradas empleando otras técnicas, se puede suponer que poseen una estructura similar a alguna de las que sí ha sido posible analizar. De esta forma, muchas cuestiones estructurales que, basándose en otras técnicas sólo constituían meras propuestas, pasan a ser evidencias de casi tanto peso como las de aquellas otras que se han obtenido a partir de la técnica de difracción de RX.

4.2.- LIGANDOS **a** Y **b**, Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.4.2.1.- Ligandos **a** y **b**.

Los ligandos **a** y **b** se obtienen por condensación de las cantidades adecuadas de ciclohexilamina con el aldehído correspondiente.



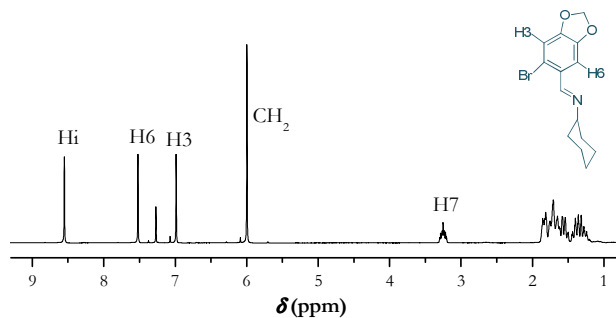
En los espectros de IR se observa una banda *ca.* 1624 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} para el ligando **a** y **b** respectivamente, característica de la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Los espectros de RMN de ^1H muestran una señal singlete a 8.55 ppm en el caso del ligando **a** y 8.21 ppm para el ligando **b**, correspondiente al protón imínico; estas señales aparecen a campo bajo como consecuencia del desapantallamiento anisotrópico del enlace $\text{C}=\text{N}$. En el espectro del ligando **b** se observan un singlete a 7.69 ppm para la resonancia de H6, y dos dobletes a 7.37 y 6.77 ppm para H2 y H3 [$^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 8.2\text{ Hz}$], respectivamente. La señal a campo más bajo corresponde al átomo de hidrógeno situado en la posición *orto* al grupo imínico (H2), debido a que se encuentra en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace. El espectro del ligando **a** es más sencillo como consecuencia de la presencia en la posición 2 del átomo de bromo, y, por esta razón, se distinguen dos singletes a 7.52 y 6.98 ppm para H6 y H3, respectivamente.

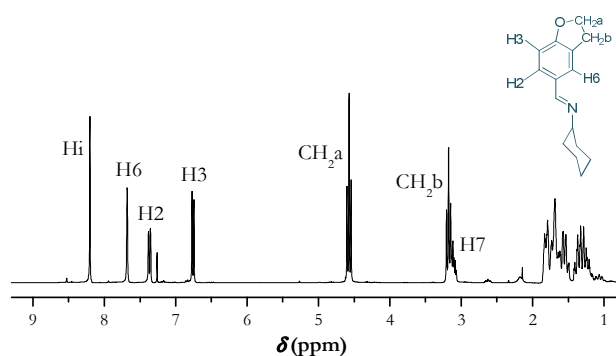
Por otra parte, los protones del grupo metilendioxo OCH_2O del ligando **a** dan lugar a una señal singlete a 5.99 ppm, mientras que en el espectro del ligando **b** aparecen dos tripletes correspondientes a las señales de los grupos metilenos OCH_2CH_2 a 4.58 y 3.18 ppm [$^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 8.65\text{ Hz}$].

Las señales correspondientes a los protones del anillo ciclohexilo se observan, en ambos casos, como un conjunto de señales solapadas a campo alto, entre 1 y 2 ppm, ya que no experimentan el efecto de desapantallamiento

comentado anteriormente. Sin embargo, dicho efecto sí influye sobre la señal del proton H7, la cual aparece como un multiplete *ca.* 3.2 ppm.

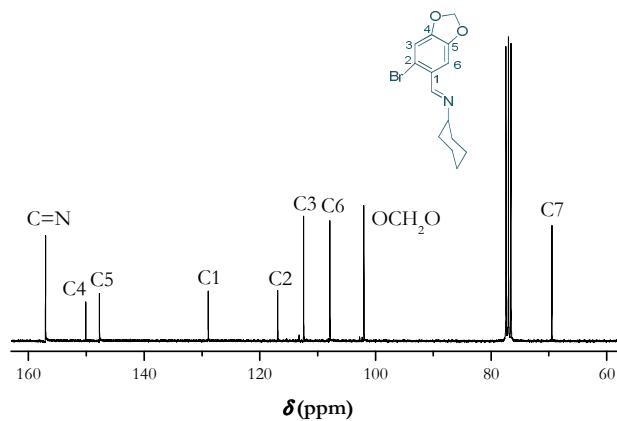
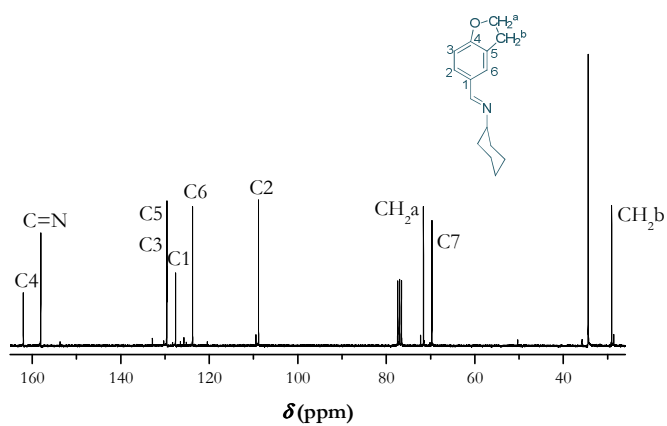


Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del ligando **a**



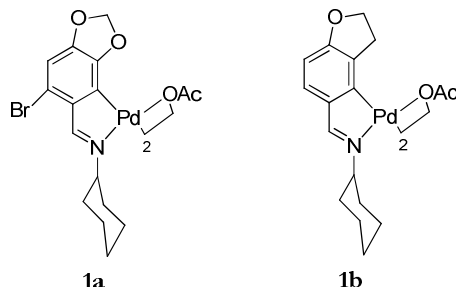
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del ligando **b**

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de ambos ligandos la señal del carbono imínico aparece a campo bajo, *ca.* 157 ppm. Los carbonos del anillo ciclohexilo dan lugar a cuatro señales a campo alto situadas a 69.5 (C7), 34.4 (C8 y C12, equivalentes), 25.5 (C10) y 24.7 ppm (C9 y C11, también equivalentes). Su posición es prácticamente la misma en todos los complejos, por lo que no se va a discutir específicamente en cada caso. Las señales asignables a los carbonos fenílicos se encuentran entre 170 y 100 ppm, y los espectros DEPT permiten diferenciar inequívocamente los carbonos cuaternarios de los terciarios.

Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del ligando **a**Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del ligando **b**

4.2.2.- Complejos dimeros con ligandos acetato puente **1a** y **1b**.

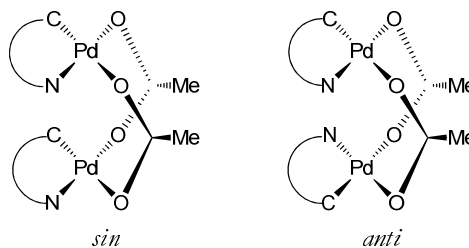
La reacción de los ligandos **a** y **b** con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro lleva a la obtención de complejos ciclometalados dimeros con ligandos acetato puente, **1a** y **1b**.



El espectro de masas FAB de **1a** muestra un “cluster” de picos centrado en m/z 949.6, cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para la especie dinuclear $[\{(L-H)_2Pd_2(OAc)_2\}H]^+$.

El desplazamiento de la banda $\nu(C=N)$ hacia frecuencias más bajas en los espectros de IR, 20 (**1a**) y 28 cm^{-1} (**1b**), indica que se ha producido la coordinación $-C=N:\rightarrow Pd$. De acuerdo con la discusión llevada a cabo en el apartado 4.1.1 el carácter puente de los ligandos acetato viene demostrado, entre otras cosas, por la diferencia de *ca.* 156 cm^{-1} que se aprecia entre las bandas $\nu_{as}(COO)$ y $\nu_s(COO)$.

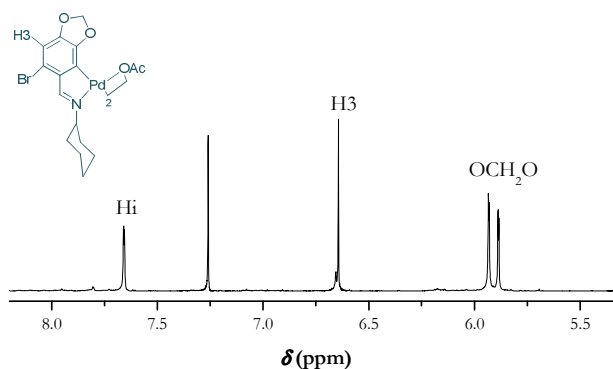
En el espectro de RMN de 1H de ambos compuestos ciclometalados, las señales de los protones imínicos se desplazan hacia campo alto en torno a 1 ppm con respecto a su posición en el espectro del ligando libre, lo cual corrobora que la unión del grupo imino al paladio se realiza a través del par no enlazante del nitrógeno. Los grupos metilo de los dos ligandos acetato aparecen como una única señal singlete *ca.* 2 ppm, indicando que dichos grupos son químicamente equivalentes lo que es coherente con una conformación *anti* en la estructura del complejo dímero. A esta misma conclusión conducen los espectros de $^{13}C-\{^1H\}$, en los que únicamente se observan dos



señales, en torno a 180 y 23 ppm, para los carbonos de los ligandos MeCO₂ y MeCO₂, respectivamente.

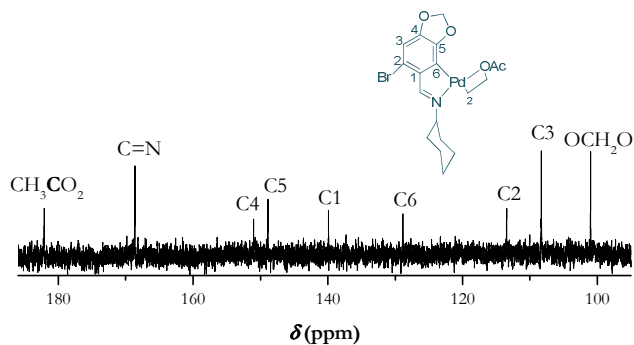
En cuanto a los protones del anillo fenílico de ambos complejos, la modificación más significativa respecto al ligando libre, es la desaparición de la señal del protón H6, confirmando así que ha tenido lugar la *orto*-metalación.

Estos complejos con los ligandos acetato actuando como puentes tienen una particular estructura de “libro semiabierto”, en la cual ambos ligandos se encuentran enfrentados, por lo que el entorno químico es diferente para cada uno de los dos protones de cada metileno, ya sea del grupo OCH₂O o del grupo OCH₂CH₂, puesto que mientras uno se sitúa hacia la cara interna de la molécula, el otro se sitúa hacia la cara externa. En consecuencia, en los espectros de RMN de ¹H se distinguen dos singletes *ca.* 5.9 ppm para los protones del grupo metilendioxo del complejo **1a**, y cuatro multipletes entre 4.58 y 2.96 ppm para los cuatro hidrógenos de los grupos metileno de **1b**.

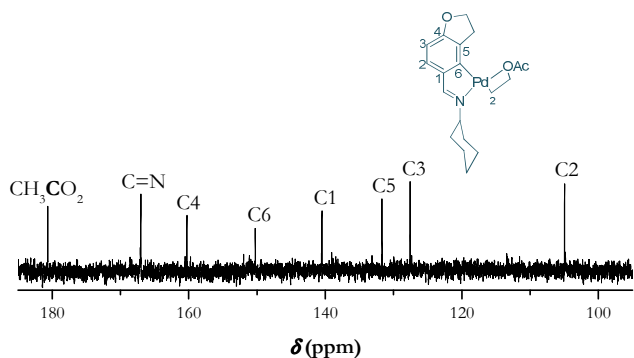


Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **1a**

Los datos de RMN de ¹³C-¹H corroboran la ciclometalación de los complejos **1a** y **1b**. La señal de resonancia del carbono imínico aparece a 167.5 ppm, lo que supone un desplazamiento de *ca.* 10 ppm con respecto al ligando libre, como consecuencia de su coordinación al átomo metálico. La formación del anillo ciclometalado provoca notables diferencias en las señales de resonancia de los carbonos desplazándose C1, *ca.* 11 ppm y C6, más de 20 ppm, con respecto al ligando libre. Además, la desaparición en el DEPT de la señal asignada a C6 pone de manifiesto el carácter cuaternario que pasa a tener este carbono tras la metalación. Las señales de los demás carbonos de los anillos, así como las correspondientes al grupo ciclohexilo, apenas sufren variación respecto a su posición en el espectro del ligando libre.

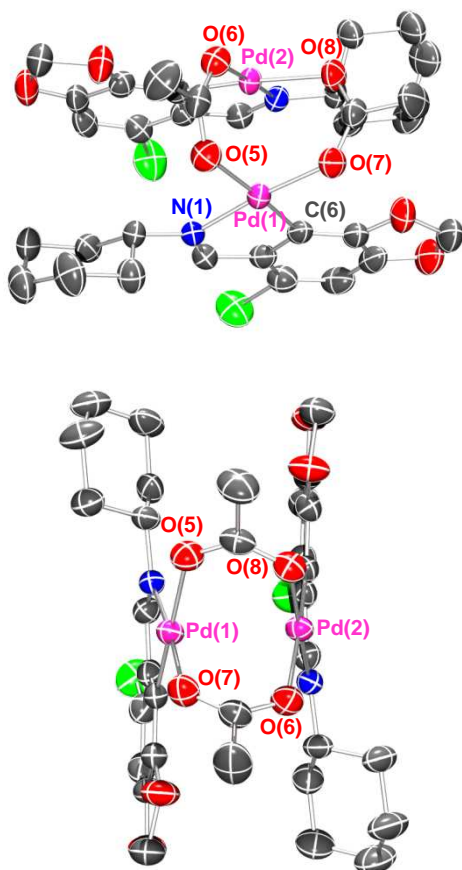


Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **1a**



Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **1b**

Mediante difusión líquida de *n*-hexano en una disolución del compuesto **1a** en cloroformo se han obtenido monocristales aptos para su análisis por difracción de Rayos X. Estos cristales están constituidos por moléculas dinucleares que poseen una simetría aproximada C_2 con el eje binario situado perpendicularmente al vector Pd(1)-Pd(2), separadas entre sí por las distancias que cabe esperar para interacciones de tipo van der Waals.

Estructura cristalina del compuesto **1a**

La molécula de este compuesto es un dímero, en el cual dos ligandos acetato actúan como puentes entre los dos fragmentos ciclometalados, que adoptan una disposición relativa *anti* y de “libro semiabierto”, disposición que, como ya se comentó, es la habitual para este tipo de compuestos⁴¹ y que es concordante con lo ya deducido a partir de los datos espectroscópicos.

Como se puede observar en las figuras, cada átomo de paladio se encuentra en un entorno planoc cuadrado ligeramente distorsionado, constituido por el átomo de nitrógeno del grupo imino, un átomo de carbono en *orto* del

⁴¹ B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juíz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.

anillo fenílico del ligando base de Schiff y dos átomos de oxígeno, uno de cada ligando acetato puente.

Dado que ambos átomos de paladio están unidos por dos ligandos acetato en disposición relativa *cis*, las bases de Schiff ciclometaladas están forzadas a permanecer muy próximas entre sí en la molécula dimérica. Por ello, los planos de coordinación de ambos átomos de paladio forman un ángulo diedro de 24.7°.

La distancia Pd(1)-Pd(2) es de 2.8601(4) Å, lo cual sugiere que no hay ninguna interacción entre ambos átomos, puesto que el radio covalente para el paladio(II) en un entorno planocuadrado es de, aproximadamente, 1.31 Å⁴².

La longitud del enlace Pd(1)-N(1) es de 2.011(3) Å; cuya magnitud concuerda con el valor obtenido a partir de la suma de los radios covalentes de nitrógeno (sp²) y paladio(II), 0.701 y 1.31 Å, respectivamente⁴³. En contraste con esto, la distancia del enlace Pd(1)-C(6), de 1.962(3) Å, es sustancialmente más corta que el valor esperado de 2.081 Å, calculado a partir de la suma de los radios covalentes de carbono (sp²) y paladio(II)⁴³. Esto sugiere un cierto grado de carácter de enlace múltiple en la unión Pd-C(aromático), al igual que se ha observado en otros compuestos similares⁴⁴.

Las dos distancias Pd-O en el entorno de cada átomo de paladio son distintas, poniendo de manifiesto la mayor influencia *trans* del carbono metalado, que provoca el alargamiento de la distancia paladio-oxígeno(*trans*-C), [Pd(1)-O(7)] que es de 2.130(2) Å, con respecto a la distancia paladio-oxígeno(*trans*-N), [Pd(1)-O(5)], de 2.035(2) Å.

Con excepción de los anillos ciclohexilo y los grupos metilendioxo, el ligando ciclometalado es casi plano, siendo las desviaciones medias del plano de mínimos cuadrados en el anillo fenílico (plano 1), el metalaciclo (plano 2) y la esfera de coordinación del metal (plano 3) muy pequeñas, con valores de 0.006 a 0.010 Å. Los ángulos entre dichos planos están comprendidos en el intervalo 3.9-10.9°.

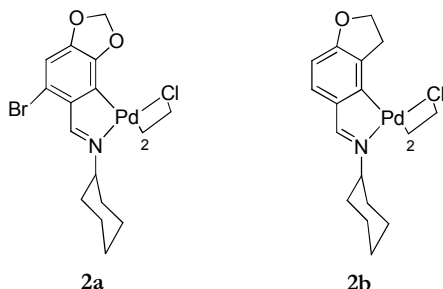
⁴² M.R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.*, **1970**, 3, 91.

⁴³ A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S1.

⁴⁴ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. C. Rodríguez, J. M. Ortiueira, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 426, 267.

4.2.3.- Complejos dimeros con ligandos halógeno puente **2a**, **2b** y **1a'**.

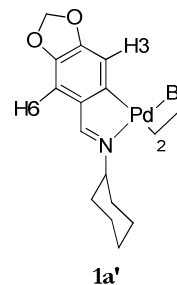
La reacción de metátesis de los compuestos **1a** y **1b** con cloruro sódico en Me₂CO/H₂O a temperatura ambiente da lugar a los complejos **2a** y **2b**, respectivamente, en los que se ha producido la sustitución de los ligandos acetato por cloro, dando lugar también a una estructura dimérica.



El espectro de masas FAB de **2a** y **2b** muestra el patrón de señales correspondiente al fragmento $[(L-H)_2Pd_2Cl]H^+$ originado por la pérdida de un ligando cloro.

Los espectros de IR, RMN de ¹H y ¹³C-¹H son muy similares a los de sus compuestos precursores, siendo la diferencia más significativa la desaparición de las señales debidas a los grupos acetato. Además, en los espectros de RMN de ¹H se simplifican las señales de resonancia de los protones OCH₂O (**2a**) y OCH₂CH₂ (**2b**) que dejan de ser diastereotópicos como consecuencia de que la estructura de estos complejos ya no está plegada, y el sistema Pd₂X₂ es casi plano, tal como se ha encontrado sistemáticamente en complejos similares con puentes halógeno^{45,46}.

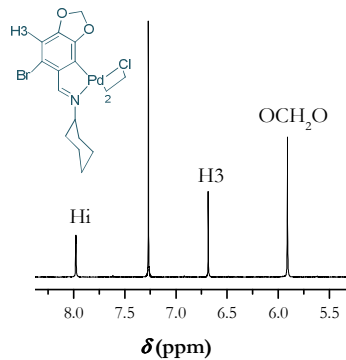
El compuesto **1a'** es un dímero de puentes bromo que fue obtenido mediante una reacción de adición oxidante a partir del ligando **a**, y a diferencia del compuesto **2a**, presenta en su espectro de RMN de ¹H dos señales singlete a 7.40 y 6.98 ppm correspondientes a los protones H3 y H6, lo



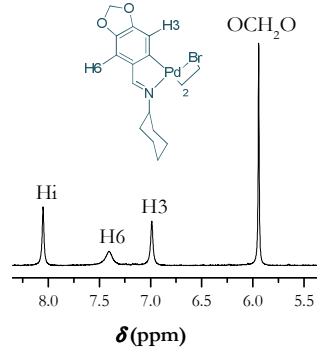
⁴⁵ A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3260.

⁴⁶ A. Crispine, M. Ghedini, F. Neve, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 448, 241.

cual confirma que la metalación se ha llevado a cabo en la posición 2 que estaba ocupada en el ligando por el átomo de bromo. En su espectro de masas FAB aparece un “cluster” de picos centrados a m/z 832.8 que concuerda con lo esperado para la especie dinuclear $[(L-H)_2Pd_2Br_2]^+$.

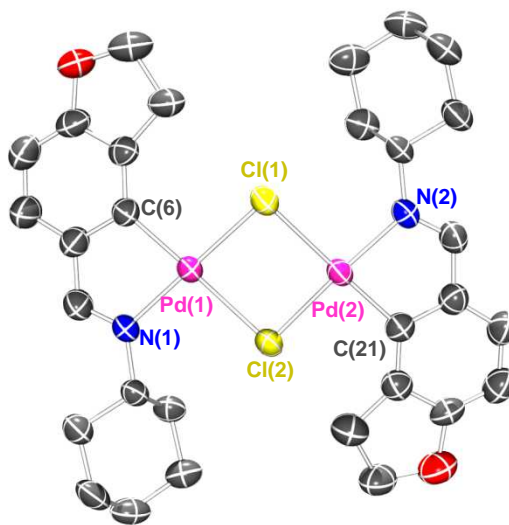


Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ del complejo **2a**



Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ del complejo **1a'**

Se obtuvieron monocristales adecuados del compuesto **2b** por una evaporación lenta de su disolución en cloroformo, lo que ha permitido determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal.



Estructura cristalina del compuesto **2b**

La estructura corresponde a una molécula dinuclear (una molécula por unidad asimétrica), y debe ser considerada como un dímero en donde los dos grupos ciclometalados están enlazados por ligandos puentes cloro. Ambos grupos ciclometalados tienen distancias y ángulos de enlace similares, por lo que solo discutiremos uno de ellos.

Los dos átomos de paladio(II) están unidos a los átomos de carbono en *orto* del anillo fenílico, a los átomos de nitrógeno de las iminas y a los dos átomos de cloro que actúan como puente Cl(1) y Cl(2). La longitud del enlace Pd(1)-N(1), 2.034(3) Å, concuerda con el valor teórico para un enlace simple, 2.011 Å, calculado a partir de la suma de los radios covalentes de un nitrógeno sp^2 y el paladio⁴³. Por otro lado, el valor de la distancia de enlace Pd(1)-C(6) de 1.999 Å es menor que el valor esperado de 2.081 Å (basado en la suma de los radios covalentes para un carbono sp^2 y el paladio) pero en concordancia con los valores obtenidos para complejos similares^{47,48} donde el anillo ciclometalado formado posee cierto carácter aromático.

La distinta influencia *trans* de los átomos de carbono y nitrógeno se pone de manifiesto en la asimetría de las distancias de enlace en la agrupación [Pd(μ -Cl)₂Pd], de manera que las distancias Pd-Cl en *trans* al átomo de nitrógeno son 0.13 Å más cortas que las distancias Pd-Cl en *trans* al átomo de carbono.

La geometría de coordinación entorno a los átomos de paladio es plana ligeramente distorsionada, siendo la distorsión mayor en el caso del Pd(1) (desviación media del plano de mínimos cuadrados de 0.0825 Å) que en el caso del Pd(2) (desviación de 0.0211 Å). Dentro de cada unidad ciclometalada el anillo fenílico es coplanar con el anillo ciclometalado, siendo los ángulos entre ellos de 5.7° (para el Pd(1)) y 1.8° (para el Pd(2)).

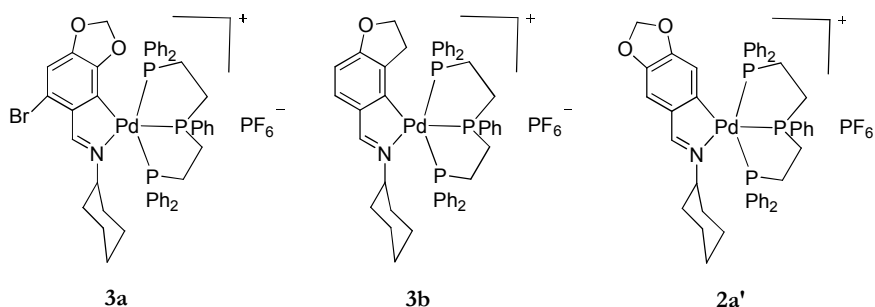
La unidad PdCl₂Pd no es completamente plana, sino que está ligeramente plegada, con un ángulo de 36.3° entre el entorno de coordinación de los dos paladios.

⁴⁷ J. M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N. A. Bailey, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 448, 233.

⁴⁸ A. Crispini, M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 75.

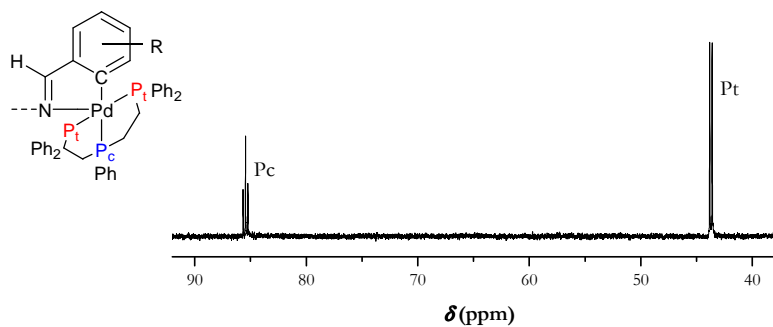
4.2.4.- Complejos mononucleares con trifos quelato **3a**, **3b** y **2a'**.

La reacción de los compuestos **2a**, **2b** y **1a'** con la trifosfina $\text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (trifos), en relación molar 1:2 en acetona/agua y en presencia de hexafluorofosfato amónico, conduce a la obtención de los compuestos ciclotmetalados mononucleares **3a**, **3b** y **2a'**.



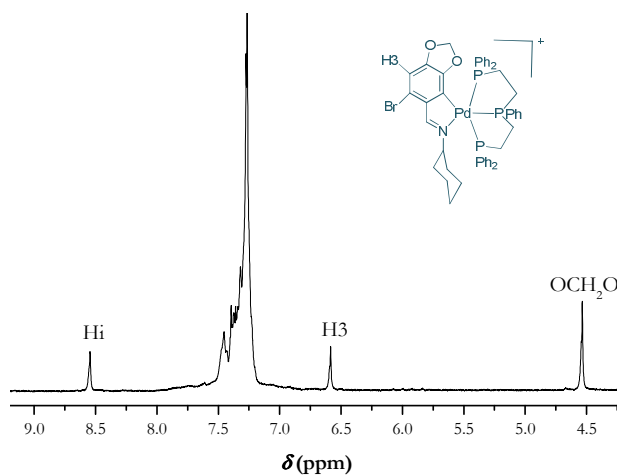
La espectrometría de masas muestra en los tres casos, y además con una intensidad alta, las señales correspondientes al catión del complejo $[\{(L-H)\text{Pd}(\text{trifos})\}]^+$, que en el caso del complejo **3a** aparece protonado. Las medidas de conductividad indican que se trata, en los tres casos, de electrolitos 1:1.

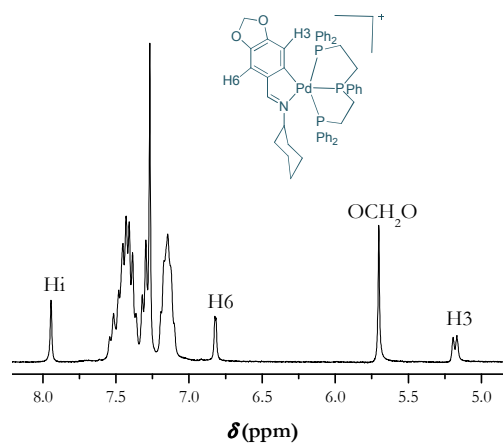
Los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestran un triplete, a 84.45 (**3a**), 79.51 (**3b**) y 85.44 ppm (**2a'**), y un doblete, a 41.96 (**3a**), 37.90 (**3b**) y 43.72 ppm (**2a'**), $[J(\text{PP}) = 24.0$ (**3a**), 25.8 (**3b**), 26.3 Hz (**2a'**)], que corresponden al átomo de fósforo central y a los terminales, respectivamente, lo que demuestra que la fosfina está coordinada al paladio a través de los tres átomos de fósforo, siendo equivalentes las posiciones de coordinación de ambos fósforos terminales.



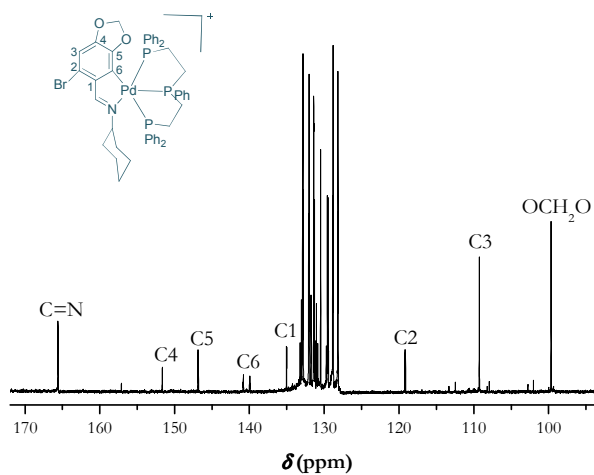
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **2a'**

En los espectros de RMN de ^1H la ausencia de la señal correspondiente al protón H6 así como el acoplamiento del protón H3 en el compuesto **2a'**, que aparece como un doblete a 5.18 ppm con el átomo de fósforo central [$^4J(\text{P}_c\text{H}_3) = 7.7 \text{ Hz}$], demuestran que se mantiene el enlace Pd-C. Este hecho se ve corroborado por el acoplamiento que se observa en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ de la señal del carbono metalado (C6) con el átomo de fosforo central [$^2J(\text{PC}_6) \text{ ca. } 110 \text{ Hz}$]. Por otro lado en los espectros de IR la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece entre 1596 y 1612 cm^{-1} , y en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ la señal del carbono imínico se encuentran desdoblada por acoplamiento con el átomo de fósforo central [$^3J(\text{PC}=\text{N}) = 3.9\text{-}5.1 \text{ Hz}$], lo que indica que no se ha roto el enlace Pd-N=C. Estos hechos demuestran que se mantiene el anillo ciclotmetalado a pesar de que en los espectros de RMN de ^1H la resonancia del protón azometínico no se encuentra acoplada con ningún átomo de fósforo, es decir, la disposición espacial relativa de este átomo de hidrógeno debe de ser tal que anula cualquier acoplamiento con los fósforos.





Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **2a'**



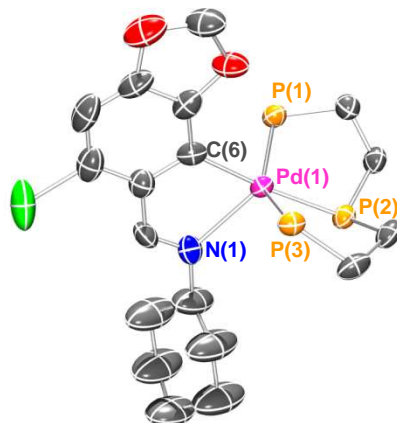
Espectro de RMN de ¹³C-¹H en CDCl₃ del complejo **3a**

Todos estos resultados coinciden con los obtenidos en compuestos similares, de manera que se trata de nuevos ejemplos de compuestos pentacoordinados de paladio⁴⁹⁻⁵¹.

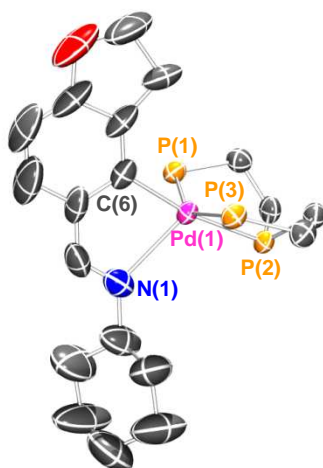
⁴⁹ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

⁵⁰ M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4583.

La recristalización de los compuestos **3a** y **3b** en diclorometano/hexano ha permitido la obtención de monocristales adecuados para su estudio mediante difracción de RX. La unidad asimétrica contiene, en ambos casos, un catión complejo y un anión hexafluorofosfato.



Estructura cristalina del catión del compuesto **3a**
(se han omitido los anillos fenilo del ligando trifos)



Estructura cristalina del catión del compuesto **3b**
(se han omitido los anillos fenilo del ligando trifos)

⁵¹ A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

En los dos complejos, el átomo de paladio se encuentra pentacoordinado, enlazado al C(6) del anillo fenílico, al nitrógeno imino N(1) y a los tres átomos de fósforo P(1), P(2) y P(3) del ligando trifos.

Las distancias de enlace Pd-P, de 2.3026(18), 2.3176(14) Å, P(1); 2.2993(17), 2.3187(1) Å, P(2); y 2.3145(17), 2.3318(14) Å, P(3); para **3a** y **3b** respectivamente, son similares a las encontradas en otros complejos pentacoordinados de este tipo^{50,52}, y sugieren un cierto carácter de doble enlace entre los átomos de fósforo y el paladio. La distancia Pd(1)-N(1), de 2.405(4) y 2.497(5) Å, para **3a** y **3b**, respectivamente, es mayor que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, pero considerablemente menor que la de los radios de van der Waals por lo que se encuentra dentro de los límites comúnmente aceptados para este tipo de interacciones⁵³.

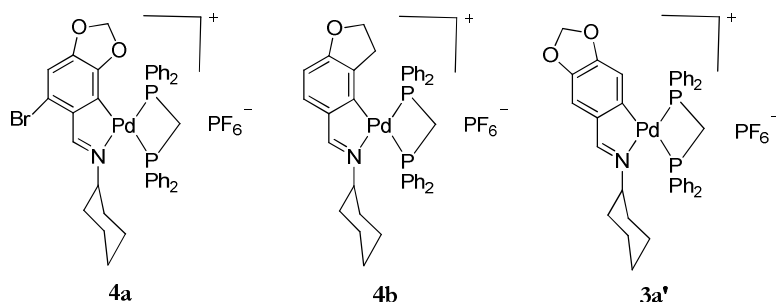
En un primer momento podemos describir la coordinación en torno al átomo de paladio como bipiramidal trigonal, con los átomos de nitrógeno y fósforo terminales en el plano ecuatorial y el carbono metalado y el fósforo central en las posiciones apicales. Sin embargo, esta geometría está bastante distorsionada, ya que los valores de los ángulos de enlace P(1)-Pd(1)-N(1), 115.43(14)°, 105.67(12)° y P(3)-Pd(1)-N(1), 100.97(14)°, 106.36(12)°, para **3a** y **3b**, respectivamente, difieren considerablemente del valor ideal de 120°. Alternativamente se puede describir la geometría en torno al paladio como de pirámide de base cuadrada; no obstante, también en este caso las distorsiones sobre la geometría ideal son muy acusadas. La realidad es una situación intermedia entre las dos posibilidades descritas.

4.2.5.- Complejos mononucleares con dppm quelato **4a**, **4b** y **3a'**

La reacción de los compuestos ciclotmetalados dímeros **2a**, **2b** y **1a'** con el ligando bidentado Ph₂PCH₂PPh₂ en relación molar 1:2 y en presencia de hexafluorofosfato amónico conduce a la obtención de los complejos **4a**, **4b** y **3a'**, respectivamente, para los que se ha propuesto una estructura mononuclear iónica que queda confirmada por las medidas de conductividad hechas en disolución de acetonitrilo.

⁵² A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2389.

⁵³ F. Ceconi, A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 211.

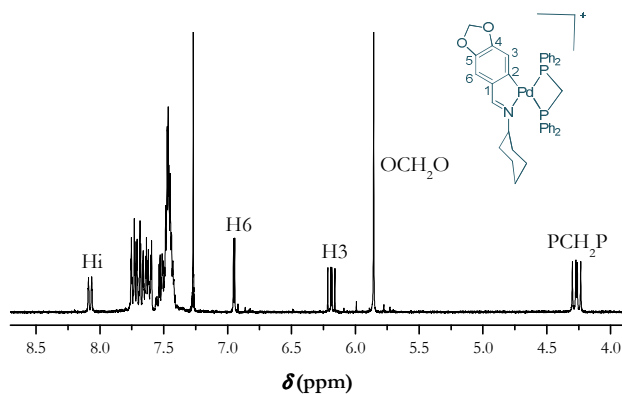


La espectrometría de masas muestra en los tres casos las señales correspondientes al catión del complejo, fragmento resultante de la pérdida del contraión, $[(L-H)Pd(dppm)]^+$.

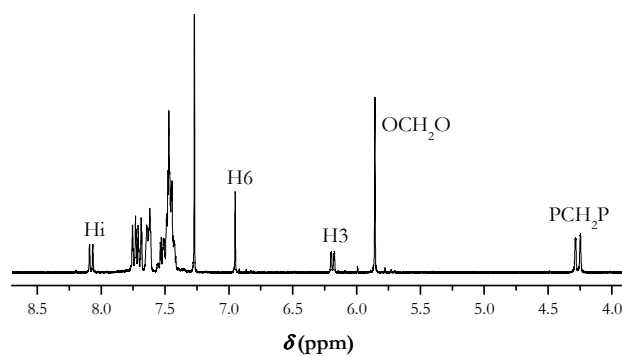
En los espectros de IR aparece la señal del grupo $C=N$ *ca.* 1610 cm^{-1} , desplazada entre 8 y 25 cm^{-1} con respecto al ligando libre, lo cual confirma que se mantiene la unión $-C=N:\rightarrow Pd$.

Para la correcta asignación de las constantes de acoplamiento $^{31}P-^1H$ en los espectros de RMN de 1H se han hecho experimentos de irradiación selectiva sobre las señales de los núclidos de ^{31}P . La señal del protón imínico aparece como un doblete *ca.* 8.2 ppm por acoplamiento con el átomo de fósforo en disposición *trans* al nitrógeno imínico, $[^4J(P_{trans-NH_i}) = 6.4$ (**4a**), 9.0 (**4b**) y 7.7 Hz (**3a'**)].

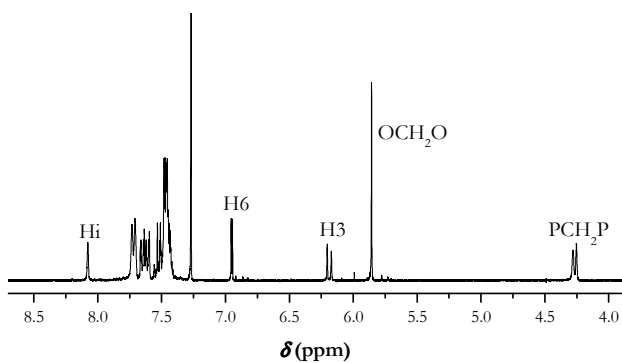
La resonancia del protón H3 del complejo **3a'** se presenta como un doblete, desdoblada por acoplamiento con los dos átomos de fósforo, $[^4J(P_{trans-CH3}) = 9.6, ^4J(P_{trans-NH3}) = 7.0\text{ Hz}]$ y aparece desplazada 0.8 ppm a campo alto con respecto a su posición en el espectro del complejo precursor debido al efecto apantallante de los anillos fenólicos de la fosfina. Este efecto también se ve reflejado en el desplazamiento de los protones del grupo metilendioxo OCH_2O del complejo **4a**, que pasan de estar a 5.91 ppm en el dímero con puentes cloro a 5.06 ppm en el quelato. En el complejo **4b** las señales de los grupos metileno OCH_2CH_2 también se encuentran desplazadas entre 0.5 y 1.3 ppm a campo alto con respecto a su posición en el espectro del complejo precursor. También ha sido posible la asignación de la señal correspondiente al grupo metileno de la fosfina, que aparece como un doblete en **3a'** $[^2J(P_{trans-CH}) = 8.1, ^2J(P_{trans-NH}) = 11.5\text{ Hz}]$ y en **4b** $[^2J(P_{trans-CH}) = 8.6, ^2J(P_{trans-NH}) = 11.0\text{ Hz}]$, y como un triplete ancho en **4a**.



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **3a'**

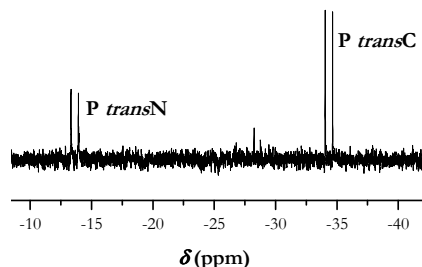


Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **3a'**
(irradiación selectiva del núcleo de ³¹P_{trans-C})



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **3a'**
(irradiación selectiva del núcleo de ³¹P_{trans-N})

En los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los tres complejos quelato se observan dos dobletes correspondientes a los dos átomos de fósforo, químicamente no equivalentes y acoplados entre sí, con una constante de acoplamiento $^2J(\text{PP})$ de ca. 70 Hz.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **4b**

Estas señales tienen la particularidad de que se observan a valores de δ negativos, debido a que los valores de desplazamiento químico para los átomos de ^{31}P se ven claramente influenciados por el tamaño de anillo. Este hecho se denomina “efecto de anillo” y el sentido de su desplazamiento en el espectro, a campo alto o a campo bajo, así como su cuantía, es función del número de miembros del anillo quelato formado. De esta forma, se ha determinado que en complejos con anillo quelato de cuatro miembros las señales se desplazan acusadamente a campo alto (como es el caso de los compuestos **4a**, **4b** y **3a'**). Por el contrario, en complejos con anillo quelato de cinco miembros las señales se desplazan ligeramente a campo bajo, y en complejos con anillo quelato de más de cinco miembros las resonancias se desplazan solo ligeramente a campo alto^{54,55}.

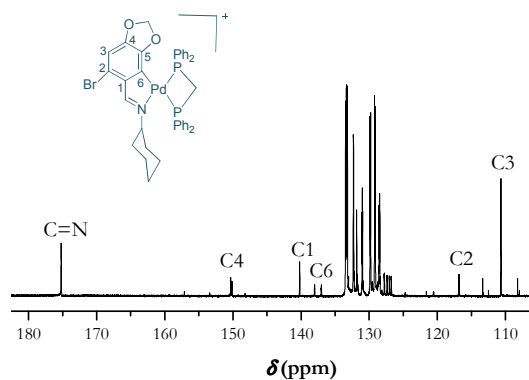
Los datos aportados por la espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ son consistentes con las estructuras propuestas. La presencia del anillo ciclometalado en estos compuestos se ve confirmada por el acusado desplazamiento a campo bajo de la resonancia de los átomos de carbono que forman parte del mismo ($\text{C}=\text{N}$, ca. 18 ppm; C1, 12-15 ppm; C6, 30-41 ppm) con respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres.

Una característica de estos espectros es la aparición de un patrón de acoplamientos P-C bastante complejo en algunos casos, lo que pone de

⁵⁴ P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.

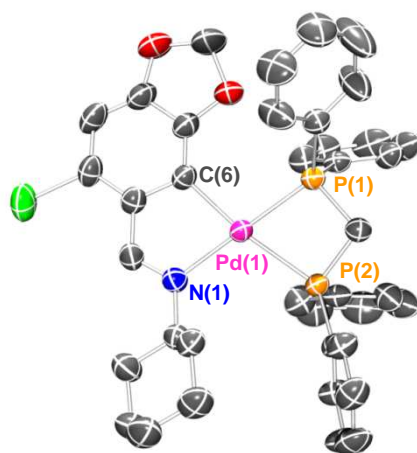
⁵⁵ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309.

manifiesto la no equivalencia de los dos átomos de fósforo, por ejemplo, la señal del carbono que sufre la metalación, C6, aparece como un doble doblete debido al acoplamiento con ambos átomos de fósforo, siendo ${}^2J(\text{P}_{\text{trans-C6}}) > {}^2J(\text{P}_{\text{trans-N}}\text{C6})$.

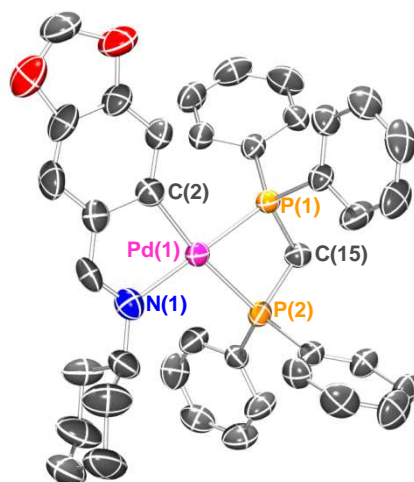


Espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **4a**

Por difracción de RX realizada a monocristales obtenidos mediante evaporación lenta de disoluciones de cloroformo, se ha podido determinar la estructura molecular de los compuestos **4a** y **3a'**. La unidad asimétrica de ambos cristales contiene un catión del complejo y un anión PF_6^- .



Estructura cristalina del catión del compuesto **4a**

Estructura cristalina del catión del compuesto **3a'**

La geometría de coordinación del átomo de paladio es aproximadamente planocuadrada, y su esfera de coordinación está constituida por el átomo de carbono *orto* del anillo fenílico, el nitrógeno del grupo imino y los dos átomos de fósforo de la difosfina, que actúa como ligando quelatante.

Para ambos compuestos, la suma de los ángulos en el entorno del átomo central es de aproximadamente 360°, siendo los ángulos más pequeños los de los dos anillos quelato existentes en el entorno del metal, el del fragmento ciclometalado [C(6)-Pd(1)-N(1) de 80.52(13)° para **4a** y C(2)-Pd(1)-N(1) de 82.2(3)° para **3a'**] y el del ligando difosfina [P(1)-Pd(1)-P(2) de 71.56(3) y 73.50(7)° para **4a** y **3a'**, respectivamente]. Los requerimientos del anillo de cuatro miembros de la difosfina quelatada también llevan al ángulo P(1)-C(15)-P(2) a un valor de 94.79(16) [4a]-97.4(3)° [3a'], más bajo de lo esperado para un ángulo de enlace P-C(sp³)-P.

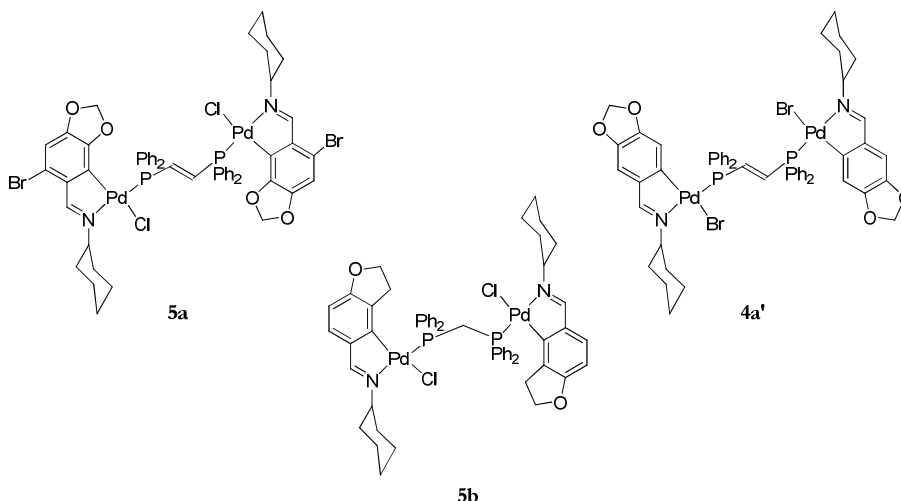
Las distancias de enlace paladio-fósforo son más cortas que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, 2.41 Å, indicando un cierto carácter parcial de doble enlace entre dichos átomos por donación $\pi^*_{\text{fosfina}} \leftarrow d\pi_{\text{Pd}}$ efecto que se ha encontrado también en compuestos similares⁵⁶. La mayor influencia *trans* del carbono respecto al nitrógeno se observa claramente en la mayor longitud de la distancia de enlace Pd-P(*trans*-C) [Pd(1)-P(2), 2.3697(9), **4a**;

⁵⁶ R. Bosque, C. López, X. Solans, M. Font-Bardía, *Organometallics*, **1999**, 18, 1267.

2.3651(18) Å, **3a'**], frente a la distancia Pd-P(*trans*-N) [Pd(1)-P(1), 2.2633(9), **4a**; 2.2476(19) Å, **3a'**]⁵⁷.

4.2.6.- Complejos dinucleares con difosfinas puente **5a**, **5b** y **4a'**.

La reacción entre las difosfinas *t*-dppe y dppm y los compuestos dímeros con puentes halógeno, **1a**, **1b** y **1a'**, en relación molar 1:1 conduce a los complejos **5a**, **5b** y **4a'**, respectivamente.



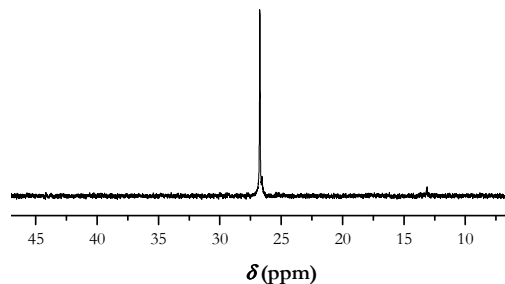
Los espectros de masas muestran el pico del ión molecular solamente en el caso del compuesto **4a'**, en los otros casos las señales de mayor relación *m/z* corresponden a los fragmentos [(L-H)PdCl(PPh₂C(H)=C(H))]⁺ para el compuesto **5a** y [(L-H)Pd(PPh₂CH₂PPh₂)]⁺ para el compuesto **5b**.

Los espectros de IR y de RMN de ¹H confirman que, por una parte, se mantiene la ciclometalación de los ligandos base de Schiff y, por otra, que la difosfina se coordina en disposición *trans* al nitrógeno imínico, actuando los átomos de halógeno como ligandos terminales.

Los espectros de RMN de ³¹P-¹H presentan un único singlete, entre 26.7 y 35.8 ppm, desplazado a campo bajo con respecto a la señal de la difosfina libre, lo que confirma por un lado la formación del enlace Pd-P y por otro, que ambos átomos de fósforo son equivalentes. La magnitud del

⁵⁷ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665, 76.

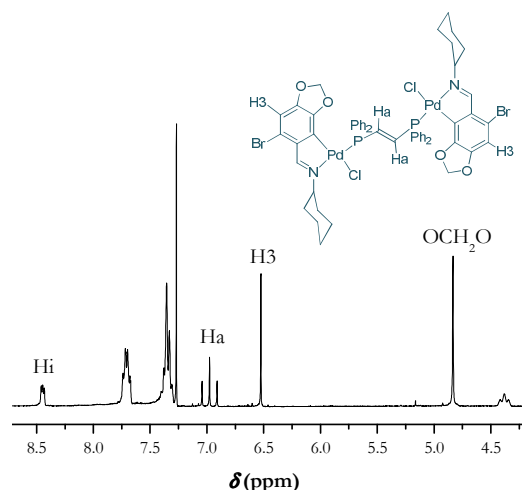
desplazamiento químico es coherente, por comparación con espectros de compuestos similares con una disposición P-*trans*-N.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **5b**

En los espectros de RMN de ^1H , la señal correspondiente al protón imínico aparece desdoblada por acoplamiento con el fósforo. En los complejos derivados de *t*-dppe, **5a** y **4a'**, aparece *ca.* 6.8 ppm un triplete aparente correspondiente a los protones en *trans* P-CH=CH-P de la difosfina (sistema AA'XX'; N = 18.9 y 21.4 Hz, respectivamente para **5a** y **4a'**).

Los anillos fenílicos de la difosfina ejercen un efecto apantallante sobre los protones del grupo metilendioxo OCH_2O del complejo **5a**, así como sobre los grupos metilénicos OCH_2CH_2 del complejo **5b**, por lo que su señal de resonancia se desplaza a campo alto con respecto a su posición en los compuestos de partida. Obviamente, este efecto no se produce para el grupo OCH_2O del complejo **4a'**, ya que se encuentra en la cara opuesta, exterior al puente difosfina de la molécula. En su lugar se observa un desplazamiento de 1.11 ppm, hacia campo alto, de la señal correspondiente a H3.



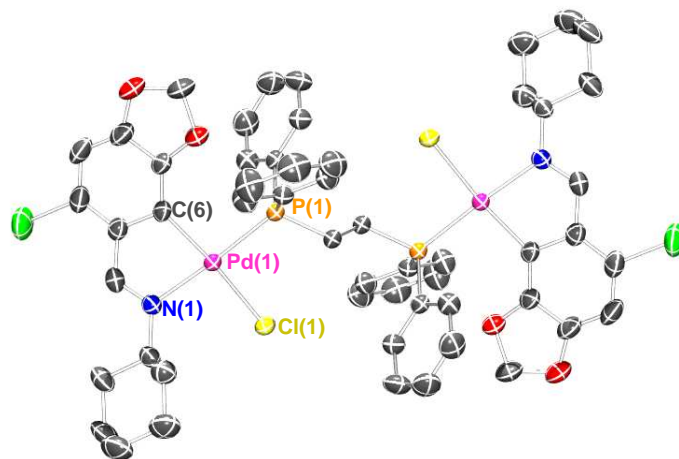
Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **5a**

Por evaporación lenta de una disolución del compuesto **5a** en cloroformo y del compuesto **5b** en cloroformo/*n*-hexano, se han conseguido cristales adecuados para la resolución de la estructura molecular por difracción de RX de monocristal.

En el cristal del compuesto **5a** la unidad asimétrica está formada por media molécula de la especie dinuclear, la molécula completa es cristalográficamente centrosimétrica con respecto a un punto que pasa por el centro de la cadena del ligando fosfina y dos moléculas de disolvente. En el caso de **5b** la unidad asimétrica está formada por una molécula del complejo con un eje C₂ no cristalográfico que pasa por el carbono metilénico de la fosfina y tres carbonos del disolvente.

En ambas especies cada átomo de paladio está coordinado, en disposición planocuadrada ligeramente distorsionada, a un átomo de fósforo de la difosfina, al C6 del anillo fenílico, al nitrógeno imínico y a un ligando cloro. La suma de los ángulos en el entorno del átomo de paladio es menor de 360°, siendo el ángulo C(6)-Pd(1)-N(1) del orden de 80.5° para **5a** y 80.8° para **5b**, esta reducción del ángulo de “ciclometalación” ya se ha observado en otras ocasiones⁵⁵, y la distorsión se hace también evidente en el ángulo C(6)-Pd(1)-Cl(1), que tiene un valor de 169.96(10)° en el compuesto **5a** y de 169.7(3)° en el compuesto **5b**.

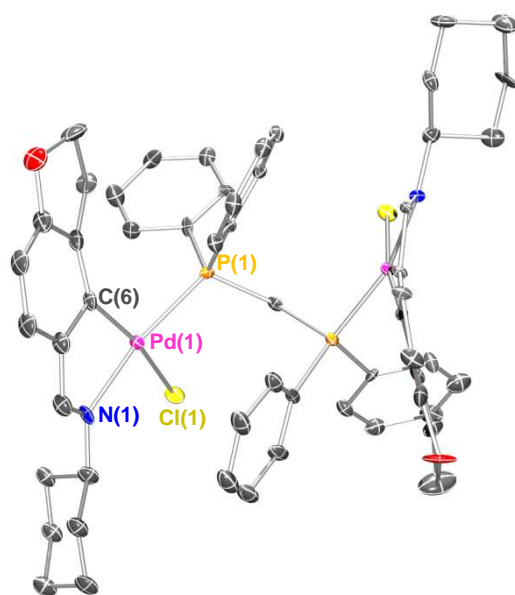
La longitud del enlace Pd(1)-N(1), 2.102(3) Å (**5a**) y 2.100(7) Å (**5b**) es ligeramente mayor que la esperada, 2.011 Å, para la suma de los radios covalentes⁴³, lo que refleja la influencia *trans* del átomo de fósforo^{58,59}.



Estructura cristalina del compuesto **5a**

⁵⁸ T. Suzuki, A. Morikawa, K. Kashiwabara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 2539.

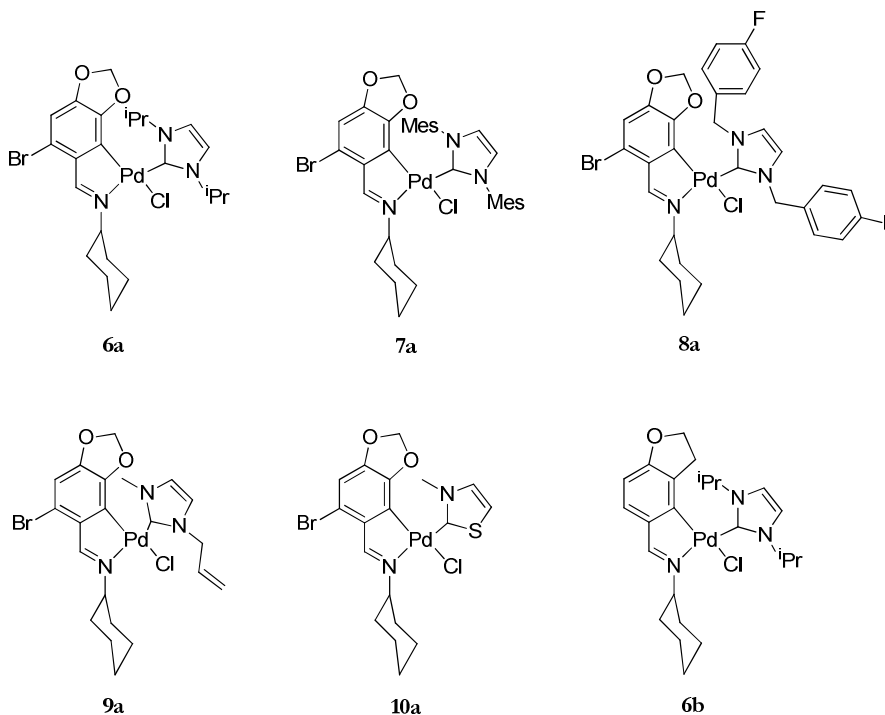
⁵⁹ A. Habtemariam, B. Watchman, B.S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1306.



Estructura cristalina del compuesto **5b**

4.2.7.- Complejos con carbenos monodentados 6a, 7a, 8a, 9a, 10a y 6b.

La reacción de los compuestos ciclometalados **1a**, **2a** y **2b** con los carbenos generados *in situ* a partir de las sales de imidazolio por desprotonación con $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{K}$ o $t\text{BuOK}$ en relación molar 1:2, da lugar a la formación de complejos en los que el ligando carbeno coordina al átomo de paladio.



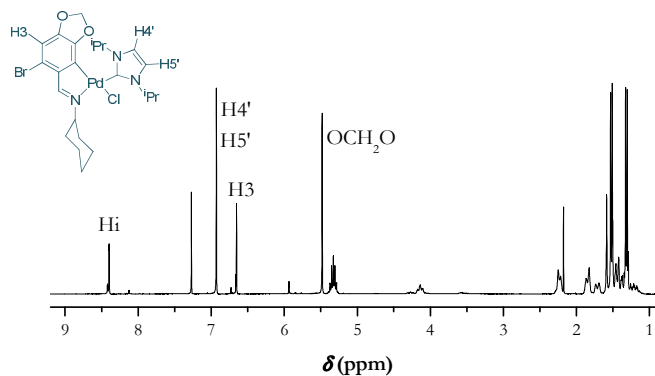
En los espectros de IR de todos estos compuestos aparece la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ desplazada a frecuencia baja, entre 10 y 38 cm^{-1} con respecto a la imina libre, lo que indica la coordinación del átomo de paladio al nitrógeno del grupo imino. Este hecho se ve corroborado por la posición en los espectros de RMN de ^1H de la señal del protón imínico, que aparece a campo alto en comparación con el ligando libre. La ausencia de la señal del protón H6 confirma que se mantiene la metalación del ligando en dicha posición.

Los espectros de IR, RMN de ^1H y RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los complejos **9a** y **10a** no muestran bandas ni señales asignables a grupos CH_3COO a pesar de que han sido sintetizados a partir del dímero con puentes acetato **1a**. Este hecho se atribuye al proceso de purificación de los compuestos,

que se llevó a cabo mediante cromatografía en gel de sílice utilizando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ como eluyente, lo que causó el intercambio del ligando OAc^- terminal por el ligando Cl^- proveniente del disolvente, como ya se ha observado en otros casos⁶⁰. Para confirmar esta suposición se llevó a cabo la síntesis de **10a** a partir del dímico con puentes cloro **2a** y sus características espectroscópicas resultaron ser idénticas a las del preparado a partir de **1a**.

La espectrometría de masas ESI muestra, en todos los casos, las señales correspondientes al catión $[(L-H)\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ resultante de la pérdida del ligando Cl^- .

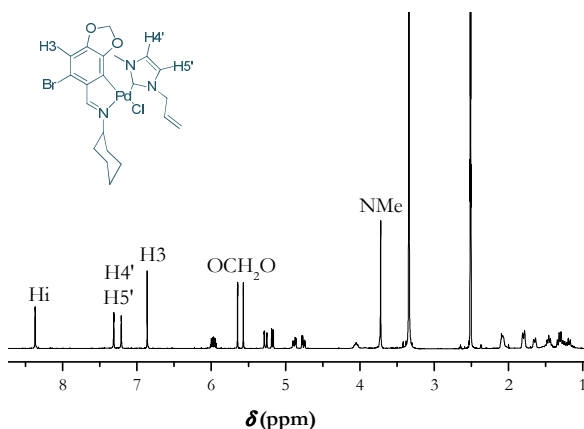
La ausencia en los espectros de RMN de ^1H de la señal correspondiente al protón del carbono carbénico, que sí aparece en las sales de imidazolio, así como el desplazamiento a campo alto de las señales correspondientes a $\text{H4}'$ y $\text{H5}'$ (ca. 0.4 ppm), nos indican que ha tenido lugar la coordinación del ligando carbeno al átomo de paladio.



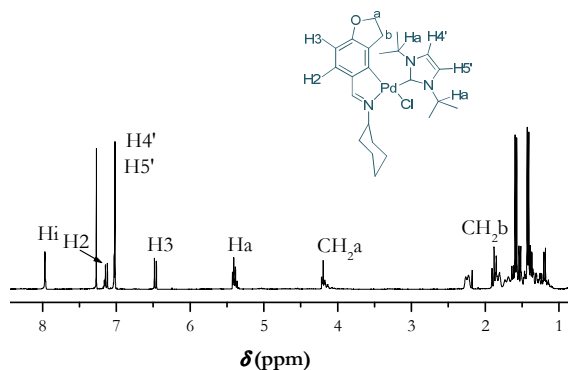
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **6a**

Por otro lado, se observa que en los espectros de los compuestos **6a**, **7a** y **8a** el grupo metilendioxo da lugar a una única señal singlete en torno a 5.5 ppm, mientras que en el caso de los complejos **9a** y **10a**, el espectro de RMN de ^1H muestra dos señales singletes entre 5.50 y 5.65 ppm debido a la naturaleza diastereotópica de estos protones como consecuencia de la ausencia de simetría en el carbeno. Además, el desplazamiento a frecuencias bajas de la señal correspondiente a los protones OCH_2O es indicativo de la coordinación *cis* del anillo del carbeno con respecto al carbono metalado.

⁶⁰ C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, A. Alvarez-Valdés, J. H. Rodríguez, J. R. Masaguer, J. L. García-Ruano, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 476, 19.

Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo **9a**

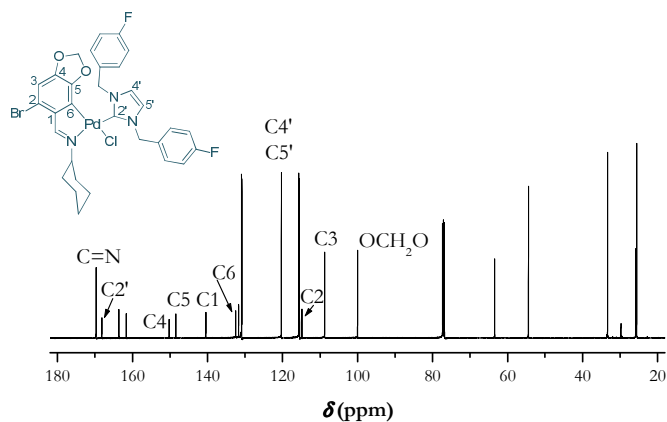
También en el caso del compuesto **6b** las señales correspondientes a los protones del grupo OCH_2CH_2 aparecen desplazadas a campo alto como consecuencia del apantallamiento ejercido por el carbeno, efecto que resulta ser más acusado sobre el grupo CH_2^b , cuyas señales se desplazaron 2.6 ppm.

Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **6b**

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de todos estos compuestos las señales correspondientes a los átomos de carbono C6, C=N y C1 aparecen a desplazamientos similares a los observados en los espectros de los complejos dímeros de partida, lo que confirma que el anillo ciclotmetalado no se ve afectado por la entrada del carbeno en la esfera de coordinación del metal.

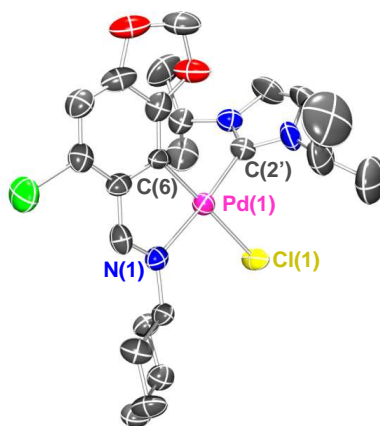
Además, en dichos espectros podemos observar un desplazamiento hacia campo bajo, de entre 28 y 38 ppm, de la señal del carbono carbénico C2',

en comparación con la sal de imidazolio precursora, así como la desaparición de dicha señal en el DEPT al convertirse en un carbono cuaternario, lo que corrobora la coordinación del NHC.

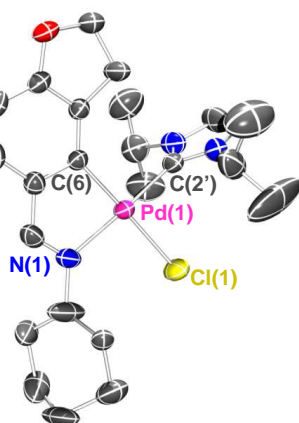
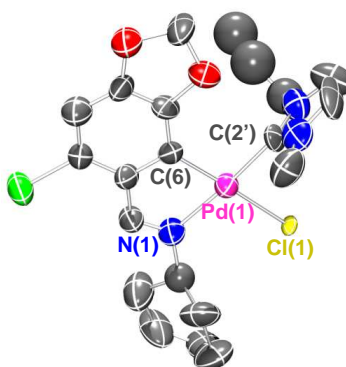


Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **8a**

Mediante evaporación lenta de disoluciones de los compuestos **6a**, **6b** y **9a** en diclorometano/*n*-hexano se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.



Estructura cristalina del compuesto **6a**

Estructura cristalina del compuesto **6b**Estructura cristalina del compuesto **9a**

El cristal del compuesto **6a** contiene dos moléculas de complejo por unidad asimétrica, mientras que en los de **6b** y **9a** solo hay una molécula por unidad.

En todos los complejos el átomo de paladio se encuentra coordinado, en un entorno planocadrado ligeramente distorsionado, al átomo de carbono metalado del anillo fenílico, al átomo de nitrógeno del grupo imino del ligando base de Schiff, al ligando cloro terminal y al átomo de carbono carbénico. Los ángulos entre los átomos adyacentes de la esfera de coordinación del paladio

son cercanos a su valor esperado de 90° , siendo el que más se aleja el C-Pd-N de la base de Schiff (comprendido en el intervalo $79.0(5)$ - $81.65(11)^\circ$) como consecuencia la formación del anillo quelato. La suma de todos los ángulos alrededor del paladio es de 360° aproximadamente.

La geometría entorno al átomo de paladio es plana ya que la desviación media de los átomos del entorno de coordinación [Pd, C_{orto-metalado}, N_{imina}, C_{carbénico} y Cl (plano 1)] es muy pequeña [de 0.011 a 0.047 Å] y este plano es coplanar con el anillo del metalociclo [desviación media de 0.0042 - 0.016 Å (plano 2)] y el grupo arilo [desviación media de 0.004 - 0.013 Å (plano 3)], siendo los ángulos entre planos de: 0.9 - 3.8° , plano 1:2; 1.2 - 7.6° , plano 1:3; 0.7 - 3.9° , plano 2:3.

El anillo del carbeno también es plano (plano 4), ya que la desviación media del plano de mínimos cuadrados está comprendida entre 0.007 - 0.013 Å.

Se puede observar como en estas moléculas el carbeno está muy próximo al ligando base de Schiff, por lo que el impedimento estérico juega un papel importante. Para minimizar esta repulsión, el carbeno se sitúa en un plano aproximadamente ortogonal al plano de coordinación del paladio (los ángulos entre los planos 1:4 son del rango de 75.5 - 86.6°). Esta discrepancia entre los ángulos diedros se ha observado en más ocasiones en complejos de carbeno derivados de compuestos *orto*-metalados⁶¹⁻⁶³.

El ángulo de enlace N-C-N de estos carbenos, de $104.7(8)$, $105.0(12)$ y $105.4(3)^\circ$, para **6a**, **9a** y **6b**, respectivamente, es característico de un carbeno singlete ($\sim 104^\circ$ para imidazol-2-ilidenos)⁶³. Las distancias de enlace N-C_{carbénico} (entre $1.304(15)$ y $1.355(5)$ Å) son concordantes con el carácter de doble enlace debido a la donación de carga que hacen los nitrógenos sobre el carbono carbénico^{64,65}.

Las distancias de enlace Pd-N, $2.058(12)$ - $2.098(3)$, Pd-C_{orto-metalado}, $1.971(12)$ - $2.007(3)$ y Pd-Cl, $2.3965(11)$ - $2.457(2)$ Å se encuentran dentro de los rangos esperados para este tipo de compuestos⁶¹⁻⁶³, al igual que la longitud de

⁶¹ Y. Kong, L. Wen, H. Song, S. Xu, M. Yang, B. Liu, B. Wang, *Organometallics*, **2011**, 30, 153.

⁶² B. Xiao, T.-J. Gong, Z.-J. Liu, J.-H. Liu, D.-F. Luo, J. Xu, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9250.

⁶³ A. B. Kantchev, J. Y. Ying, *Organometallics*, **2009**, 28, 289.

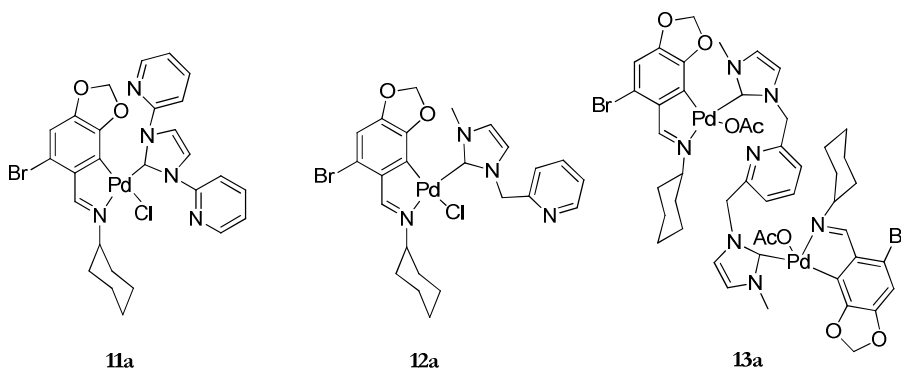
⁶⁴ M. E. Günay, N. Özdemir, M. Ulusoy, M. Uçak, M. Dinçer, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2179.

⁶⁵ N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics*, **1997**, 16, 442.

enlace Pd-C_{carbeno}, 1.965(12)-1.981(9) Å que es la esperada para un enlace simple Pd-C⁶¹⁻⁶³.

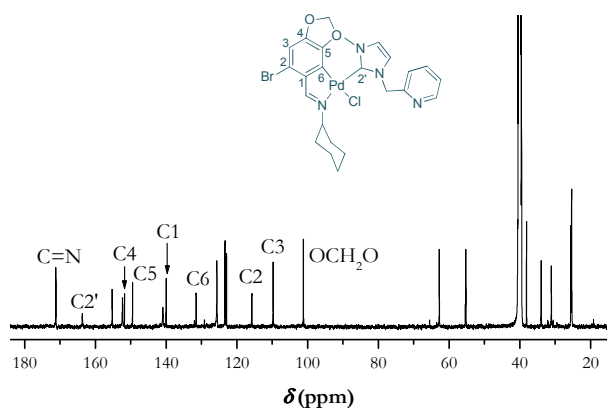
4.2.8.- Complejos con carbenos polidentados 11a, 12a y 13a.

La síntesis de los complejos **11a-13a** se lleva a cabo mediante una reacción de transmetalación entre un complejo de Ag, generado por tratamiento de las sales de imidazolio precursoras con Ag₂O en CH₂Cl₂, y el complejo dímero de paladio con puentes cloro, **2a**, en el caso de los compuestos **11a** y **12a**, y el dímero con puentes acetato, **1a**, en el caso del compuesto **13a**.

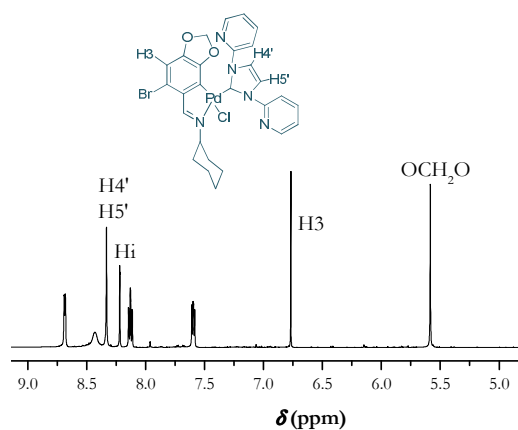
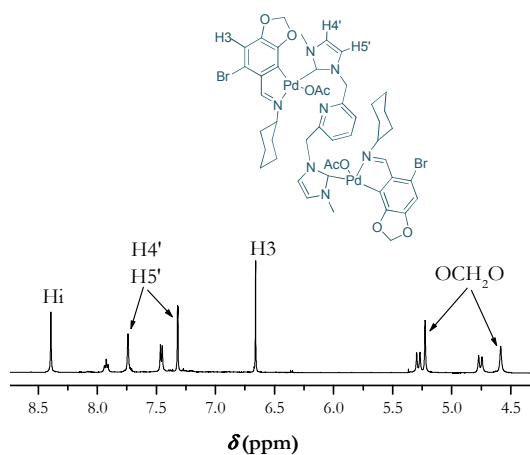


Las medidas de conductividad indican que se trata, en los tres casos, de no electrolitos, por lo que el ligando aniónico cloro o acetato, según el caso, debe estar coordinado al átomo de paladio.

Los espectros de IR y de RMN de ¹H y ¹³C nos muestran, sobre la base de los argumentos empleados anteriormente, que los ligandos base de Schiff se mantienen ciclometalados.

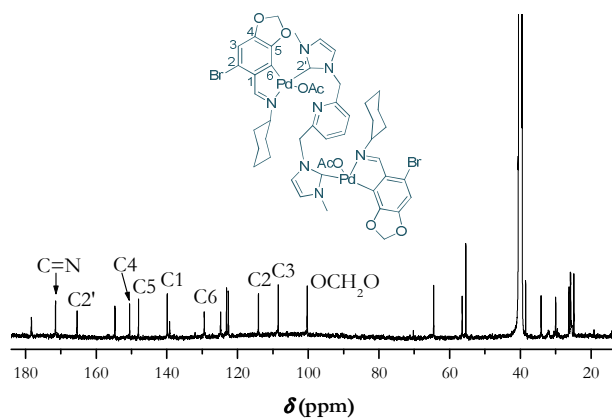
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **12a**

La coordinación del ligando carbeno al metal se ve corroborada por el valor del desplazamiento de la señal correspondiente al carbono carbénico, $\text{C}2'$, en el espectro de RMN de ^{13}C , que se encuentra entre 163.7 y 167.3 ppm, así como por la ausencia en el espectro de RMN de ^1H de la señal correspondiente al hidrógeno carbénico y el desplazamiento hacia campo alto de las señales correspondientes a los protones $\text{H}4'$ y $\text{H}5'$. A este respecto, resulta también concluyente el desplazamiento de las señales de los protones del grupo metilendioxo a campo alto, como consecuencia de la coordinación de dicho ligando carbeno, hecho que se observó también en los derivados **9a** y **10a**. En el espectro del compuesto **11a**, los protones de dicho grupo dan lugar a una única señal singlete a 5.58 ppm, mientras que en los de los compuestos **12a** y **13a** esta señal aparece desdoblada debido a la asimetría del ligando carbeno. Además, en estos dos compuestos los protones correspondientes al grupo $\text{N}-\text{CH}_2$ del carbeno dejan de ser equivalentes debido a la restricción de giro entorno a los enlaces $\text{Pd}-\text{C}_{\text{carbénico}}$ y $\text{N}-\text{CH}_2$, como consecuencia del impedimento estérico causado por la coordinación al átomo de paladio, dando lugar en el espectro a un sistema AB.

Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **11a**Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **13a**

En el caso particular del compuesto **13a** la estructura final corresponde a un complejo dímero donde el ligando carbeno actúa como puente entre dos unidades ciclotaladas. La ausencia de señales en el espectro de RMN de ^1H que puedan ser asignadas a los protones del carbono carbénico indican que ambos NHCs se han unido al átomo de paladio. Por otra parte, la naturaleza simétrica de este compuesto se pone de manifiesto debido a que no se observa desdoblamiento de ninguna de las señales del complejo, tanto en su espectro de RMN de ^1H como de RMN de ^{13}C . Dicha estructura dinuclear se ve confirmada por el espectro de masas, en el que aparece el cluster de picos

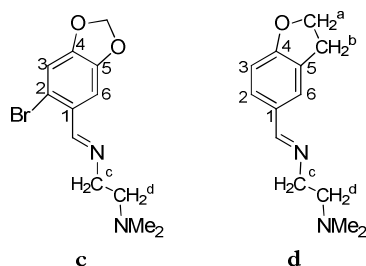
correspondiente al fragmento $[(L-H-OAc)Pd]_2\{(ImCH_2)_2Py\}^{+2}$ con el patrón isotópico esperado. Los espectros de masas de los compuestos **11a** y **12a** coinciden con los teóricos para las estructuras mononucleares tras la pérdida del ligando Cl^- terminal, $[(L-H)Pd(NHC)]^+$.



Espectro de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ en $DMSO-d_6$ del complejo **13a**

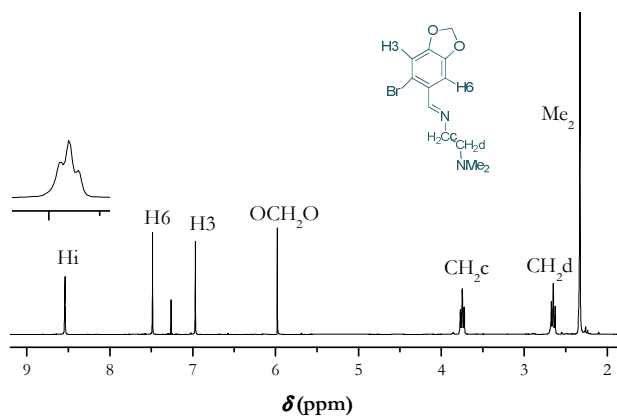
4.3.- LIGANDOS **c** Y **d**, Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.4.3.1.- Ligandos **c** y **d**.

Los ligandos **c** y **d** se obtienen por condensación de la cantidad adecuada de *N,N*-dimetiletilendiamina y el aldehído correspondiente, en cloroformo.



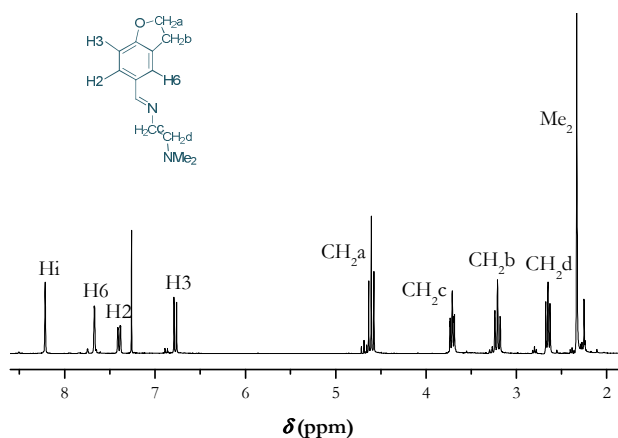
En los espectros de IR, es significativa la presencia de una banda fuerte *ca.* 1640 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$.

En el espectro de RMN de ^1H del ligando **c** el protón imínico aparece como un triplete debido al acoplamiento con los protones CH_2^c de la cadena alifática [$^4J(\text{H}_i\text{H}^c) = 1.3 \text{ Hz}$]. Los protones H6 y H3 aparecen como singletes a campo bajo (7.47 y 6.95 ppm, respectivamente), encontrándose H6 más desapantallado por efecto del doble enlace $\text{C}=\text{N}$. A campo alto se observan las señales correspondientes a la cadena alifática: una señal doble triplete a 3.72 ppm y una señal triplete a 2.62 ppm, [$^3J(\text{H}^c\text{H}^d) = 7.3 \text{ Hz}$], asignadas a los protones CH_2^c y CH_2^d respectivamente, y una señal singlete a 2.29 ppm, correspondiente a los protones de los grupos metilo NMe_2 .



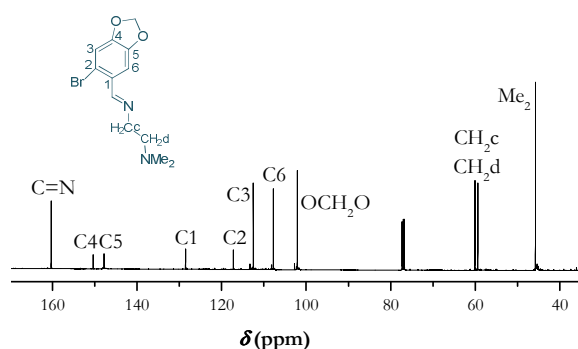
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del ligando **c**

En el espectro de RMN de ^1H del ligando **d** los protones del anillo aromático resuenan a campo bajo; a 6.60 ppm y 7.24 ppm se asignan las señales de H3 y H2, respectivamente, como un doblete y un doble doblete [$^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H}_2\text{H}_6) = 1.1$ Hz], y a 7.05 ppm la de H6 como un singlete. Las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas y del grupo NMe_2 se observan a campo alto. La señal de los protones del grupo CH_2^c aparece como un doblete de tripletes [$^3J(\text{H}^c\text{H}^d) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H}_i\text{H}^c) = 1.1$ Hz], debido al acoplamiento con los protones CH_2^d y con el protón imínico, a pesar de que éste último se observa como un singlete a 8.03 ppm y no muestra acoplamiento con los protones CH_2^c de la cadena alifática.



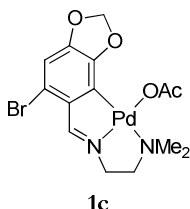
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del ligando **d**

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de estos ligandos libres la señal correspondiente al átomo de carbono $\text{C}=\text{N}$ aparece a campo bajo *ca.* 161 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos del anillo fenílico se encuentran entre 162.37 y 102.08 ppm y a campo alto aparecen las señales correspondientes a la cadena alifática (60.21 y 59.42 ppm) y la correspondiente a los grupos metilo (*ca.* 45 ppm). El carbono del grupo metilendioxo en el caso del ligando **c** aparece a 101.08 ppm mientras que los correspondientes al grupo OCH_2CH_2 para el compuesto **d** se encuentran a 71.75 y 29.19 ppm.

Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del ligando **c**

4.3.2.- Complejo mononuclear con ligando acetato terminal **1c**.

La reacción del ligando **c** con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro conduce a la obtención del complejo ciclometalado **1c**.

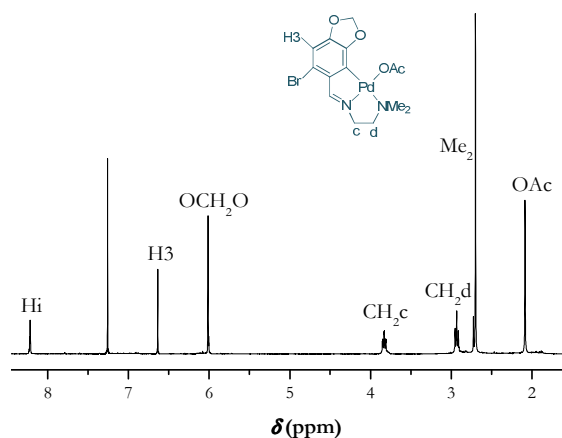


En el espectro de masas FAB es posible observar, además del pico correspondiente al ión molecular, $[(L-H)\text{Pd}(\text{OAc})]^+$, el del fragmento que resulta de la pérdida del ligando acetato $[(L-H)\text{Pd}]^+$.

La coordinación del nitrógeno imínico al metal queda demostrada por la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ en el espectro IR que aparece a 1592 cm^{-1} . En dicho espectro también se observan las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ a 1567 y 1331 cm^{-1} , respectivamente, y cuya diferencia de *ca.* 235 cm^{-1} indica que el ligando acetato está actuando como monodentado.

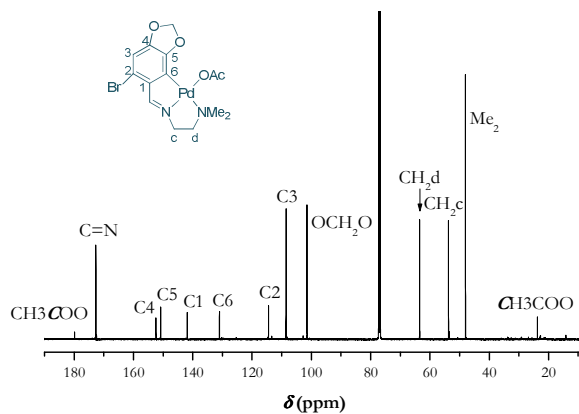
El espectro de RMN de ^1H aporta datos que indican la formación del anillo ciclometalado. La señal del protón imínico aparece desplazada a campo alto con respecto al ligando de partida, y la señal del protón H6, donde tiene lugar la metalación, desaparece. Los protones del grupo NMe_2 aparecen a 2.72 ppm , observándose a campo apreciablemente más bajo que en el ligando libre

(2.29 ppm), hecho que sugiere la coordinación del átomo de nitrógeno al paladio. La señal de resonancia del ligando acetato aparece como un singlete a 2.06 ppm.



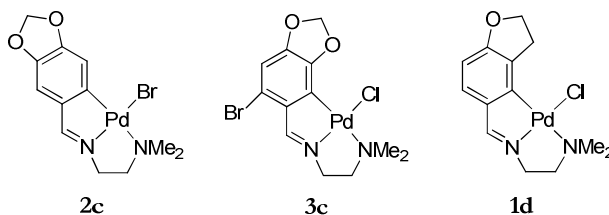
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **1c**

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, los desplazamientos a campo bajo de las señales correspondientes a los carbonos $\text{C}=\text{N}$, C1 y C6, con respecto a sus posiciones en el espectro del ligando libre, demuestran la formación del anillo ciclometalado. Las señales del grupo NMe_2 , al igual que en el espectro de RMN de ^1H , se ven desplazadas hacia campo bajo debido a la coordinación del nitrógeno al metal. Y por otro lado, la diferencia de desplazamiento entre los carbonos de los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ de 12.10 ppm es también indicativa de la formación del segundo anillo quelato. Las señales de resonancia de los carbonos de los ligandos acetato aparecen a 178.38 ppm, CH_3COO , y 23 ppm, CH_3COO .

Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **1c**

4.3.3.- Complejos mononucleares con ligandos halógeno terminal **2c**, **3c** y **1d**.

El compuesto **2c** se obtiene por reacción de adición oxidante del ligando **c** con $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ en tolueno anhidro a 80°C . La reacción de metátesis del complejo **1c** con cloruro sódico en acetona/agua a temperatura ambiente da lugar al complejo **3c**, en el que se ha producido la sustitución del ligando acetato por un ligando cloro. El compuesto **1d** se prepara por reacción del ligando **d** con $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ en etanol/agua a temperatura ambiente.



En los espectros de masas FAB de los compuestos **2c** y **1d** se puede identificar la señal correspondiente al ión molecular $\{[(\text{L-H})\text{PdX}]\}^+$ ($\text{X} = \text{Br}$ y Cl para **2c** y **1d**, respectivamente), correspondiendo dicho pico en el caso de **2c** a la especie protonada. En el espectro del complejo **3c** se observa solamente, centrado a m/z 325, el patrón de señales correspondiente a un fragmento que resulta de la pérdida de los átomos de Br y de Cl .

Los espectros de IR de los complejos indican que se mantiene el enlace Pd-N a través del par electrónico del átomo de nitrógeno, ya que las bandas de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, que se observan *ca.* 1615 cm^{-1} , están desplazadas entre 17 y

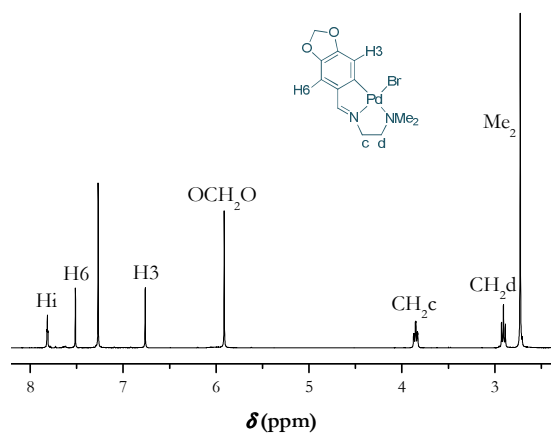
32 cm^{-1} hacia números de onda más bajos, en comparación con su posición en los espectros de los ligandos libres.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **2c** confirma la metalación del carbono C2 por adición oxidante al enlace C-Br, ya que en la zona aromática se observan dos señales singlete a 7.51 y 6.76 ppm, asignables a los protones H6 y H3 respectivamente.

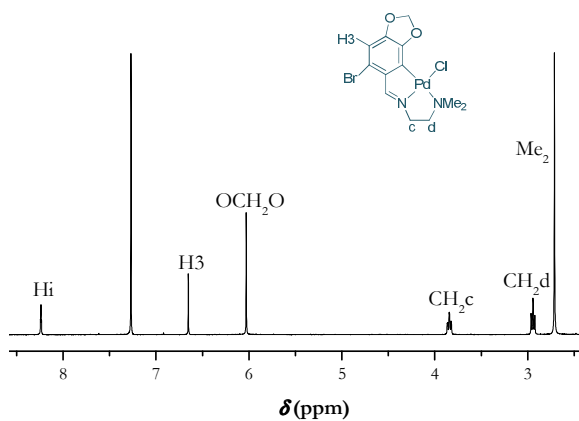
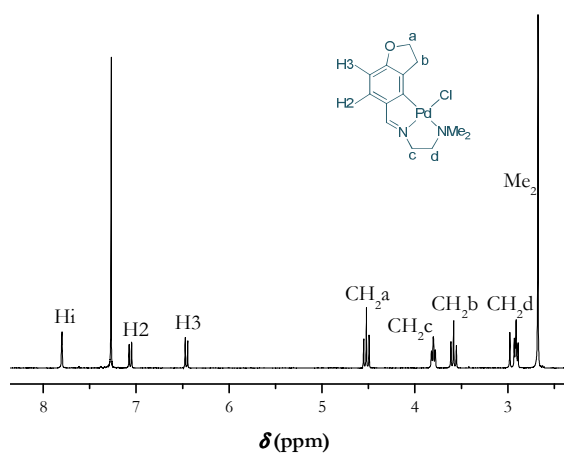
El espectro de RMN de ^1H del compuesto **3c** es similar al del complejo de partida **1c**, con la salvedad de que no se observa la señal correspondiente al ligando acetato, el cual ha sido sustituido por el ligando cloro.

En el caso del complejo **1d** se observan dos señales doblete a 7.06 y 6.46 ppm [$^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 8.0 \text{ Hz}$] para H2 y H3 respectivamente, demostrando que la metalación tiene lugar en el átomo de carbono C6.

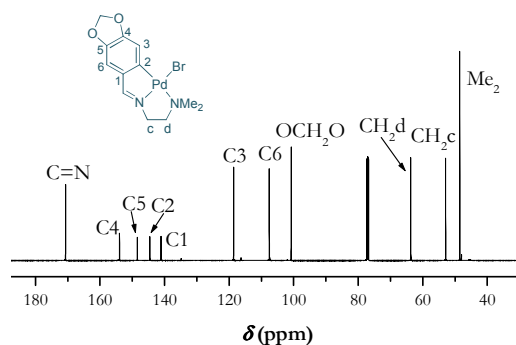
En los espectros de RMN de ^1H de los tres compuestos, la señal de los grupos metilos del NMe_2 aparece *ca.* 2.7 ppm, desplazada en torno a 0.45 ppm a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre, lo que indica que el nitrógeno está enlazado al paladio formando parte de un anillo quelato. Esta suposición se confirma por el desplazamiento que sufren las señales de los grupos metileno de la cadena alifática hacia campo bajo, al producirse la metalación.



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **2c**

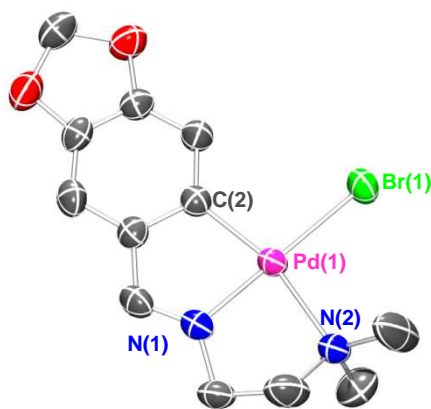
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **3c**Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **1d**

Los espectros de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos muestran las señales correspondientes a los carbonos $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}1$ y $\text{C}2$, desplazadas entre 11 y 33 ppm a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre, desplazamiento que es indicativo de la formación del anillo ciclometalado.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **2c**

La resolución por difracción de RX de la estructura cristalina del compuesto **2c** confirma la estructura propuesta a partir de los datos espectroscópicos. El monocristal adecuado para ello ha sido obtenido mediante difusión líquida de *n*-hexano en una disolución del compuesto en diclorometano.



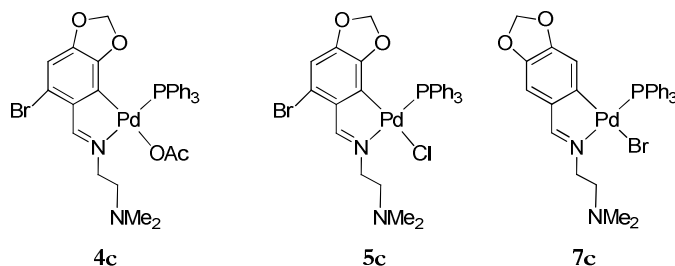
Estructura cristalina del compuesto **2c**

En la molécula el átomo de paladio se encuentra en un entorno de coordinación planocadrado ligeramente distorsionado, constituido por el átomo de carbono C2 del anillo fenílico, el nitrógeno imínico, el átomo de nitrógeno del grupo NMe_2 y un átomo de bromo, siendo las distancias de enlace: Pd-C, 1.993(4) Å; Pd-N(1), 1.975(3) Å; Pd-N(2), 2.177(3) Å; Pd(1)- Br(1), 2.4309(6) Å; todas ellas con un valor cercano a los encontrados en

compuestos similares^{16,66}. Los ángulos en el entorno del paladio suman 360°, si bien los N(1)-Pd(1)-C(1) de 81.31(16)° y N(1)-Pd(1)-N(2) de 82.10(14)°, son menores que el valor ideal de 90° como consecuencia de las restricciones geométricas impuestas por el ligando, que forma dos anillos fusionados sobre el centro metálico.

4.3.4.- Complejos mononucleares neutros con trifenilfosfina 4c, 5c y 7c.

La reacción de **1c**, **2c** y **3c** con trifenilfosfina conduce a la obtención de los compuestos **4c**, **7c** y **5c**, respectivamente. Lamentablemente, los compuestos **4c** y **7c** son inestables, por lo que solamente se han podido caracterizar en disolución por espectroscopia de RMN de ¹H y de ³¹P-¹H al momento de ser preparados (incluso los datos de RMN para el compuesto **7c** han sido tomados a baja temperatura, -50°C).



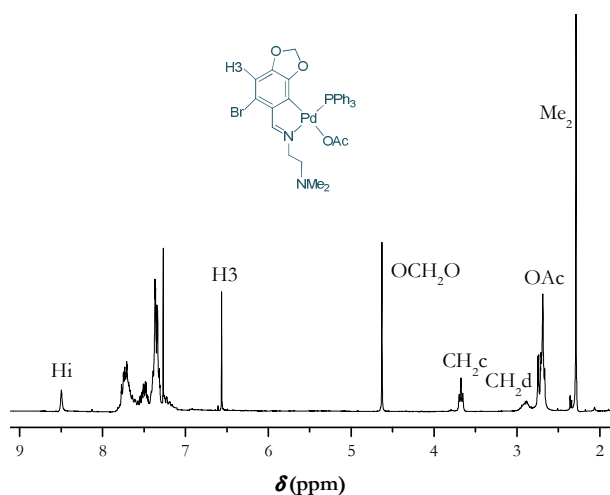
El espectro de masas del compuesto **5c** muestra, con una intensidad alta, la señal correspondiente al catión del complejo $[(L-H)PdPPh_3\{H\}]^+$ con el patrón isotópico esperado.

En los espectros de RMN de ³¹P-¹H aparece, en los tres casos, una señal singlete entre 29.5 y 39.6 ppm cuya posición demuestra tanto la coordinación de la fosfina como su disposición *trans* al átomo de nitrógeno.

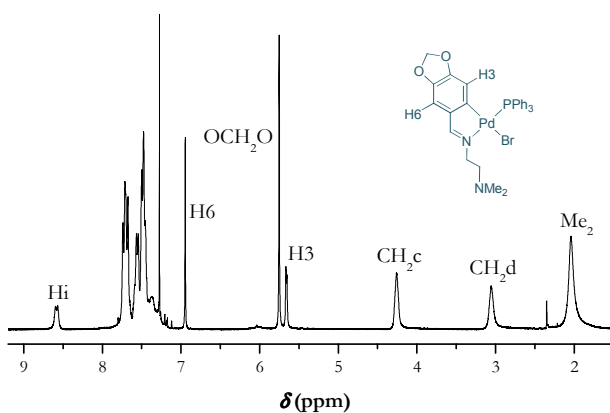
Los espectros de RMN de ¹H ayudan a confirmar, por un lado, que la coordinación de la fosfina al paladio ha tenido lugar y, por otro, que se ha roto el enlace entre el paladio y el grupo -NMe₂. En cuanto a lo primero, la unión de la fosfina al paladio provoca el apantallamiento de los grupos metilendioxo de los complejos **4c** y **5c**, lo cual se traduce en un desplazamiento a campo alto,

⁶⁶ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 566, 93.

ca. 1.4 ppm, de las señales de dicho grupo. En el compuesto **7c**, es el protón H3 es el que se ve apantallado por los anillos fenílicos de la fosfina, desplazándose 1.1 ppm hacia campo alto. Además, tanto la señal de este protón, como la del protón imínico, aparecen como dobletes debido al acoplamiento con el átomo de fósforo, $[^4J(\text{PH}_3) = 3.7 \text{ Hz}]$ $[^4J(\text{PH}_i) = 3.7 \text{ Hz}]$. La ruptura del enlace entre el paladio y el grupo NMe₂, se ve corroborada por el hecho de que la señal correspondiente a los protones de dicho grupo esté desplazada hacia campo alto, entre 0.5 y 1.1 ppm, con respecto a su ciclotalado precursor^{16,67}.



Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo **4c**



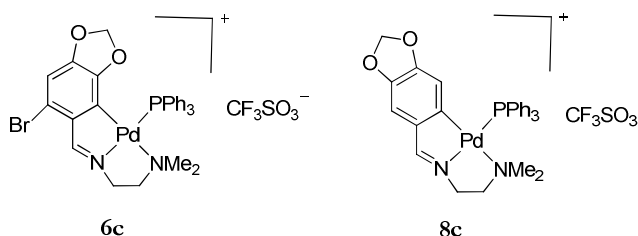
Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ a -50°C del complejo **7c**

⁶⁷ B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juíz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.

En el espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5c** también se observa el desplazamiento de la señal del grupo NMe_2 hacia campo alto como consecuencia de la ruptura del enlace Pd-NMe_2 cuando entra la fosfina en la esfera de coordinación del metal: de igual modo, la señal del grupo CH_2^{d} se desplaza a campo alto con respecto al espectro del ciclometalado precursor.

4.3.5.- Complejos mononucleares iónicos con trifenilfosfina **6c** y **8c**.

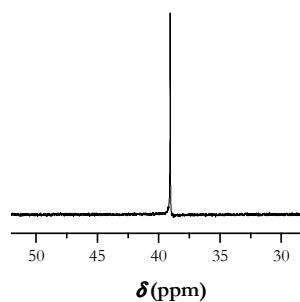
El tratamiento de **3c** y **2c** con trifluorometasulfonato de plata en acetona provoca la extracción del átomo de halógeno (que precipita como cloruro de plata en el primer caso, y bromuro de plata en el segundo) y genera una vacante en la esfera de coordinación del metal, que es ocupada por la trifenilfosfina que se añade a la disolución en relación molar 1:1 para dar los compuestos **6c** y **8c** que, tal y como se deduce de las medidas de conductividad en acetonitrilo, se comportan como electrolitos 1:1.



Los espectros de masas corroboran estas estructuras, registrándose en ambos casos la señal correspondiente al patrón isotópico esperado para el fragmento $[(\text{L-H})\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$ centradas a m/z 665.0 y 587.1 para **6c** y **8c**, respectivamente (**6c** se encuentra protonado).

En los espectros de IR la banda de tensión del grupo $\nu(\text{C}=\text{N})$ se encuentra desplazada 50 cm^{-1} con respecto al ligando **c**, hecho que indica la coordinación del metal al nitrógeno. También se distingue a 1264 cm^{-1} la banda correspondiente al triflato que se encuentra actuando como contraión.

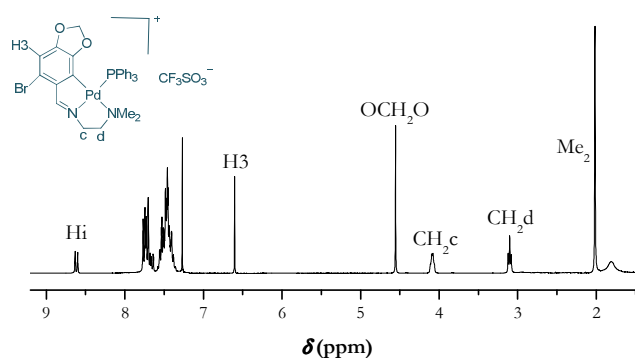
Los espectros de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ muestran para los dos complejos una señal singlete a 33.1 (**6c**) y 39.0 ppm (**8c**), dato que concuerda con la coordinación del átomo de fósforo al paladio.



Espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **8c**

Esta coordinación, así como su disposición Pd-*trans*- $\text{N}_{\text{imínico}}$ se ve corroborada en el espectro de RMN de ^1H por dos hechos; por un lado se observa el acoplamiento de las señales del protón imínico, y en el caso particular del compuesto **8c** también se observa el acoplamiento de H3, con el fósforo de la fosfina, [$^4J(\text{PH}_i) = 9.7 \text{ Hz}$; $^4J(\text{PH}_3) = 4.5 \text{ Hz}$]; y por otro lado, se aprecia un desplazamiento de las señales del grupo metidendioxo (**6c**) y H3 (**8c**) a campo alto, *ca.* 1.4 ppm, debido al efecto apantallante de los anillos fenílicos unidos al fósforo.

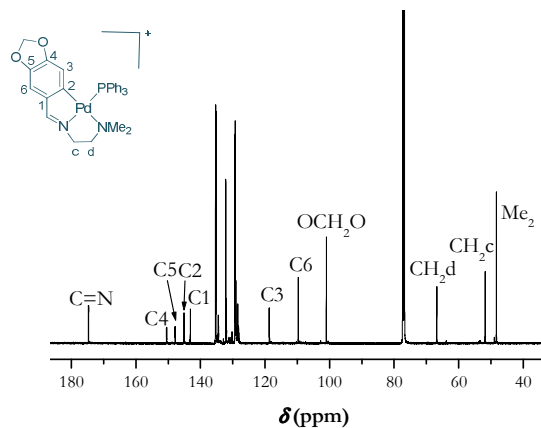
En dichos espectros se puede observar también que la señal de los grupos metilo de la cadena carbonada aparece a campo alto, con un desplazamiento similar al que presentan en los compuestos de partida, lo que indica que se mantiene la coordinación del átomo de nitrógeno imínico al paladio.



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **6c**

Los espectros de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ muestran a través de los desplazamientos químicos de sus señales que se mantiene la coordinación del

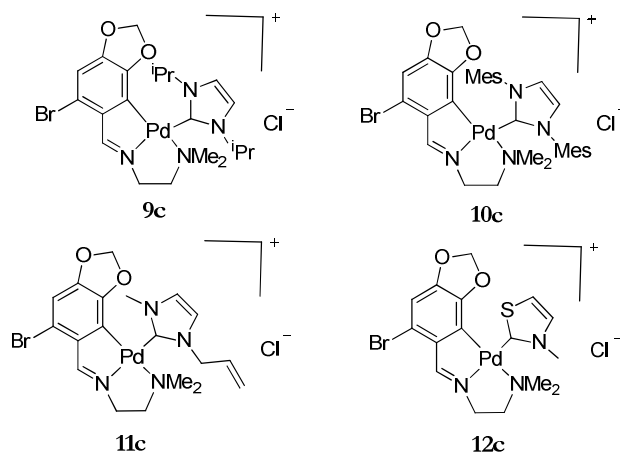
nitrógeno al paladio. Además, se observa el desdoblamiento de algunas señales, como la del carbono imínico [$^3J(\text{PC}_i) = 3.50$ (**6c**), 3.31 (**8c**) Hz] y en el caso de **8c** las de los carbonos C3, C4 y C5 [$^3J(\text{PC}_3) = 10.7$ Hz; $^4J(\text{PC}_4) = 7.5$ Hz, $^5J(\text{PC}_5) = 5.5$ Hz] debido a los acoplamientos que sufren los núcleos de ^{13}C con el núcleo de ^{31}P .



Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **8c**

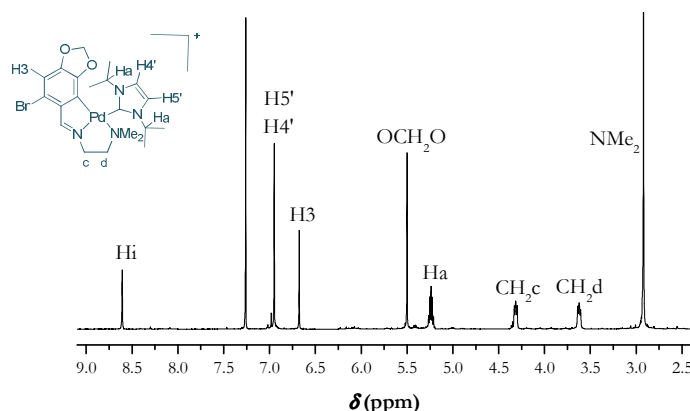
4.3.6.- Complejos con carbenos monodentados **9c**, **10c**, **11c** y **12c**.

La reacción de los complejos **1c** y **3c** con ligandos carbeno, generados *in situ* a partir de la sal de imidazolio correspondiente y empleando $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ como base, en relación molar 1:1 en THF, conduce a la obtención de los compuestos **9c-12c**, para los que, basándonos en los datos espectroscópicos que discutimos a continuación, proponemos la siguiente estructura:



Los espectros de masas presentan señales que coinciden en su relación masa/carga y en su patrón isotópico con las esperadas para el ión molecular, $[(L-H)Pd(NHC)]^+$, correspondiente al catión del complejo resultante de la pérdida del contraión Cl^- .

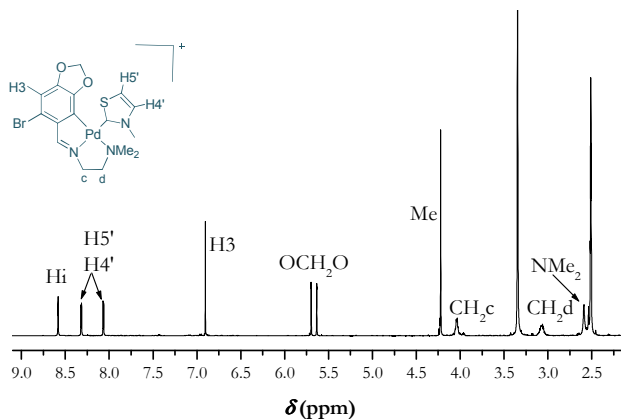
En los espectros de IR, la banda de intensidad media entre 1582 y 1609 cm^{-1} se asigna a $\nu(C=N)$, corroborando la coordinación $-C=N:\rightarrow Pd$.



Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ del complejo **9c**

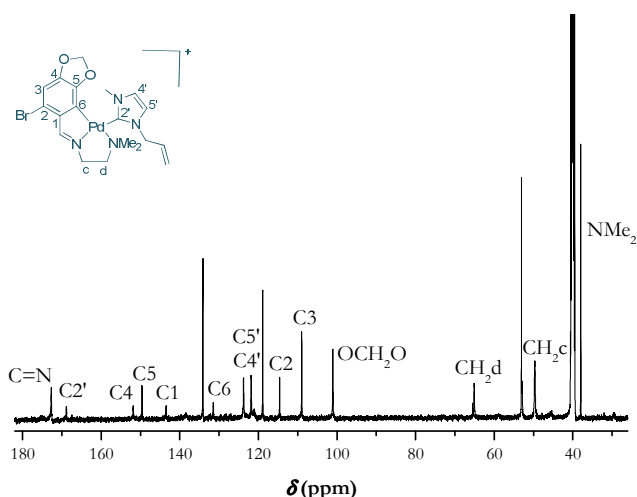
La desaparición de la señal de resonancia del protón carbénico $H2'$ es indicativa de la desprotonación de la sal de imidazolium y la subsiguiente coordinación del carbeno. Esta coordinación también se pone de manifiesto por el ligero desplazamiento hacia campo alto (*ca.* 0.3 ppm) que sufren las señales de los protones correspondientes al grupo metilendioxo, *vide supra*, pero

sobre todo, porque en el caso de los complejos **11c** y **12c**, en los cuales el ligando carbeno no es simétrico, estos protones dejan de tener el mismo entorno químico desdoblándose en dos señales singlete. La resonancia asignada a los protones del grupo NMe₂ aparece entre 2.57 y 2.94 ppm, este valor es más parecido al de los complejos precursores **1c** y **3c** (*ca.* 2.7 ppm) que al del ligando **c** (2.29 ppm) en el cual ese grupo no está coordinado lo que confirma la coordinación del nitrógeno de la amina al paladio¹⁶.

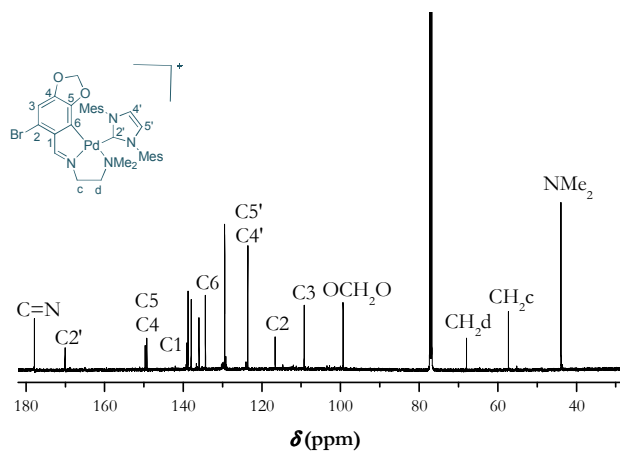


Espectro de RMN de ¹H en DMSO-*d*₆ del complejo **12c**

El espectro de RMN de ¹³C-¹H} corrobora todos los datos anteriores; por una parte, está en concordancia con la continuidad del anillo ciclotalado ya que muestra un desplazamiento hacia campo bajo del carbono metalado C6 de *ca.* 25 ppm y del carbono C=N de entre 12 y 17 ppm, y además, se observa el desplazamiento de la señal del C2' del ligando carbeno entre 31 y 39 ppm hacia campo bajo, confirmando la coordinación de este al metal. Por otro lado, queda demostrada la presencia del segundo anillo quelato por la separación de las señales de los grupos metileno -CH₂CH₂- (*ca.* 10 ppm) en comparación con el ligando no coordinado (0.6 ppm)¹⁶.



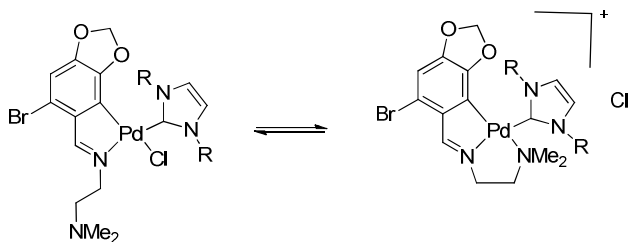
Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo 11c



Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo 10c

A pesar de que los datos espectroscópicos indican la permanencia del enlace Pd-NMe₂, lo que implica una formulación iónica para el complejo, el valor de la conductividad molar específica de estos complejos en acetonitrilo muestra valores en el rango de 31.7-92.7 S cm² mol⁻¹, lo que es intermedio entre lo esperado para complejos neutros y para electrolitos 1:1. Dicho valor de conductividad podría ser explicado si en disolución existiera una mezcla de dos especies en intercambio rápido para la escala de tiempos del RMN. Una de ellas, el electrolito, correspondería a la formulación propuesta inicialmente y la otra, el no electrolito, a una molécula en la cual el enlace Pd-NMe₂ se ha roto a

expensas del cloro que está entrando y saliendo de la esfera de coordinación del metal.



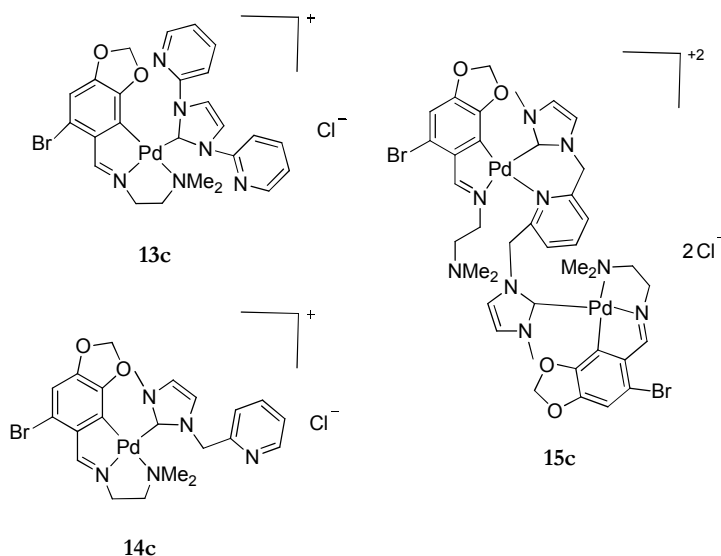
Para aclarar este punto se hicieron espectros a baja temperatura de los compuestos **9c** y **10c**. Los espectros recogidos a 233 K muestran ensanchamientos en las señales de resonancia de los protones $-CH_2CH_2-$ pero no evidencian la presencia de dos especies individuales. Aunque dicho ensanchamiento podría indicar que el equilibrio se está haciendo más lento al acercarse a la temperatura de coalescencia, también podría deberse al aumento de viscosidad del disolvente. Por consiguiente, y a falta de una evidencia clara de la existencia del mencionado equilibrio, se asignó a los complejos la formulación iónica inicial. Este comportamiento contrasta con la reactividad mostrada para los compuestos **1c**, **2c** y **3c** con fosfinas terciarias, ya que para evitar la rotura del enlace Pd-NMe₂ a causa de la coordinación de la fosfina al paladio es necesario extraer primero el ligando Cl⁻ de la esfera de coordinación del Pd(II) con una sal de Ag(I) y a continuación llevar a cabo la reacción con la fosfina^{68,69}.

⁶⁸ A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85.

⁶⁹ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 171.

4.3.7.- Complejos con carbenos polidentados 13c, 14c y 15c.

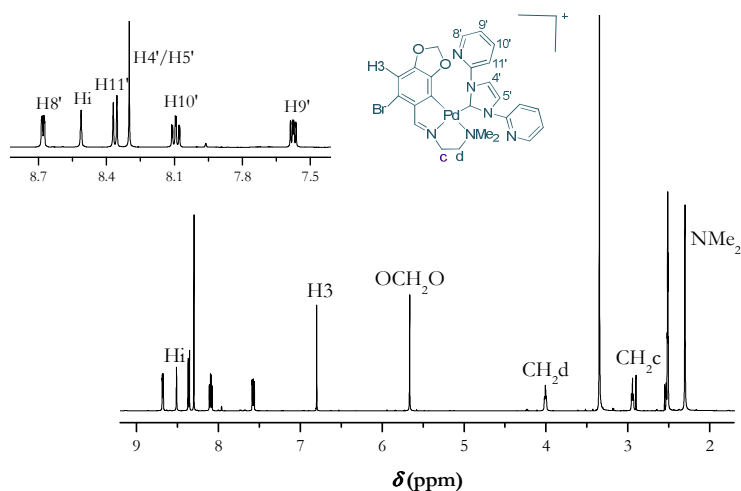
A diferencia de los complejos con ligandos carbeno monodentados los compuestos **13c-15c** se sintetizan mediante una reacción de transmetalación a partir del complejo ciclometalado **1c** y empleando un complejo de Ag-NHC como intermedio, preparado a su vez por reacción del precursor carbénico con Ag₂O.



Los espectros de masas de los complejos **13c** y **14c** muestran la presencia del pico correspondiente al catión del complejo tras la pérdida del contraión cloruro [(L-H)Pd(NHC)]⁺ y el espectro de **15c**, muestra el pico del fragmento [(L-H)Pd]₂{(ImCH₂)₂Py}²⁺ a una relación masa/carga que es la mitad del peso molecular del compuesto. En los tres casos las señales muestran los patrones isotópicos esperados.

La espectroscopía de IR confirma la presencia de los grupos imino coordinados al metal a través del par electrónico de los átomos de nitrógeno, debido a la presencia de la banda asignada a la vibración de tensión ν(C=N) entre 1569 y 1596 cm⁻¹. Por otro lado, los espectros de RMN de ¹H son indicativos de que se mantiene el anillo ciclometalado debido a la ausencia de la señal correspondiente a H6 y los espectros de RMN de ¹³C-{¹H} también corroboran esta observación, ya que las señales de los carbonos C=N y C6 presentan un importante desplazamiento a campo bajo con respecto a su

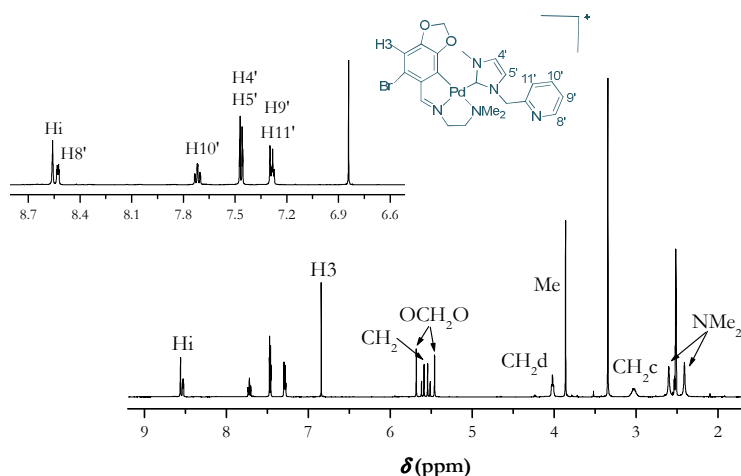
posición en el espectro del ligando libre **c**, ($C=N$, Δ *ca.* 13 ppm; C6, Δ *ca.* 24 ppm).



Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo **13c**

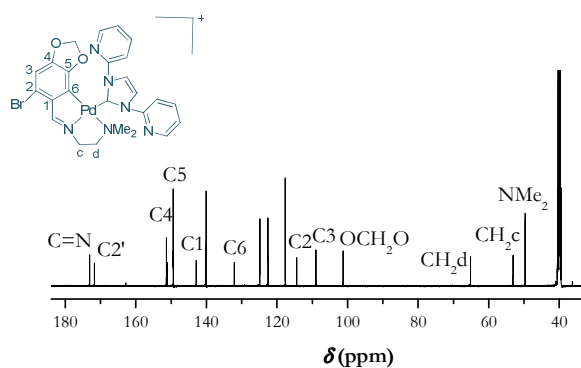
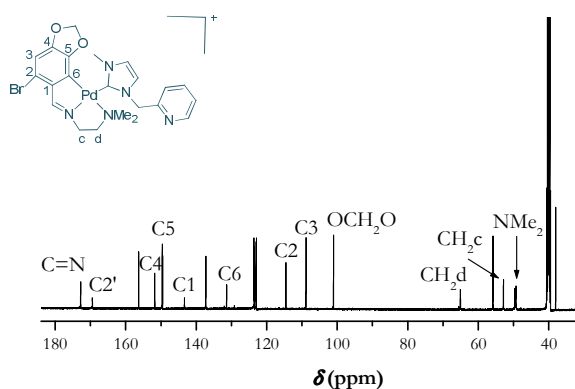
Se puede confirmar la coordinación del ligando carbeno al centro metálico por la posición de la señal correspondiente al carbono carbénico, *ca.* 169 ppm, en el espectro de RMN de ^{13}C .

Para el caso de los compuestos **13c** y **14c** (el compuesto **15c** se discutirá por separado) esta coordinación se ve corroborada por los desplazamientos hacia campo alto, en los espectros de RMN de ^1H , de las señales de resonancia correspondientes al grupo metilendioxo con respecto al complejo precursor, al igual que ocurría con los complejos con carbenos monodentados *vide supra*. En el compuesto **13c**, donde el carbeno es simétrico, la resonancia de estos protones aparece como una única señal singlete a 5.66 ppm. Sin embargo y dado que el carbeno coordinado al compuesto **14c** es asimétrico, los dos protones del grupo metilendioxo pasan a ser diastereotópicos, dando lugar a dos señales singlete entorno a 5.6 ppm. Dicha coordinación también se ratifica con la desaparición en el espectro de la señal correspondiente al protón del carbono carbénico, así como por el desplazamiento de *ca.* 0.4 ppm de las señales de resonancia correspondientes a los protones H4' y H5'. La resonancia de los protones correspondientes al grupo CH₂ del ligando carbeno del compuesto **14c** da lugar a un sistema AB en el espectro como consecuencia del giro restringido por la coordinación al átomo metálico.

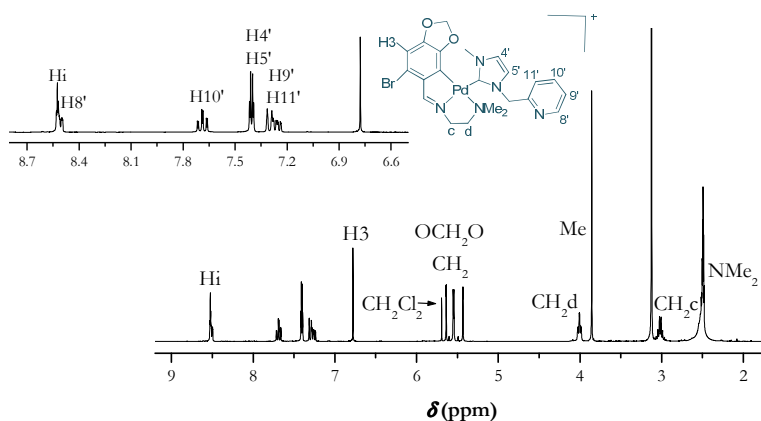


Espectro de RMN de ¹H en DMSO-*d*₆ del complejo **14c**

Para los compuestos **13c** y **14c**, el desplazamiento de 0.12-0.22 ppm de la señal del grupo NMe₂ con respecto a su posición en el ligando libre es indicativo de la coordinación del nitrógeno al metal, hecho que también se confirma con la aparición de dos señales singlete para la resonancia de los protones del grupo NMe₂ del compuesto **14c** debido a la formación de un segundo anillo quelato que limita la libertad de giro entorno al enlace H₂C-NMe₂ y a la naturaleza asimétrica del carbeno. Esto no se repite en el compuesto **13c**, en el cual los grupos del NMe₂ dan lugar a una única señal singlete debido a la simetría del ligando carbeno. En el espectro de RMN de ¹³C-¹H de estos compuestos la señal correspondiente al grupo NMe₂ aparece también desplazada *ca.* 4 ppm a alta frecuencia confirmando la coordinación del grupo al metal. Para el caso del compuesto **14c**, como era de esperar, esta señal aparece desdoblada al igual que ocurre en el espectro de ¹H. En ambos casos la diferencia de desplazamiento entre los carbonos de los grupos -CH₂CH₂- es de *ca.* 12 ppm, lo que es indicativo, una vez más, de la formación del anillo quelato.

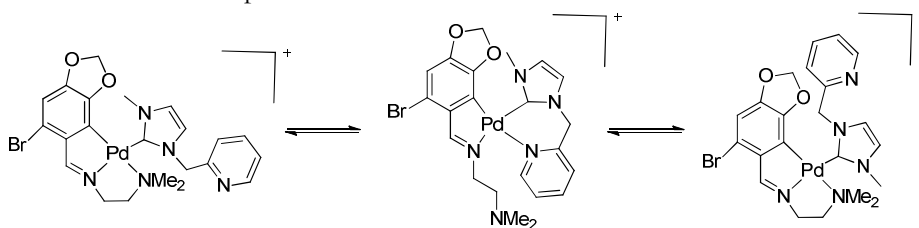
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **13c**Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **14c**

Para estos compuestos, las medidas de conductividad molar corroboran la coordinación del grupo amina, ya que revelan que se trata de electrolitos 1:1, quedando así confirmado que el ligando Cl^- dejó de formar parte de la esfera de coordinación del Pd(II) .



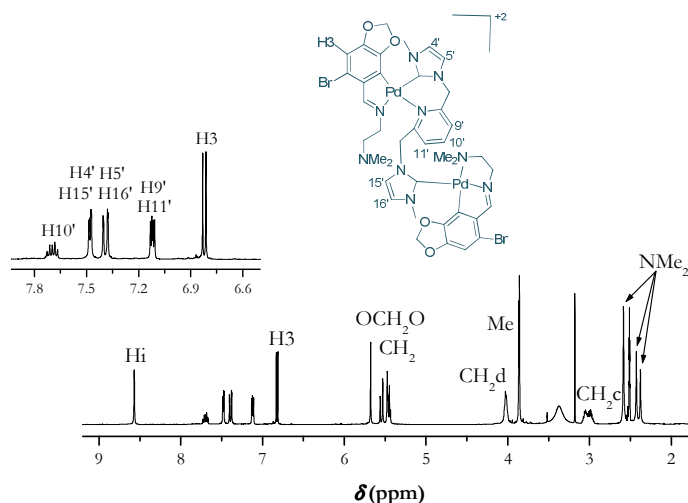
Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo **14c** a 333K

Los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos también se llevaron a cabo a 333 K. En el caso del compuesto **13c** no se observa ningún cambio, mientras que para el compuesto **14c** las señales de los dos metilos del grupo NMe_2 aparecen ahora como un único singlete, esto podría explicarse suponiendo un equilibrio en disolución, como el que se muestra a continuación, lento a temperatura ambiente para la escala de tiempos de RMN, pero que se vuelve rápido a 333 K, promediando el entorno químico que experimentan los protones del grupo NMe_2 . Esto hace que las señales del grupo CH_2 del ligando carbeno también se aproximen.



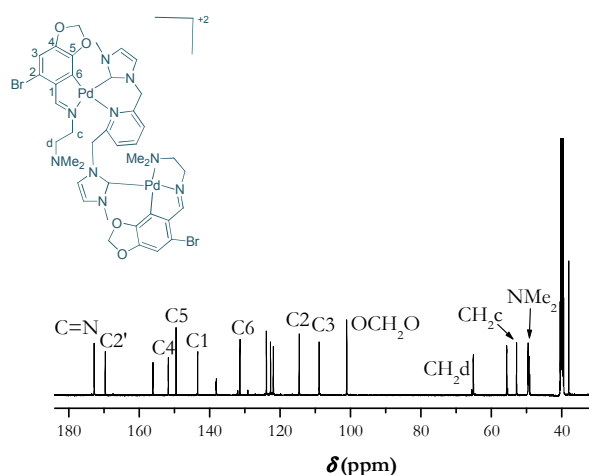
El compuesto **15c** se presenta como un dímero, donde el ligando carbeno está actuando como puente entre dos unidades ciclotaladas. Los datos de conductividad molar muestran que se trata de un electrolito 2:1.

Las señales de resonancia de los protones correspondientes al grupo metilendioxo aparecen desdobladas y desplazadas a campo bajo *ca.* 3.6 ppm como consecuencia de la coordinación del ligando carbeno al átomo de paladio.



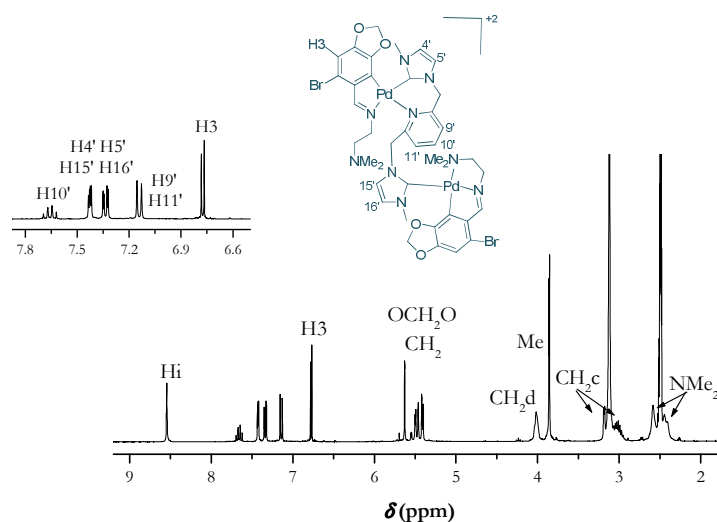
Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo **15c**

Este dímero no es centrosimétrico puesto que el entorno de coordinación de los dos átomos de paladio es diferente. En uno de ellos es el nitrógeno de la amina el que está ocupando una posición de coordinación dando lugar a un anillo quelato, mientras que en el otro átomo de Pd(II) , la cuarta posición de coordinación está ocupada por el nitrógeno de la piridina del ligando carbeno. Todo esto origina un desdoblamiento de las señales en el espectro de RMN de ^1H y de ^{13}C . En concreto, la resonancia correspondiente a los grupos NMe_2 da lugar a dos señales distintas, por un lado a una señal simplete (2.58 ppm) correspondiente al grupo que no está coordinado al metal, y por el otro, dos señales simpletes *ca.* 2.40 ppm que se corresponden con los protones del NMe_2 que está coordinado al paladio y donde los grupos metilo no pueden intercambiarse mediante un giro entorno al enlace $\text{H}_2\text{C-NMe}_2$. El espectro de RMN de ^{13}C también muestra tres señales distintas para estos carbonos.



Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo **15c**

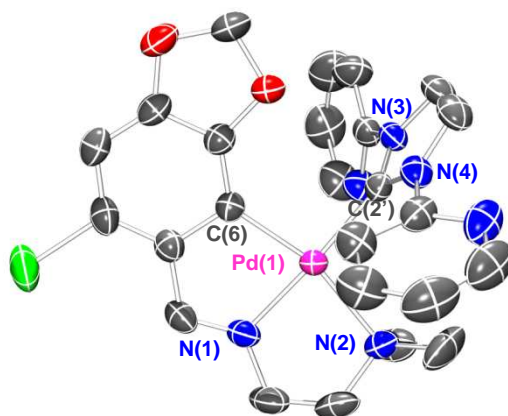
Se llevó a cabo un espectro de RMN de ^1H del compuesto **15c** a 333 K, pero al contrario que en el compuesto **14c**, *vide supra*, las señales de los dos grupos NMe_2 no llegan a converger debido a que tienen entornos químicos distintos. Lo que se observa en este espectro es una simplificación de las señales de la piridina, que también aparecían desdobladas debido a la naturaleza asimétrica del complejo.



Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo **15c** a 333K

No hay que olvidar que la existencia del enlace Pd-C_{carbénico} también queda demostrada por la desaparición en el espectro de RMN de ¹H de la señal correspondiente a H2' así como por el desplazamiento de *ca.* 0.3 ppm hacia campo alto de las señales de resonancia correspondientes a los protones H4' y H5'.

Se obtuvo un cristal adecuado para difracción por RX del compuesto **14c** por evaporación lenta de una disolución de cloroformo.



Estructura cristalina del catión del compuesto **13c**

El estudio muestra que el átomo de Pd(II) se encuentra unido, en una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada, al átomo de carbono C(6) del anillo fenílico, al nitrógeno imínico N(1), al átomo de nitrógeno del grupo amino N(2) y al carbono C(2') del ligando carbénico. La suma de los ángulos entre los átomos adyacentes en la esfera de coordinación del paladio es cercana al valor esperado de 360° siendo las distorsiones más notables las correspondientes al ángulo N(2)-Pd(1)-C(2') que tiene un valor de 102.00(11)° como consecuencia de la repulsión estérica ejercida por el carbénico, y la correspondiente al ángulo N(1)-Pd(1)-C(6) que es más pequeña de lo esperado, 81.13(11)°. Esta reducción del ángulo de “ciclometalación” ya se ha observado en otras ocasiones^{16,55}. La distancia de enlace Pd(1)-N(2) (2.158(3) Å) es mayor que la distancia Pd-N(1)(1.998(3) Å), muestra de la fuerte influencia *trans* del carbono metalado.

La geometría entorno al Pd(II) [Pd, C(6), N(1), N(2), C(2')] es plana (plano 1), siendo la desviación media de los átomos con respecto al plano de 0.08 Å, y esta es coplanar tanto con el anillo del metalociclo (plano 2,

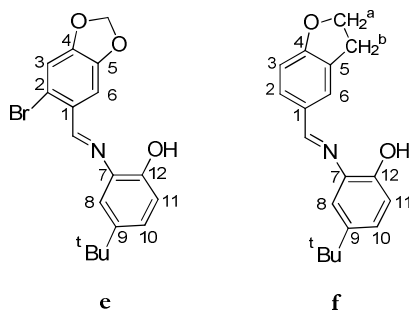
desviación 0.011 Å) como con el anillo fenílico (plano3, desviación de 0.088 Å). El anillo carbénico también es plano (plano 4, desviación 0.004 Å) y el ángulo entre los planos 1:4 es de 77.2° lo que es indicativo de que el carbeno se sitúa en una posición ortogonal con respecto al plano de coordinación del metal con el fin de evitar repulsiones estéricas. Esta discrepancia en los ángulos diedros ha sido observada en otros complejos carbénicos derivados de compuestos ciclometalados⁶¹⁻⁶³.

Los enlaces dentro del anillo del NHC muestran una deslocalización de los electrones que se extiende entre los átomos N(2), N(3) y C(2'), siendo las distancias de enlace N(3)-C(2') (1.355(4) Å) y N(4)-C(2') (1.356(4) Å) prácticamente iguales y más cortas que lo que cabría esperar para un enlace simple, como ya se había observado en estudios previos⁷⁰. Esto es indicativo del carácter parcial de doble enlace debido a la donación de carga por parte de los nitrógenos hacia el carbono carbénico⁶⁴.

⁷⁰ D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 565, 165

4.4.- LIGANDOS **e** Y **f**, Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.4.4.1.- Ligandos **e** y **f**.

Los ligandos **e** y **f** se obtienen por condensación de la cantidad adecuada de 2-amino-4-*tert*-butilfenol con 6-bromopiperonal y 2,3-hidroxibenzofuran-5-carboxialdehído, respectivamente.

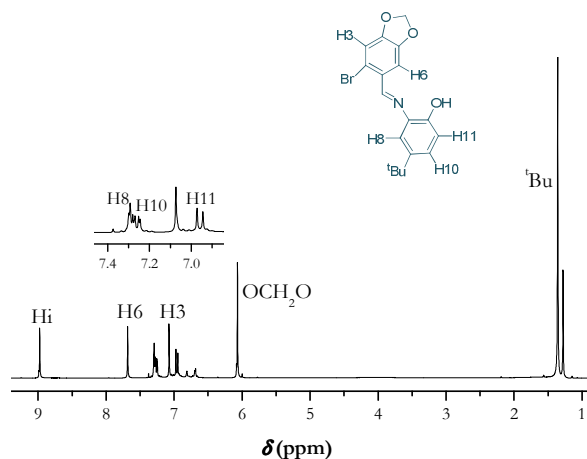
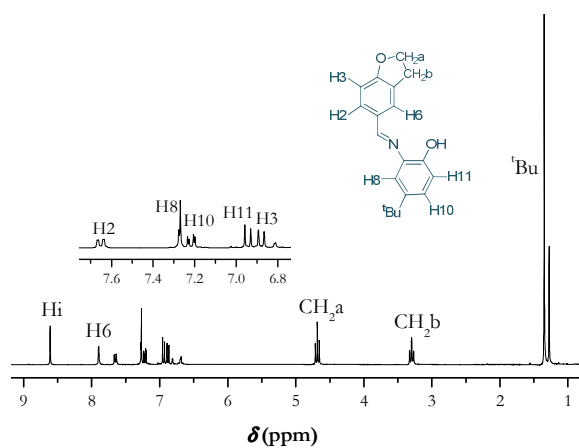


En los espectros de IR de **e** y **f** se observa una banda a 1617 y 1625 cm^{-1} , respectivamente, que se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, y otra correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ a 3393 cm^{-1} (**e**) y a 3359 cm^{-1} (**f**).

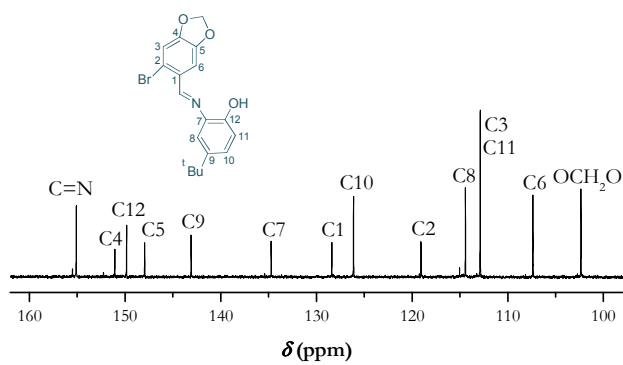
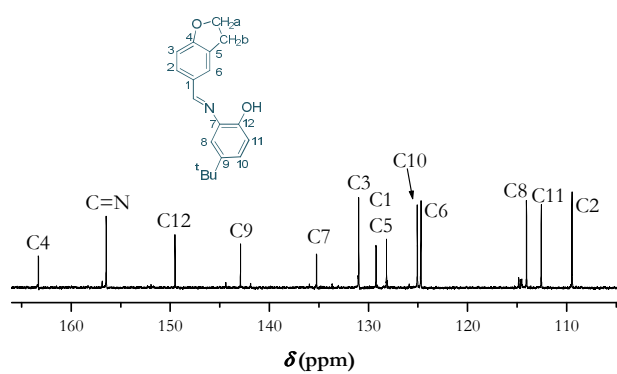
Los espectros de RMN de ^1H de ambos ligandos indican la formación del enlace imínico, ya que en ellos se observa una señal singlete *ca.* 8.8 ppm que se asigna al protón $\text{HC}=\text{N}$. Otra señal característica de estos compuestos es la correspondiente al grupo OH (señal que aparece en los espectros realizados en $\text{DMSO}-d_6$) que aparece a campo bajo; 8.95 ppm para el ligando **e** y 8.64 ppm para el ligando **f**.

Los espectros muestran el patrón de sustitución de los anillos bencilidénicos, ya que, en el caso del ligando **e** se observan dos singletes correspondientes a H3 y H6, mientras que en el caso del ligando **f** un doblete, un doble doblete y un singlete se asignan a H2, H3 y H6, respectivamente. La resonancia de los grupos metileno aparece como un singlete para el ligando **e** y como dos tripletes [$^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 8.7 \text{ Hz}$] para el ligando **f**.

Las señales correspondientes a los protones del anillo fenílico de la amina, H8, H10 y H11 aparecen, en ambos casos, como un doblete *ca.* 7.3 ppm, un doble doblete *ca.* 7.2 ppm, y un doblete *ca.* 6.9 ppm, respectivamente. A campo alto, 1.35 ppm, un singlete que integra por nueve protones se asigna al grupo *tert*-butilo.

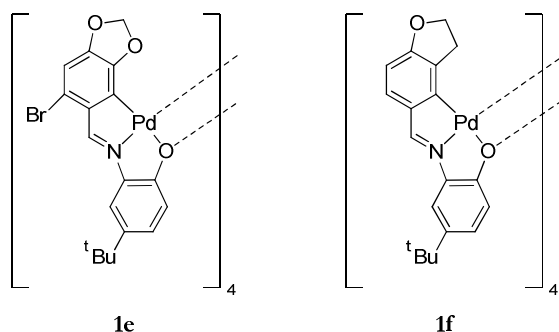
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del ligando **e**Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del ligando **f**

En los espectros de RMN de ^{13}C de ambos compuestos se observa a campo bajo las señales correspondientes al carbono imínico, *ca.* 156.0 ppm y al C12 (C-OH), *ca.* 149.6 ppm. Las señales correspondientes al grupo *tert*-butilo, una señal para el carbono cuaternario y otra para los grupos metilo, aparecen a 34.3 y 31.5 ppm. El resto de las señales correspondientes a los anillos fenílicos aparecen entre 102.3 y 163.3 ppm.

Espectro de RMN de ^1H - $\{^{13}\text{C}\}$ en CDCl_3 del ligando **e**Espectro de RMN de ^1H - $\{^{13}\text{C}\}$ en CDCl_3 del ligando **f**

4.4.2.- Complejos tetranucleares [C,N,O] **1e** y **1f**

Los ligandos **e** y **f** reaccionan con acetato de paladio(II) en tolueno a 60°C para dar lugar a los compuestos **1e** y **1f**.



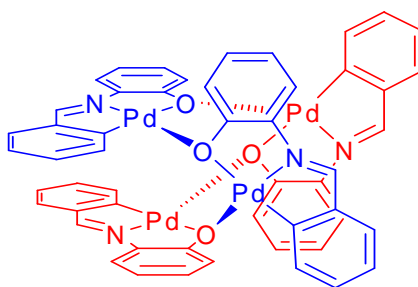
Los espectros de IR muestran la banda de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ centrada a 1588 cm^{-1} para **1e** y a 1578 cm^{-1} para **1f**, desplazada hacia números de onda más bajos con respecto al espectro del ligando libre, lo que está de acuerdo con la coordinación del grupo $\text{C}=\text{N}$ al metal a través del par electrónico del átomo de nitrógeno. Además, en los espectros de RMN de ^1H , la señal del protón imínico sufre un fuerte apantallamiento, desplazándose *ca.* 1.4 ppm hacia campo alto con respecto al ligando libre (observación que se justificará más adelante).

En los espectros de RMN de ^1H de ambos compuestos, la metalación en el carbono C6 provoca la esperada simplificación con respecto a los espectros de los ligandos libres.

Los espectros de RMN de ^{13}C de ambos compuestos muestran el desplazamiento hacia campo bajo de las señales correspondientes a los carbonos C6 y C1 entre 27 y 10 ppm con respecto al ligando libre, como consecuencia de la formación del anillo ciclometalado.

Por otro lado, tanto en los espectros de IR como los de RMN de ^1H , desaparece la banda y la señal correspondiente al grupo OH del ligando libre, como consecuencia de la desprotonación del grupo fenol. Por lo tanto, el ligando actúa como tridentado [C, N, O], hecho que se ha corroborado por el desplazamiento que experimenta la señal de resonancia del carbono C12 hacia campo bajo, de entre 22 y 15 ppm, como consecuencia de la formación del segundo anillo quelato sobre el paladio.

Queda por deducir quién ocupa la cuarta posición de coordinación en el átomo metálico y, por similitud con otros compuestos derivados de ligandos similares sintetizados por nuestro grupo, cuyas propiedades espectroscópicas se han mostrado idénticas a las de nuestros derivados⁷¹⁻⁷³, se puede concluir que es el oxígeno fenólico de otra unidad ciclometalada el que ocupa esa cuarta posición de coordinación, actuando como bidentado puente entre dos subunidades (L-2H)Pd, dando lugar a una estructura tetramérica en la que las unidades ciclometaladas se encuentran paralelas enfrentadas dos a dos.



Esto justificaría el fuerte desplazamiento hacia campo alto que se observaba en las señales de los protones imínicos, ya que el grupo imino de cada subunidad queda sometido al efecto de las corrientes de anillo del ligando de la subunidad que está situada enfrente. Este mismo desplazamiento a campo alto se observa en las señales de los protones de los grupos metileno. Además, en el espectro del complejo **1e** los protones del grupo metilendioxo aparecen como dos dobletes a 5.69 y 5.34 ppm, [$^{gem}/(HH) = 1.4$ Hz] y, en el del complejo **1f** los protones del grupo OCH₂CH₂ aparecen como cuatro multipletes entre 4.18 y 2.49 ppm, lo cual se debe a que, en cada grupo metileno, cada átomo de hidrógeno tiene un entorno distinto, uno se sitúa hacia “dentro”, entre dos fragmentos ciclometalados paralelos, y el otro hacia “fuera”.

Las señales del anillo del fenol también se ven afectadas por esta disposición, en especial la señal correspondiente al protón H8 que se desplaza 0.69 y 0.57 ppm, para **1e** y **1f** respectivamente, hacia campo alto, al igual que las señales de los protones H10 y H11 que se desplazan entre 0.08 y 0.36 ppm.

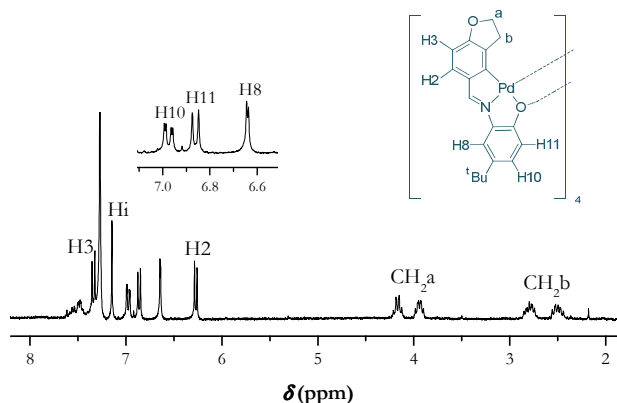
De acuerdo con la naturaleza tetramérica de los complejos en los espectros de masas FAB se observa el pico correspondiente al ión molecular

⁷¹ N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.

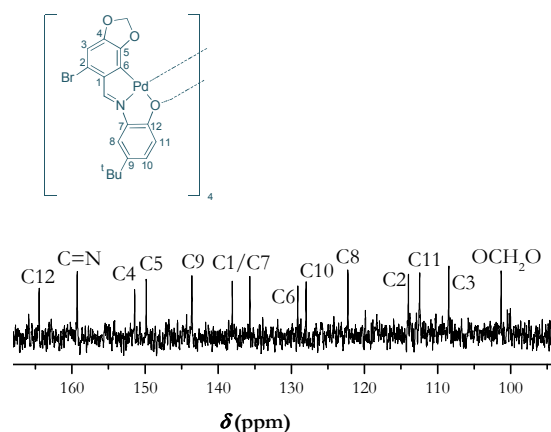
⁷² J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721.

⁷³ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.

[{(L-H)Pd}₄]⁺, a m/z 1921.8 (**1e**) y 1598.1 (**1f**, se encuentra protonado) con el patrón isotópico esperado.



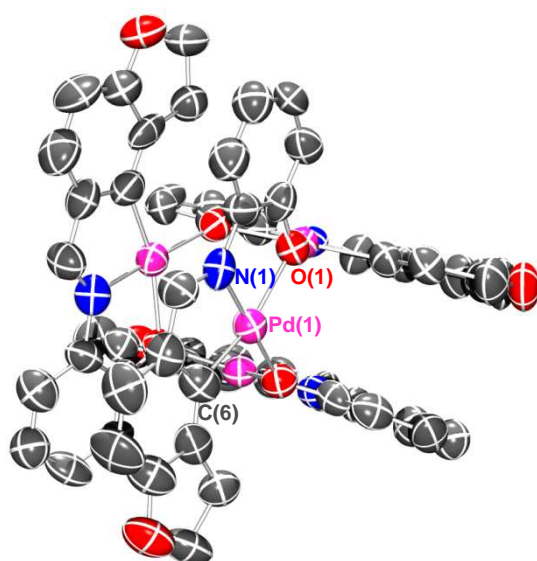
Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del compuesto **1f**



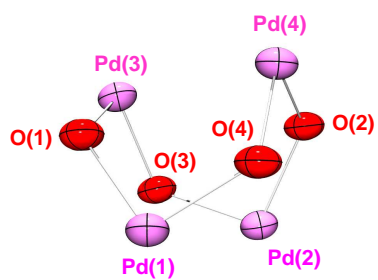
Espectro de RMN de ¹H-¹³C en DMSO-*d*₆ del ligando **1e**

La resolución por difracción de RX de las estructuras cristalinas de los complejos **1e** y **1f** confirma los datos expuestos hasta al momento. Los monocristales adecuados para ello se han obtenido a partir de disoluciones en diclorometano/*n*-hexano.

La estructura tetramérica de la molécula contiene un anillo de ocho miembros formado por átomos de paladio y oxígeno alternados. Cada paladio está coordinado, en una disposición planocuadrada distorsionada al nitrógeno imínico [distancia Pd(1)-N(1): 1.942(8) Å, **1e**; 1.927(12) Å, **1f**], al carbono



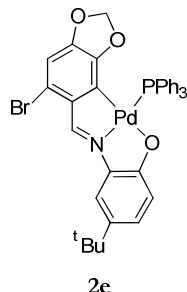
Estructura cristalina del compuesto **1f**
 (se han omitido los grupos *tert*-butilo para
 una mayor claridad en los dibujos)



“Core” del compuesto **1e**

4.4.3.- Complejo mononuclear con trifenilfosfina 2e.

La reacción del complejo ciclometalado tetramérico **1e** con trifenilfosfina en relación molar 1:4 conduce a la formación del compuesto monomérico neutro **2e**.

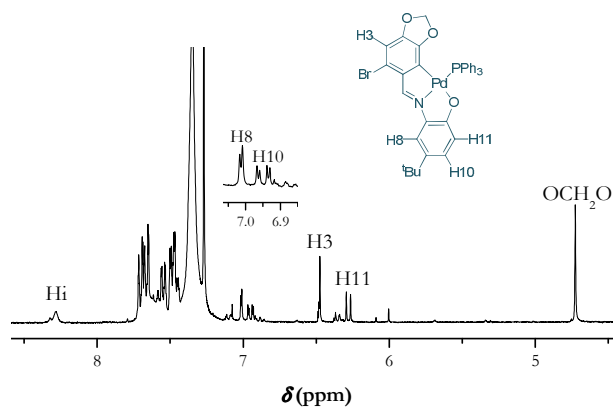


El espectro de masas de dicho compuesto muestra un “cluster” de picos centrado a m/z 743.0, cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para la especie mononuclear $[(L-H)Pd(PPh_3)\{H\}]^+$.

Por otra parte, en el espectro de IR se observa que la banda $\nu(C=N)$ se encuentra desplazada 35 cm^{-1} a números de onda menores con respecto al espectro de los ligandos libres, lo cual confirma que se mantiene intacto el enlace Pd-N. También se mantiene la coordinación del átomo de oxígeno al metal, ya que no están presentes, ni en el espectro IR ni en el espectro de RMN de 1H , las señales del grupo OH. Además, el espectro de RMN de ^{13}C muestra un desplazamiento a campo bajo de las señales de los carbonos C1, C6 y C12 de 8.8, 25.57 y 20.1 ppm, respectivamente, lo que indica la continuidad de los dos anillos quelato.

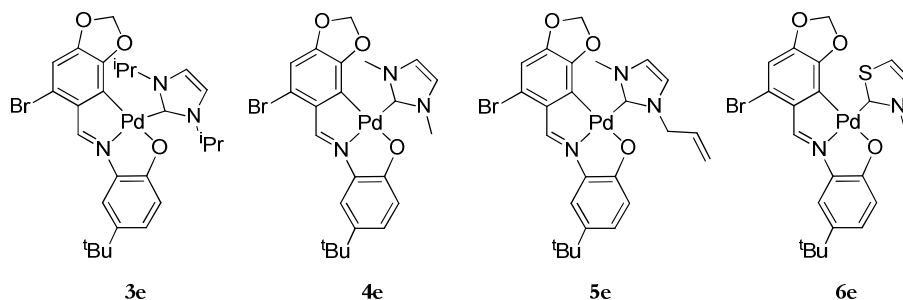
La ruptura de la estructura tetramérica del compuesto de partida es evidente, ya que los protones del grupo OCH_2O son ahora equivalentes, y los desplazamientos químicos no están afectados por el apantallamiento que provocaba la disposición paralela de las unidades ciclometaladas.

El espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ muestra una única señal singlete a 29.57 ppm. La disposición de la fosfina en *cis* al carbono metalado queda demostrada por el apantallamiento que se observa en el espectro de RMN de 1H , 1.3 ppm a campo alto, que sufren los protones del grupo metilendioxo por parte de los fenilos PPh_3 .

Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **2e**

4.4.4.- Complejos con carbenos monodentados **3e**, **4e**, **5e** y **6e**.

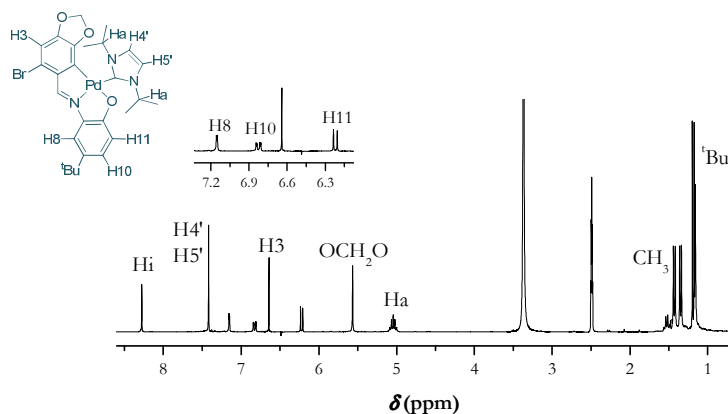
La reacción del tetrámero **1e** con las sales de imidazolio; triflato de 1,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1,3-diisopropilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio y triflato de 1-metiltiazolio en presencia de $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en THF da lugar a los compuestos ciclometalados mononucleares **3e-6e** en los cuales se ha roto el enlace Pd-O_{puente}.



Las estructuras propuestas concuerdan con los resultados de los espectros de masas, donde se observa como los picos más intensos corresponden a los iones moleculares protonados, $[\{(L-H)\text{Pd}(\text{NHC})\}\text{H}]^+$.

La espectroscopía IR también es coherente con estas estructuras, puesto que se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace imino a $1563\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$, desplazadas $54\text{-}32\text{ cm}^{-1}$ hacia números de onda menores con respecto a su posición en el espectro del ligando libre,

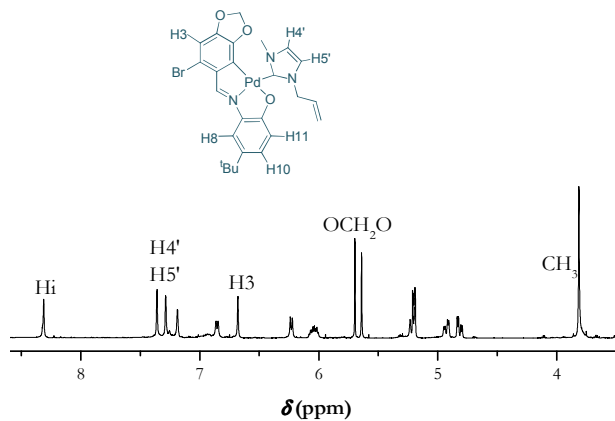
indicando que la unión nitrógeno-paladio tiene lugar a través del par electrónico solitario del primero.



Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del compuesto **3e**

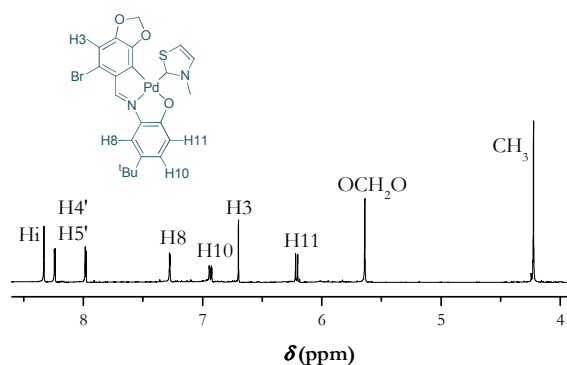
La confirmación de la coordinación del ligando carbeno al paladio viene dada por la desaparición en el espectro de RMN de ^1H de la señal correspondiente al protón del carbono carbénico así como el desplazamiento a campo alto de 0.25-0.4 ppm de las señales correspondientes a los protones $\text{H}4'$ y $\text{H}5'$ con respecto a las sales de imidazolio precursoras.

El hecho de que en el espectro del complejo **5e** los protones del grupo metilendioxo aparezcan como dos señales singlete debido a la naturaleza asimétrica del carbeno confirma la coordinación de dicho ligando.



Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del compuesto **5e**

Contrariamente a lo esperado debido a su naturaleza asimétrica, en el espectro del compuesto **6e**, se observa una única señal singlete para los protones del grupo metilendioxo. Esto es debido a que en este complejo el impedimento estérico entre el ligando ciclometalado y el sustituyente metilo del anillo del carbeno es menor, en comparación con el más voluminoso grupo alilo, lo que hace que la barrera rotacional entorno al enlace Pd-C_{carbénico} sea baja a temperatura ambiente. De hecho, si el espectro se hace a baja temperatura (223 K, CD₂Cl₂) estos protones pasan a ser diastereotópicos dando lugar a dos señales singlete. Los espectros de **3e** y **4e** muestran una única señal singlete para estos protones debido a que los ligandos carbeno correspondientes son simétricos.

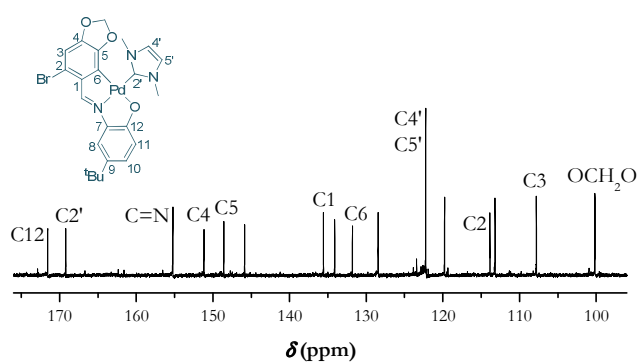
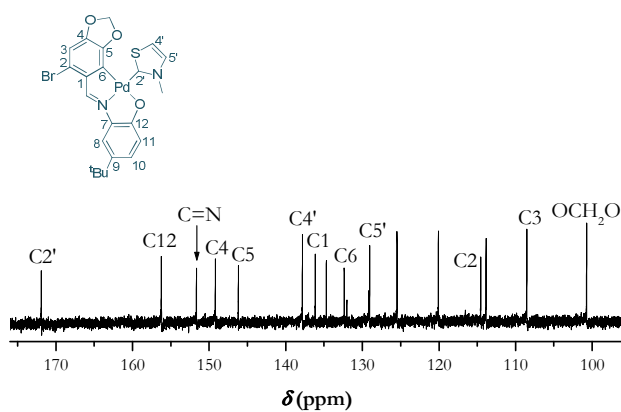


Espectro de RMN de ¹H en DMSO-*d*₆ del compuesto **6e**

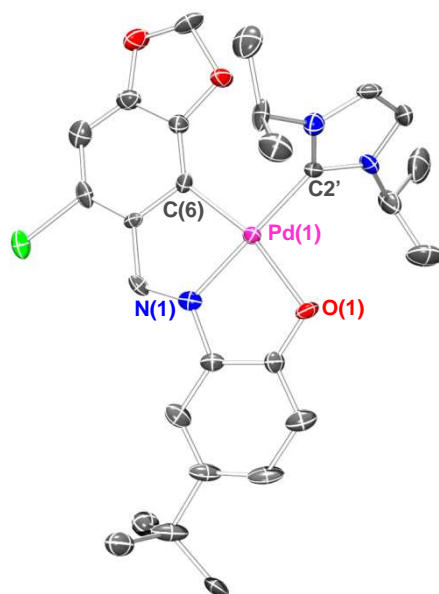
La simplificación de la señal de los protones del grupo metilendioxo, así como el desplazamiento de las señales de los protones correspondientes al anillo del fenol (H8, H10 y H11) hacia campo bajo como consecuencia de que cesa el apantallamiento ejercido por las corrientes de anillo *vide supra*, son indicativos de la ruptura del tetrámero.

Los desplazamientos observados en el espectro de RMN de ¹³C en las señales de los carbonos C(6), C(1) y C(12) de entre 10 y 25 ppm con respecto al ligando libre, confirman que tanto el anillo ciclometalado como el anillo quelato permanecen intactos.

Por otro lado, la señal correspondiente al carbono carbénico C2' se observa entre 167.3 y 199.1 ppm, confirmando una vez más la coordinación del ligando carbeno.

Espectro de RMN de ^1H - $\{^{13}\text{C}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del compuesto **4e**Espectro de RMN de ^1H - $\{^{13}\text{C}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del compuesto **6e**

Mediante la evaporación lenta de una disolución de **3e** en diclorometano se han podido obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de RX. La unidad asimétrica del cristal está formada por una molécula de **3e**.

Estructura cristalina del compuesto **3e**

El átomo de paladio se encuentra en un entorno planocuartado ligeramente distorsionado, coordinado al átomo de carbono metalado C(6), el átomo de nitrógeno imínico N(1), el oxígeno del ligando base de Schiff O(1) y el carbono carbénico del ligando 1,3-diisopropilimidazolin-2-ilideno, C(2').

Las distancias de enlace Pd-N(1) de 1.9887(2), Pd-C(6) de 2.007(7) y la de Pd-O(1) de 2.093(5) Å se encuentran dentro de los valores esperados, notándose en la última distancia la influencia *trans* del átomo de carbono metalado^{71,75}.

La distancia Pd-C(2') de 1.987(8) Å es similar a los valores obtenidos en los complejos de los capítulos anteriores, y es coherente con un carácter de enlace simple⁶¹⁻⁶³.

La geometría entorno al paladio es prácticamente plana, con una desviación media respecto al plano Pd(1), C(6), N(1), O(1) y C(2') (plano 1) de 0.0255 Å y coplanar con el anillo del metalociclo [Pd(1), C(6), C(1), C(7), N(1) (plano 2), desviación de 0.0131 Å], el anillo del arilo ciclotmetalado [C(1)-C(6)

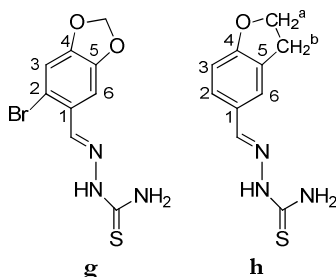
⁷⁵ J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.

(plano3), desviación de 0.0040 Å] y el anillo del fenol [C(8)-C(13) (plano 4) desviación de 0.0059 Å]. Los ángulos entre planos son próximos a 0°, con un valor máximo de 6.9°.

La suma de los ángulos en el entorno del centro metálico es de 360.1°, siendo los ángulos más pequeños los correspondientes a los dos anillos quelato; el del fragmento ciclometalado, C(6)-Pd(1)-N(1), y el del metalociclo, N(1)-Pd(1)-O(1), que son, respectivamente, de 81.9(3) y 82.7(3)°. Como consecuencia de esto, los ángulos de enlace para C(6)-Pd(1)-C(2') [99.1(3)°] y para C(2')-Pd(1)-O(1) [96.4(3)°] son mayores de lo que a priori cabría esperar. Esto podría causar una disminución en la repulsión entre el anillo carbénico y el ligando ciclometalado, lo que explica que el ángulo diedro entre ambos anillos (66.6°) sea menor que el expuesto en los otros complejos con carbenos mostrados en esta memoria que se encontraba entre 75.5-86.6°.

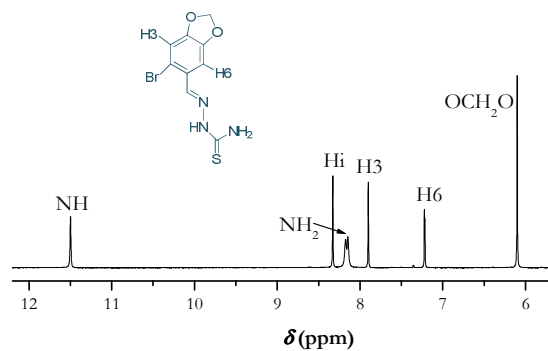
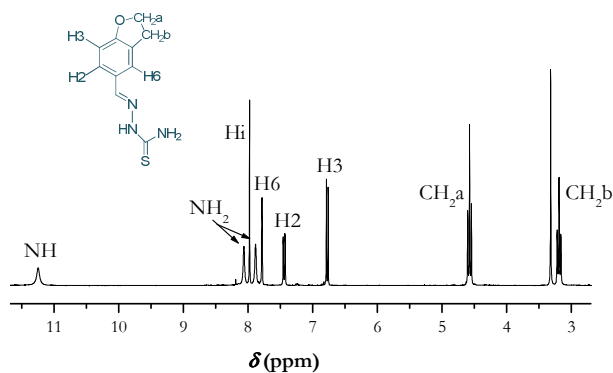
4.5.- LIGANDOS **g** Y **h**, Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.4.5.1.- Ligandos **g** y **h**.

Los ligandos **g** y **h** fueron sintetizados por distintos métodos mediante la condensación del aldehído correspondiente con tiosemicarbazida.

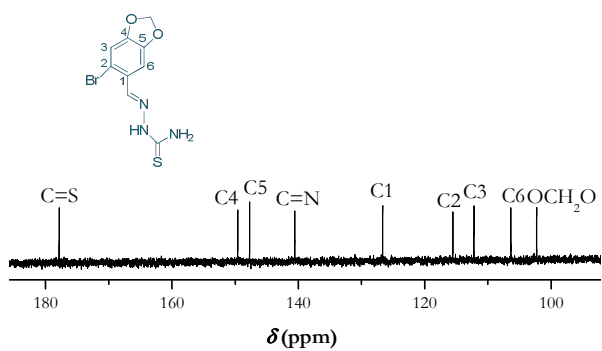


En los espectros de IR de estos compuestos son de señalar dos bandas: la correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino, que se observa a 1582 cm^{-1} (**g**) y 1594 cm^{-1} (**h**), y la correspondiente al grupo $\text{C}=\text{S}$, $\nu(\text{C}=\text{S})$, que aparece a 834 y 854 cm^{-1} para **g** y **h**, respectivamente.

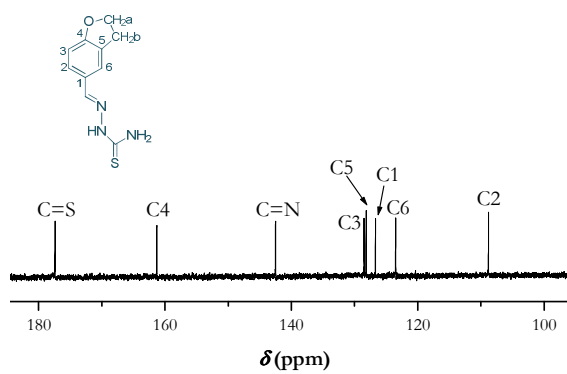
En los espectros de RMN de ^1H de ambos ligandos se observa la señal correspondiente al protón del grupo hidrazínico NH a campo bajo, *ca.* 11.3 ppm. El grupo NH_2 en el ligando **h** da lugar a la aparición de dos señales anchas en torno a 8.1 ppm, ya que dichos protones se encuentran formando un enlace de hidrógeno con el nitrógeno del grupo imino. A campo bajo se observa también una señal singlete correspondiente al hidrógeno imínico, *ca.* 8.1 ppm, así como las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo fenílico. En el ligando **g** aparecen dos singletes a 7.90 y 7.22 ppm, correspondientes a H3 y H6, respectivamente. Por lo que respecta al ligando **h**, se observa un singlete a 7.76 ppm que corresponde a H6, y dos dobletes a 7.42 y 6.75 ppm para H2 y H3, respectivamente [$^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 8.2\text{ Hz}$]. La señal del grupo OCH_2O (**g**) aparece como un singlete a 6.10 ppm, mientras que para las del grupo OCH_2CH_2 (**h**) se observan dos tripletes [$^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 8.6\text{ Hz}$] a 4.55 y 3.17 ppm para CH_2^a y CH_2^b , respectivamente.

Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del ligando **g**Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del ligando **h**

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de estos ligandos aparecen a campo bajo las señales correspondientes a los carbonos $\text{C}=\text{S}$, *ca.* 177 ppm, y $\text{C}=\text{N}$, *ca.* 141 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos del anillo fenílico aparecen entre 102.3 y 161.3 ppm, y son fácilmente asignables con la ayuda de los experimentos DEPT.



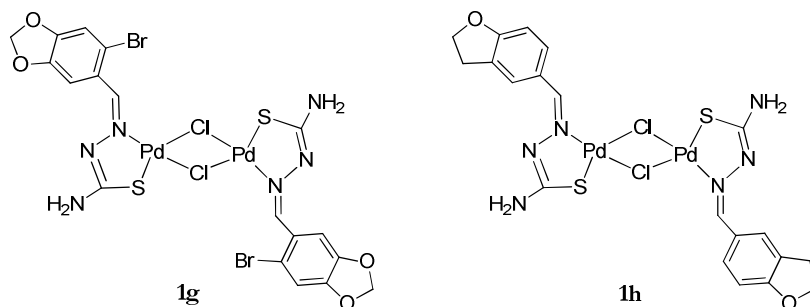
Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del ligando **g**



Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del ligando **h**

4.5.2.- Complejos dimeros con halógeno puente **1g** y **1h**.

El tratamiento del ligando **g** con $K_2[PdCl_4]$ en una mezcla de agua/metanol a temperatura ambiente da lugar al compuesto **1g**, mientras que el compuesto **1h** es obtenido a partir de la reacción del ligando **h** con $Li_2[PdCl_4]$ y NaOAc en metanol.



La característica más destacable en los espectros de RMN de 1H es la presencia de las señales correspondientes a todos los protones del anillo bencilidénico, incluido el H6, lo cual es una prueba de que el ligando no se encuentra metalado. La señal correspondiente al protón imínico se mantiene en la misma posición que en el ligando libre, probablemente debido a que, a diferencia de los complejos descritos en capítulos precedentes, el enlace $C=N$ no forma parte de un anillo ciclometalado. En el espectro de IR el desplazamiento de la banda de tensión $\nu(C=N)$ del grupo imino, *ca.* 22 cm^{-1} confirma el enlace entre el paladio y el nitrógeno imínico.

Otro hecho a destacar es la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo hidrazínico NH , como consecuencia de su desprotonación, lo que va unido a una pérdida del carácter de doble enlace del grupo $C=S$ ⁷⁶⁻⁷⁹. La resonancia de los protones del grupo NH_2 se presenta como un singlete ancho *ca.* 7.2 ppm , lo cual indica que se ha roto el enlace de hidrógeno con el

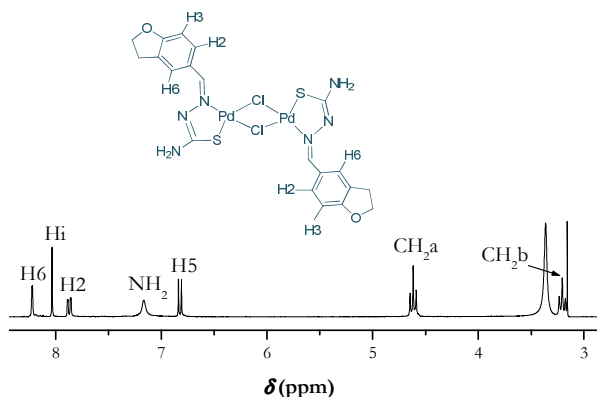
⁷⁶ L. Adrio, G. Alberdi, A. Amoedo, D. Lata, A. Fernández, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2197.

⁷⁷ T. Kawamoto, Y. Kushi, *Chem. Lett.*, **1992**, 1057.

⁷⁸ T. Kawamoto, Y. Nawasaka, H. Kuma, Y. Kushi, *Inorg. Chem.*, **1996**, 23, 2427.

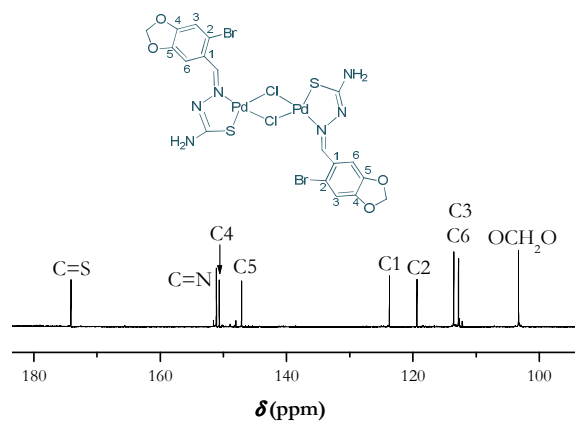
⁷⁹ F. Huesco-Ureña, N. A. Illán-Cabeza, M. Moreno-Carretero, A. L. Peñas-Chamorro, R. Faure, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 323.

nitrógeno del grupo imino como consecuencia de la coordinación de este último al átomo de Pd.



Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del compuesto **1h**

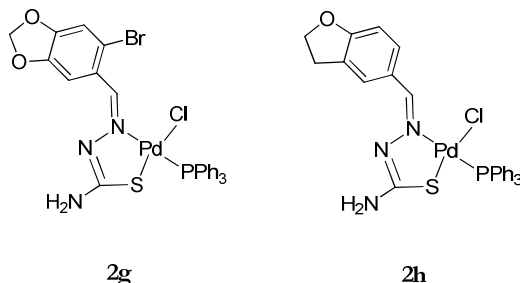
Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ son coherentes con dicha estructura, ya que la señal asignada a C6 no desaparece en el DEPT, por lo que no es un carbono cuaternario, ni se ve desplazada a campo bajo, como debería si tuviera lugar la ciclometalación. El carbono del anillo quelato, unido al átomo de azufre, se desplaza ligeramente a campo alto debido a la formación de dicho anillo.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO}-d_6$ del compuesto **1g**

4.5.3.- Complejos mononucleares con trifenilfosfina **2g**, **2h**.

La reacción de los compuestos **1g** y **1h** con trifenilfosfina en relación molar 1:2 da lugar a los complejos **2g** y **2h**.

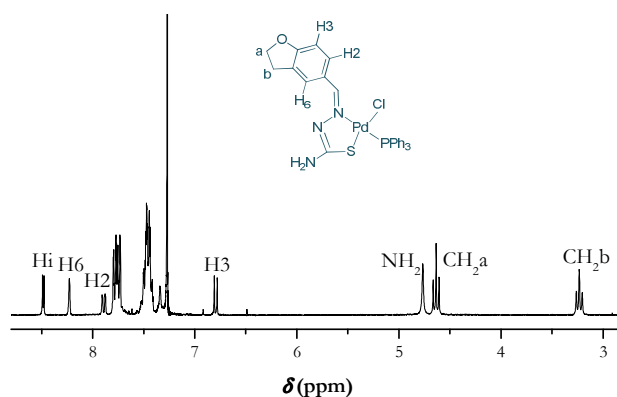


La espectrometría de masas FAB concuerda con la formulación propuesta ya que muestra los picos correspondientes al ión molecular en el caso del compuesto **2h**, $[(L-H)PdCl(PPh_3)]^+$, y en ambos del fragmento que resulta de la pérdida de un átomo de cloro por parte del ión molecular, $[(L-H)Pd(PPh_3)]^+$, siempre con el patrón isotópico esperado.

El espectro de IR del compuesto **2h** muestra que la banda $\nu(C=N)$ se ha desplazado 21 cm^{-1} hacia números de onda inferiores, respecto a su posición en el ligando libre, por lo que se mantiene la coordinación del metal al grupo imino. En cambio, en el compuesto **2g**, dicha señal se encuentra desplazada 12 cm^{-1} hacia frecuencias más altas. Sin embargo, dado que este valor es notablemente más bajo del que cabría esperar si la coordinación tuviese lugar a través del par enlazante π , puede pensarse que la coordinación tiene lugar a través del par solitario del nitrógeno. Este comportamiento ya ha sido descrito en otros derivados de ligandos similares^{17,80}.

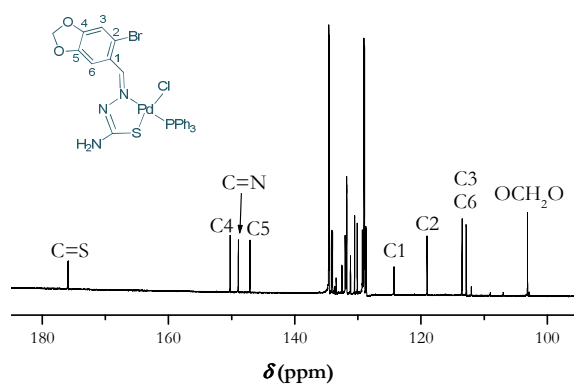
En el espectro de RMN de 1H de estos compuestos se observa un desdoblamiento de la señal de resonancia del protón imínico debido al acoplamiento con el átomo de fósforo que está situado *trans* al nitrógeno [$^4J(PH_i) = 4.4\text{ Hz}$] y el espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ apoya esta disposición *trans*-(N-Pd-P), ya que en ambos casos aparece una señal singlete a 27.6 ppm.

⁸⁰ T. S. Lobana, A. Sánchez, J. S. Casas, A. Castiñeiras, J. Sordo, M. S. García, E. M. Vázquez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 4289.



Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del compuesto **2h**

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ se observan los acoplamientos con el átomo de ^{31}P de las señales del carbono del grupo $\text{C}=\text{S}$ [$^3J(\text{PC}=\text{S}) = 1.3$ (**2g**); 1.6 Hz (**2h**)] y del carbono C_1 , [$^4J(\text{PC}_1) = 4.9$ (**2g**); 4.7 Hz (**2h**)]. El resto de las señales apenas sufren variación con respecto al compuesto de coordinación precursor.

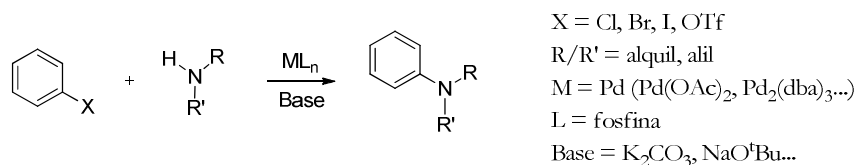


Espectro de RMN de $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del compuesto **2g**

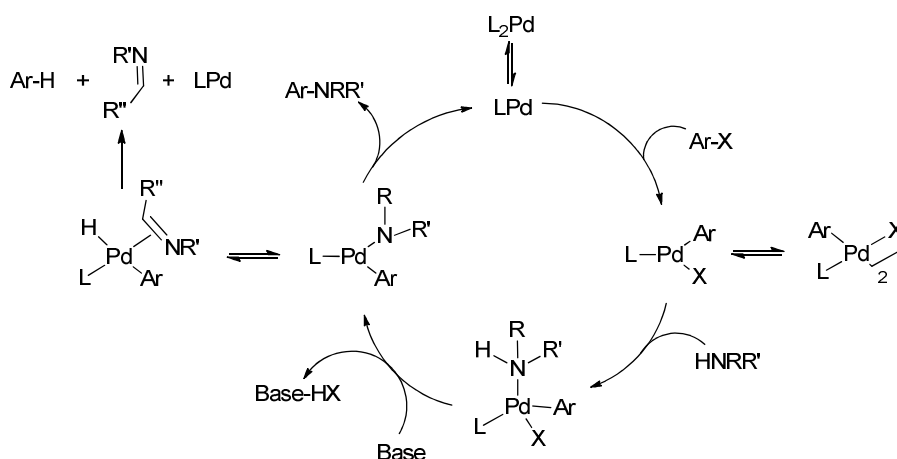
CAPÍTULO 2: COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DE Pd(II) DERIVADOS DE AMINAS
FUNCIONALIZADAS.

1. INTRODUCCIÓN.

La catálisis mediante compuestos de paladio es uno de los métodos más empleados para la formación de enlaces carbono-nitrógeno (reacción de Buchwald-Hartwig^{1,2}) y posee importantes aplicaciones en la síntesis de productos químicos y farmacéuticos.



El mecanismo de reacción propuesto para este proceso catalítico es similar a los ya descritos para reacciones de acoplamiento C-C. Tras la formación del complejo de Pd(0), a partir del precursor, se produce la entrada del haluro de arilo en el ciclo mediante una reacción de adición oxidante, llevándose a cabo a continuación la coordinación de la amina a este nuevo complejo, seguida de su activación por desprotonación utilizando una base adecuada. Finalmente se forma el enlace C-N mediante una reacción de eliminación reductora, dando lugar al producto deseado junto con el catalizador regenerado.

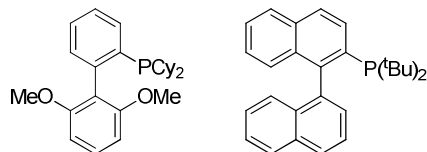


¹ F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5969.

² A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7901.

Cuando la amina posee hidrógenos en la posición β puede aparecer una reacción secundaria de β eliminación en la que se origine el arilo hidrogenado y una imina como productos no deseados.

El éxito de estas reacciones depende en gran medida de la elección de los complejos precursores entre los cuales, aquellos que contienen ligandos biarilfosfina³ han mostrado una gran eficacia.

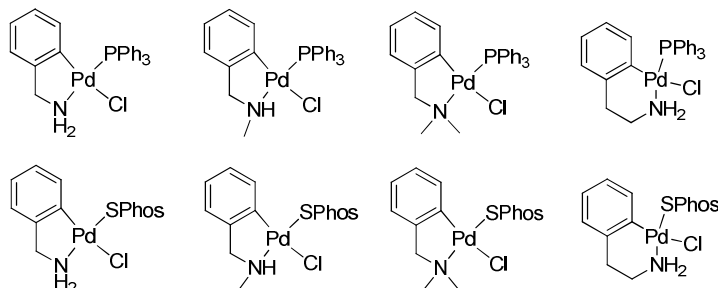


Por esta razón, en los últimos años se está trabajando en el diseño de precatalizadores que contengan paladio y ligandos fosfina, y que sean estables y fáciles de activar bajo condiciones estándar para dar lugar al complejo LPd(0)⁺⁶, entre los cuales algunos de los más prometedores contienen, además de la fosfina, un ligando orgánico ciclometalado.

-
- ³ X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6653.
- ⁴ M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6686.
- ⁵ M. R. Biscoe, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7232.
- ⁶ T. E. Barder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 898.

2. OBJETIVOS.

Se decidió llevar a cabo la síntesis y caracterización de los siguientes paladacilos, análogos a los publicados por Buchwald *et al.*⁴, y que pueden ser empleados como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-N.



Aunque no fue el objetivo del trabajo aquí descrito, se estudió la participación de estos complejos en la reacción de Buchwald mediante el empleo de la técnica EXAFS.

3. EXPERIMENTAL.

3.1. Disolventes y Reactivos.

Disolventes.

Se han empleado los disolventes listados a continuación.

- Acetona (Panreac, 99.5%)
- Acetonitrilo (Panreac, 99.7%)
- Diclorometano (Panreac, 99.8%)
- Dietiléter (Panreac, 99.7%)
- Hexano (Panreac, 95%)
- Tolueno (Panreac, 99.5%)

Reactivos.

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

Reactivos inorgánicos:

FOSFINAS

- Diciclohexil-2',6'-dimetoxibifenilfosfina; SPhos (Aldrich, 97%)
- Trifenilfosfina (Fluka, 97%)

SALES DE METALES DE TRANSICIÓN

- Acetato de paladio (Fluka, 47% Pd)

OTROS REACTIVOS INORGÁNICOS

- Anhídrido trifluorometanosulfónico (Aldrich, 99%)
- Celita (Fluka)
- Cloruro sódico (Scharlau, 99.8%)

Reactivos orgánicos:

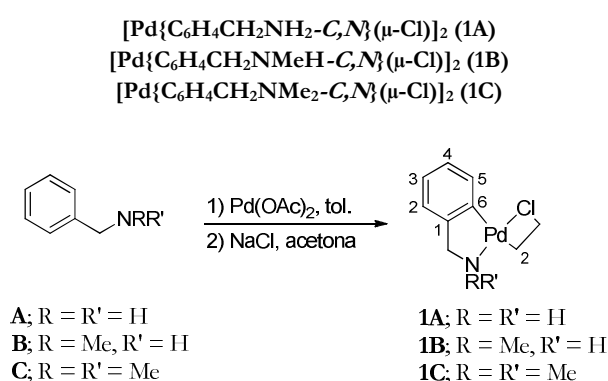
AMINAS

- 2-Amino-4-*tert*-butilfenol (Aldrich, 98%)
- Ciclohexilamina (Fluka, 99.5%)
- N, N-dimetiletildiamina (Aldrich, 95%)

OTROS REACTIVOS ORGÁNICOS

- Bencilamina (Aldrich, 99%)
- N-Bencilmetilamina (Aldrich, 97%)
- N,N-Dimetilbencilamina (Aldrich, 97%)
- 2-Feniletilamina (Aldrich, 98%)

Para la realización de los espectros de los compuestos se empleó como disolvente CDCl_3 (Aldrich, 99.9%) y $\text{DMSO}-d_6$ (Aldrich, 99.9%).

3.2. Síntesis de los compuestos.**3.2.1. *Síntesis de los compuestos ciclometalados dímeros con ligandos cloro puente.***

Sobre una disolución de la amina en tolueno (10 mL) se añadió la cantidad adecuada de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y la disolución resultante se calentó a 60 °C durante 20 h. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se filtró a través de celita, se eliminó el disolvente a vacío y el sólido resultante se trituró con hexano.

Para preparar el compuesto **1A**, se disolvió el sólido obtenido en acetona (10 mL), se añadió NaCl (545 mg, 9.320 mmol) y se agitó la suspensión obtenida a t.a. durante 20 h. Posteriormente, el disolvente se eliminó a presión reducida y se extrajo el producto del crudo de reacción con CH_2Cl_2 . Finalmente, el producto se purificó por recristalización en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano y se lavó con *n*-hexano.

Para obtener los compuestos **1B** y **1C**, se preparó una disolución del sólido obtenido en el primer paso en 10 mL de acetona sobre la que se añadió

lentamente una disolución saturada de NaCl en agua hasta la aparición de un precipitado. La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 20 h, y el sólido en suspensión se filtró y se lavó con agua y Et₂O para dar lugar al producto deseado.

	Amina		Pd(OAc) ₂	
	m (mg)	mmol	m (mg)	mmol
1A	100	0.932	220	0.980
1B	200	1.650	389	1.733
1C	300	2.218	523	2.329

1A; Sólido marrón. *Rto.*: 91%

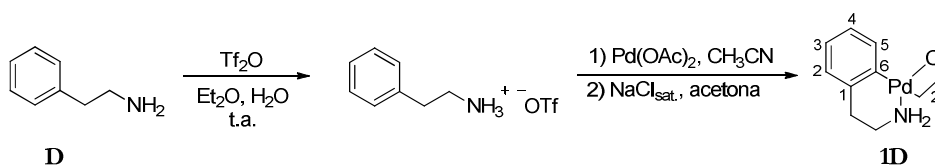
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.68 [d, 1H, H₅, ³*J*(H₅H₄) = 7.8], 6.94 [m, 3H, H₂/H₃/H₄], 5.54 [s, 2H, NH₂], 3.95 [t, 2H, CH₂, ³*J*(CH₂NH₂) = 5.6].

1B; Sólido verde. *Rto.*: 87%

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.64 [d, 1H, H₅, ³*J*(H₅H₄) = 7.6], 6.97 [m, 3H, H₂/H₃/H₄], 6.14 [a, 1H, NH], 4.23 [dd, 1H, CH₂, ^{gem}*J*(CH₂) = 14.5, ³*J*(CHNH) = 5.1], 3.75 [dd, 1H, CH₂, ³*J*(CHNH) = 4.9], 2.61 [d, 3H, NCH₃, ³*J*(CH₃NH) = 5.9].

1C; Sólido amarillo. *Rto.*: 97%

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.19 [m, 1H, H₅], 6.99, 6.89 [m, 3H, H₂/H₃/H₄], 3.95 [s, 2H, NCH₂], 2.88, 2.86 [s, 6H, N(CH₃)₂].



Sobre una disolución de la amina (0.50 mL, 3.97 mmol) en Et₂O (10 mL) se añadió H₂O (2 mL) se enfrió la reacción en un baño de hielo y se adicionó lentamente Tf₂O (1.33 mL, 7.94 mmol). Tras agitar la mezcla de reacción a t.a. durante 20 min apareció un sólido en suspensión que se separó por filtración y se lavó con Et₂O para dar lugar a la sal de triflato.

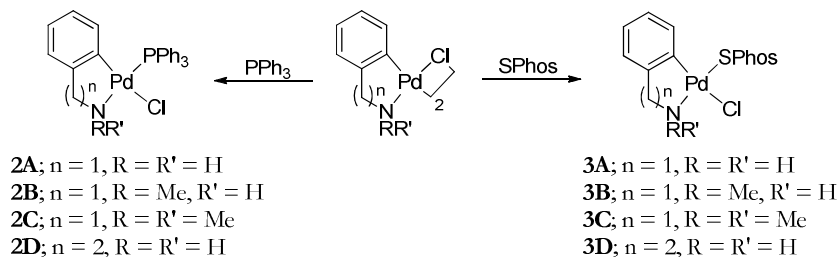
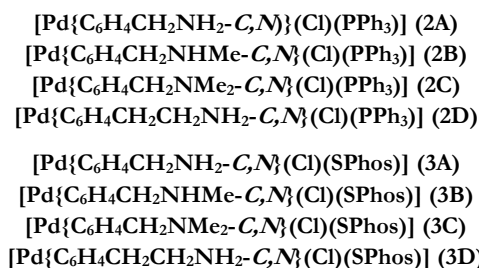
[C₆H₄CH₂CH₂NH₃⁺ OTf⁻]; Sólido blanco. *Rto.*: 94%

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.73 [sa, 3H, NH₃], 7.32 [m, 2H, H₃/H₅], 7.25 [m, 3H, H₂/H₄/H₆], 3.04 [m, 2H, NCH₂], 2.84 [s, 2H, NCH₂CH₂].

Sobre una disolución de triflato de 2-fenetilamonio (0.200 g, 0.736 mmol) en acetonitrilo seco (15 mL) se añadió Pd(OAc)₂ (0.182 g, 0.810 mmol). La mezcla de reacción obtenida se calentó a 60 °C durante 20 h bajo atmósfera de nitrógeno, se filtró a través de celita y se eliminó el disolvente a vacío. A continuación se disolvió el crudo de reacción en CH₂Cl₂ (20 mL), se añadió K₂CO₃ (1.0 g, 7.235 mmol), se eliminó por filtración el exceso de base y se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se volvió a disolver en acetona, se añadió NaCl (430 mg, 7.358 mmol) y la mezcla resultante se agitó a t.a. durante 20 h. Posteriormente, el disolvente se eliminó a presión reducida, y se añadió CH₂Cl₂ para extraer el producto del crudo de reacción, purificándose a continuación por recristalización con una mezcla de CH₂Cl₂/*n*-hexano y se lavó con *n*-hexano.

1D; Sólido marrón. *Rto.*: 74%

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.48 [d, 1H, H₅, ³*J*(H₅H₄) = 7.4], 6.93 [m, 3H, H₂/H₃/H₄], 4.79 [a, 2H, NH₂], 2.87 [a, 2H, NCH₂], 2.36 [a, 2H, NCH₂CH₂].

3.2.2. *Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfinas.*

Sobre una disolución/suspensión del complejo dímico en el disolvente abajo indicado (5 mL) se añadió la fosfina correspondiente (1:2). La mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 20 h, tras las cuales el disolvente se eliminó a vacío y el sólido obtenido se purificó por recristalización en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano y se lavó con *n*-hexano.

	Ciclometalado		Fosfina		Disolvente
	m (mg)	mmol	m (mg)	mmol	
2A	50	0.101	52	0.201	acetona
2B	120	0.229	120	0.458	acetona
2C	50	0.090	47	0.181	CH_2Cl_2
2D	160	0.305	160	0.610	CH_2Cl_2
3A	60	0.121	99	0.242	CH_2Cl_2
3B	50	0.095	78	0.191	acetona
3C	100	0.181	148	0.362	CH_2Cl_2
3D	125	0.238	196	0.477	CH_2Cl_2

2A; Sólido marrón. *Rto.*: 85%

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm, *J* Hz): δ = 7.74 [m, 6H, *o*-PPh], 7.45 [m, 3H, *p*-PPh], 7.35 [m, 6H, *m*-PPh], 7.00 [d, 1H, H_2 , $^3J(\text{H}_3\text{H}_2) = 7.2$], 6.86 [t, 1H, H_3 , $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 7.2$], 6.41 [m, 2H, H_4/H_5], 4.32 [a, 2H, CH_2], 3.97 [a, 2H,

NH₂]. **RMN ¹³C-¹H** (100.6 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 153.08 [s, C₆], 149.48 [s, C₁], 138.39 [d, ³*J*(PC₅) = 10.1], 125.09 [d, C₄, ⁴*J*(PC₄) = 5.5], 124.05 [s, C₃], 121.72 [s, C₂], 53.27 [d, NCH₂, ³*J*(PCH₂) = 2.1]. *P-fenilos*: 135.30 [d, C_o, ²*J*(PC_o) = 12.0], 130.87 [d, C_i, ¹*J*(PC_i) = 45.6], 130.64 [d, C_p, ⁴*J*(PC_p) = 1.6], 128.09 [d, C_m, ³*J*(PC_m) = 10.8]. **RMN ³¹P-¹H** (162.3 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 41.74 [s].

2B; Sólido gris. *Rto.*: 83%

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.72 [m, 6H, *o*-PPh], 7.45 [m, 3H, *p*-PPh], 7.37 [m, 6H, *m*-PPh], 7.05 [d, 1H, H₂, ³*J*(H₃H₂) = 7.2], 6.86 [t, 1H, H₃, ³*J*(H₄H₃) = 7.2], 6.38 [m, 2H, H₄/H₅], 4.81 [dd, 1H, NCH₂, ^{gem}*J*(CH₂) = 13.8, ³*J*(CH₂NH) = 5.3], 4.17 [a, 1H, NH], 3.77 [dd, 1H, NCH₂, ⁴*J*(CH₂CH₃) = 2.8], 2.91 [dd, 3H, NCH₃, ³*J*(CH₃NH) = 6.8]. **RMN ¹³C-¹H** (100.6 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 151.12 [s, C₆], 150.36 [s, C₁], 138.06 [d, C₅, ³*J*(PC₅) = 10.2], 124.94 [d, C₄, ⁴*J*(PC₄) = 5.3], 123.95 [s, C₃], 122.78 [s, C₂], 62.72 [d, NCH₂, ³*J*(PCH₂) = 2.8], 39.93 [s, NCH₃]. *P-fenilos*: 135.30 [d, C_o, ²*J*(PC_o) = 11.9], 130.92 [d, C_i, ¹*J*(PC_i) = 49.6], 130.62 [s, C_p], 128.09 [d, C_m, ³*J*(PC_m) = 10.8]. **RMN ³¹P-¹H** (162.3 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 42.10 [s].

2C; Sólido blanco. *Rto.*: 85%

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.74 [m, 6H, *o*-PPh], 7.44 [m, 3H, *p*-PPh], 7.37 [m, 6H, *m*-PPh], 7.03 [d, 1H, H₂, ³*J*(H₂H₃) = 7.3], 6.85 [t, 1H, H₃, ³*J*(H₃H₄) = 7.3], 6.38 [m, 2H, H₄/H₅], 4.10 [d, 2H, NCH₂, ⁴*J*(PCH₂) = 2.0], 2.89 [d, 3H, N(CH₃)₂, ⁴*J*(PCH₃) = 2.5]. **RMN ¹³C-¹H** (100.6 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 150.77 [s, C₆], 148.48 [s, C₁], 137.90 [d, C₅, ³*J*(PC₅) = 10.9], 124.90 [d, C₄, ⁴*J*(PC₄) = 5.7], 123.80 [s, C₃], 122.34 [s, C₂], 73.28 [d, NCH₂, ³*J*(PCH₂) = 2.9], 50.58 [d, N(CH₃)₂, ³*J*(PCH₃) = 2.1]. *P-fenilos*: 135.31 [d, C_o, ²*J*(PC_o) = 11.8], 131.35 [d, C_i, ¹*J*(PC_i) = 50.0], 130.50 [d, C_p, ⁴*J*(PC_p) = 1.8], 128.01 [d, C_m, ³*J*(PC_m) = 10.7]. **RMN ³¹P-¹H** (162.3 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 42.43 [s].

2D; Sólido marrón claro. *Rto.*: 96%

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.56 [m, 6H, *o*-PPh], 7.39 [m, 3H, *p*-PPh], 7.31 [m, 6H, *m*-PPh], 6.88 [d, 1H, H₂, ³*J*(H₃H₂) = 7.2], 6.78 [t, 1H, H₃, ³*J*(H₄H₃) = 7.2], 6.53 [m, 1H, H₅], 6.35 [m, 1H, H₄], 3.40, 3.19, 2.80 [a, 6H, CH₂CH₂NH₂]. **RMN ¹³C-¹H** (100.6 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz):

$\delta = 151.72$ [s, C₆], 139.27 [s, C₁], 136.76 [d, C₅, $^3J(\text{PC}_5) = 10.8$], 125.95 [s, C₃], 125.03 [d, C₄, $^4J(\text{PC}_4) = 3.6$], 123.88 [s, C₂], 43.49 [s, NCH₂], 37.99 [s, NCH₂CH₂]. *P-fenilos*: 134.77 [d, C_o, $^2J(\text{PC}_o) = 11.5$], 131.19 [d, C_i, $^1J(\text{PC}_i) = 49.6$], 130.31 [s, C_p], 128.08 [d, C_m, $^3J(\text{PC}_m) = 10.7$]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (162.3 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 34.12$ [s].

3A; Sólido beige. *Rto.*: 75%

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 7.92$ [dd, 1H, SPhos, $^3J(\text{HH}) = 7.5$, $^3J(\text{PH}) = 13.8$], 7.39 [m, 2H, SPhos], 7.10 [m, 2H, SPhos], 6.91 [d, 1H, H₂, $^3J(\text{H}_3\text{H}_2) = 7.3$], 6.82 [t, 1H, H₃, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 7.3$], 6.72 [m, 1H, H₅], 6.65 [d, 2H, SPhos, $^3J(\text{HH}) = 8.4$], 6.51 [t, 1H, H₄, $^3J(\text{H}_5\text{H}_4) = 7.5$], 4.24, 3.63 [a, 4H, NH₂, NCH₂], 3.71 [s, 6H, SPhos(OMe)₂]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (100.6 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 152.53$ [s, C₆], 150.30 [s, C₁], 139.72 [d, C₅, $^3J(\text{PC}_5) = 8.2$], 124.64 [d, C₄, $^4J(\text{PC}_4) = 5.2$], 123.38 [s, C₃], 120.97 [s, C₂], 52.59 [s, NCH₂]. *SPhos*: 157.86 [s, SPhos], 139.24 [s, SPhos], 139.02 [s, SPhos], 132.89 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 6.0$], 129.51 [s, SPhos], 129.33 [s, SPhos], 127.72 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 33.9$], 125.19 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 13.4$], 119.05 [s, SPhos], 103.51 [s, SPhos], 55.11 [s, SPhos], 27.22 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 12.2$], 27.04 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 12.4$], 26.03 [s, SPhos]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (162.3 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 65.00$ [s].

3B; Sólido blanco. *Rto.*: 86%

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 7.90$ [a, 1H, SPhos], 7.39 [m, 2H, SPhos], 7.07 [m, 2H, SPhos], 6.96 [d, 1H, H₂, $^3J(\text{H}_3\text{H}_2) = 7.2$], 6.82 [t, 1H, H₃, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 7.2$], 6.68 [m, 1H, H₅], 6.66 [d, 2H, SPhos, $^3J(\text{HH}) = 8.4$], 6.51 [t, 1H, H₄, $^3J(\text{H}_5\text{H}_4) = 7.3$], 4.69 [a, 1H, NH], 3.80 [a, 2H, NCH₂], 3.73, 3.70 [s, 6H, SPhos(OMe)₂], 2.82 [a, 3H, NCH₃]. **RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$** (100.6 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 150.85$ [s, C₆], 148.52 [s, C₁], 139.76 [s, C₅], 124.42 [d, C₄, $^4J(\text{PC}_4) = 5.1$], 123.17 [s, C₃], 122.01 [s, C₂], 61.95 [s, NCH₂], 39.39 [s, NCH₃]. *SPhos*: 157.86 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 18.3$], 139.45 [s, SPhos], 139.22 [s, SPhos], 132.80 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 5.9$], 129.42 [s, SPhos], 129.33 [s, SPhos], 127.69 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 32.7$], 125.06 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 13.1$], 119.09 [s, SPhos], 103.51 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 19.0$], 55.15 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 12.3$], 27.26 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 11.6$], 27.08 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 11.6$], 26.03 [d, SPhos, $J(\text{PC}) = 9.2$]. **RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$** (162.3 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): $\delta = 65.98$ [sa].

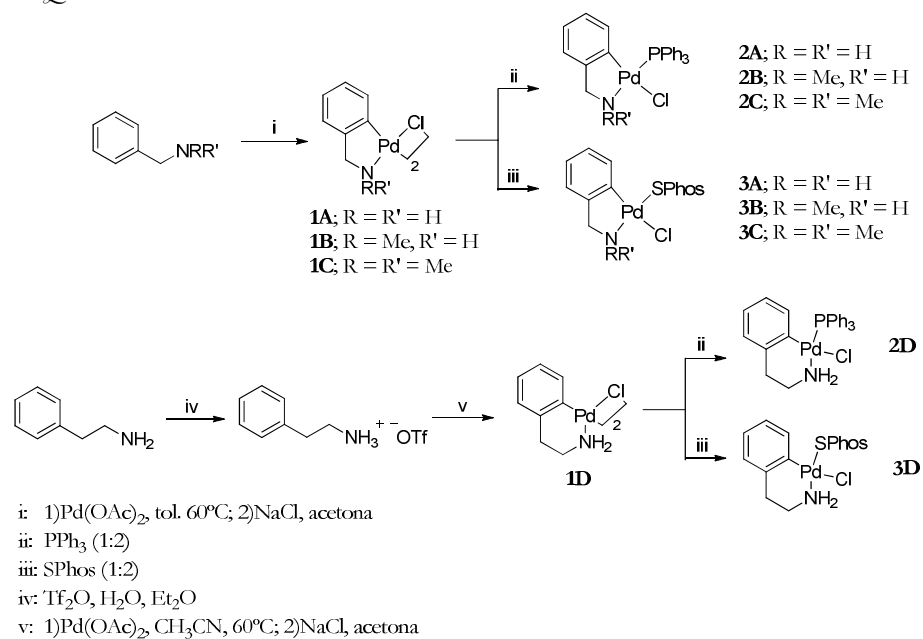
3C; Sólido blanco. *Rto.*: 89%

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): δ = 7.83 [dd, SPhos, 1H, $^3J(\text{HH})$ = 7.9, $^3J(\text{PH})$ = 14.7], 7.40 [t, 1H, SPhos, $^3J(\text{HH})$ = 8.3], 7.31 [t, 1H, SPhos, $^3J(\text{HH})$ = 7.4], 7.02 [m, 2H, SPhos], 6.91 [d, 1H, H_2 , $^3J(\text{H}_3\text{H}_2)$ = 7.2], 6.79 [m, 2H, H_3/H_5], 6.67 [d, 2H, SPhos, $^3J(\text{HH})$ = 8.4], 6.47 [t, 1H, H_4 , $^3J(\text{H}_4\text{H}_3)$ = $^3J(\text{H}_5\text{H}_4)$ = 7.3], 3.73 [s, 6H, SPhos(OMe)₂], 2.76 [a, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$].
RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 152.22 [s, C_6], 147.76 [s, C_1], 139.72 [d, C_5 , $^3J(\text{PC}_5)$ = 10.3], 124.31 [d, C_4 , $^4J(\text{PC}_4)$ = 5.9], 122.91 [s, C_3], 121.42 [s, C_2], 72.77 [s, NCH_2]. *SPhos*: δ = 157.90 [s, SPhos], 139.39 [s, SPhos], 139.17 [s, SPhos], 132.71 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 6.1], 129.32 [s, SPhos], 129.17 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 1.8], 128.30 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 32.8], 124.87 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 13.5], 119.19 [s, SPhos], 103.57 [s, SPhos], 55.19 [s, SPhos], 27.40 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 12.3], 27.01 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 12.6], 26.00 [s, SPhos].
RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (162.3 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): δ = 69.69 [sa].

3D; Sólido beige. *Rto.*: 90%

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): δ = 7.40 [t, 1H, SPhos, $^3J(\text{HH})$ = 8.3], 7.19 [m, 2H, SPhos], 6.94, 6.85, 6.76 [m, 5H, SPhos, $\text{H}_2/\text{H}_3/\text{H}_5$], 6.67 [d, 2H, SPhos, $^3J(\text{HH})$ = 8.3], 6.44 [t, 1H, H_4 , $^3J(\text{H}_4\text{H}_3)$ = $^3J(\text{H}_5\text{H}_4)$ = 7.1], 3.73 [s, 6H, SPhos(OMe)₂], 3.17, 2.76 [a, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$].
RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): δ = 150.03 [s, C_6], 139.23 [s, C_1], 138.17 [d, C_5 , $^3J(\text{PC}_5)$ = 11.1], 124.18 [d, C_4 , $^4J(\text{PC}_4)$ = 4.0], 123.34 [s, C_2], 125.94 [s, C_3], 43.72 [s, NCH_2], 37.96 [s, NCH_2CH_2]. *SPhos*: 158.01 [s, SPhos], 137.31 [s, SPhos], 137.48 [s, SPhos], 132.70 [s, SPhos], 132.64 [s, SPhos], 129.41 [s, SPhos], 128.58 [s, SPhos], 124.43 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 11.7], 103.71 [s, SPhos], 55.25 [s, SPhos], 27.56 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 11.7], 27.11 [d, SPhos, $J(\text{PC})$ = 12.7], 26.05 [s, SPhos].
RMN ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (162.3 MHz, CDCl_3 , δ ppm, J Hz): δ = 56.15 [sa].

ESQUEMA XV:

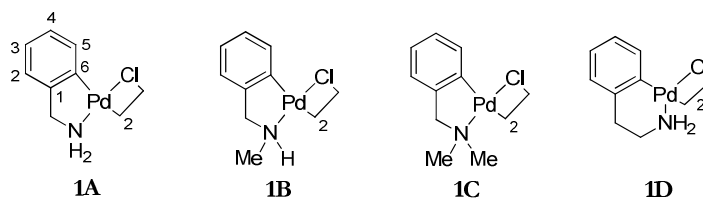


4. DISCUSION DE RESULTADOS.

4.1.- Complejos dimeros con ligandos cloro puente **1A-1D**.

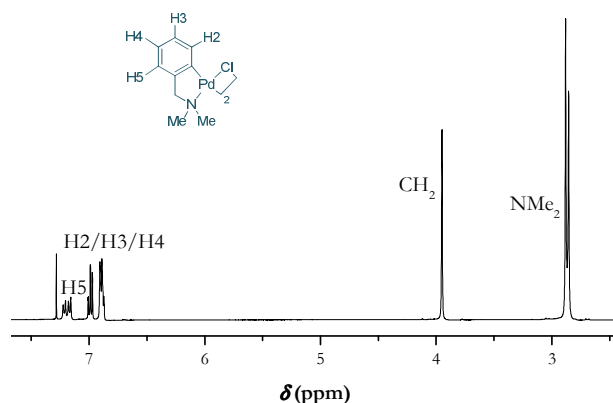
La reacción de la bencilamina correspondiente con acetato de paladio(II) en tolueno, seguida de una reacción de metátesis con NaCl, para llevar a cabo un intercambio de los ligandos OAc^- por ligandos Cl^- , da lugar a los complejos dimeros **1A-1C**, en los cuales el ligando cloro está actuando como puente entre dos unidades ciclotmetaladas.

En el caso del compuesto ciclotmetalado **1D**, la reacción directa de feniletilamina con acetato de paladio(II) no dio lugar al producto deseado, por lo que se tuvo que emplear un método alternativo, a partir de la sal de triflato de la amina y utilizando acetonitrilo como disolvente. Una vez formado el supuesto complejo dímero con puentes acetato fue posible obtener el dímero con puentes cloro mediante una simple reacción de metátesis.



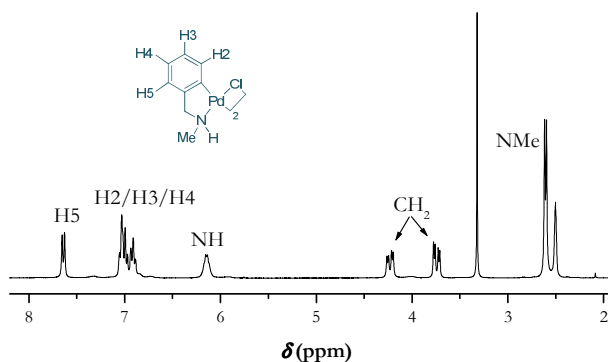
Los espectros de RMN de ^1H de estos complejos están en concordancia con los datos experimentales publicados⁷⁻⁹, y se ajustan a las estructuras propuestas en las que los complejos dimeros adoptan una conformación *anti*. Sin embargo, en el espectro del compuesto **1C** se observan dos señales correspondientes a los metilos del grupo NMe_2 , lo que indica que en este caso existe una mezcla de los conformeros *sin* y *anti*.

-
- ⁷ J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. J. Oliva-Madrid, J. A. García-López, *Organomet.*, **2011**, 30, 4624.
⁸ A. Montes, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Molec. Struct.*, **2004**, 693, 241.
⁹ Y. Fuchita, H. Tsuchiya, A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 233, 91.

Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **1C**

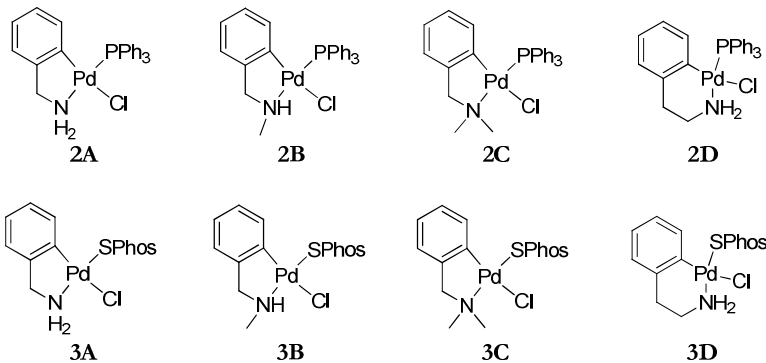
Los espectros de RMN de ^1H muestran en la zona aromática dos grupos de señales para los cuatro protones del anillo fenílico, un doblete correspondiente a H5 *ca.* 7.5 ppm ($J(\text{H4H5}) \sim 7.6$ Hz) (excepto para **1C**, que aparece un multiplete) y un multiplete *ca.* 6.9 ppm para los otros tres protones.

Los protones del grupo CH_2 dan lugar a una única señal, salvo en el caso del compuesto **1B**, donde debido a la asimetría del grupo NHMe estos protones se convierten en diastereotópicos. En los complejos **1A** y **1B**, dicha señal aparece desdoblada por acoplamiento con los protones amínicos NHR ($^3J \sim 5.3$), este hecho no se observa para el compuesto **1D**, donde tanto las señales del grupo NH_2 como las de la cadena carbonada aparecen como singletes anchos.

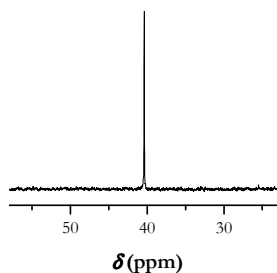
Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **1B**

4.2.- Complejos mononucleares con ligandos fosfina 2A-2D y 3A-3D.

La reacción de los complejos ciclotmetalados dimeros con ligandos monofosfina provoca la ruptura de la estructura dimérica de los complejos, entrando la fosfina en la esfera de coordinación del paladio.



Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de estos compuestos monoméricos muestran una única señal singlete entre 34.1 y 42.4 ppm para los compuestos **2A-2D**, y entre 56.1 y 69.7 ppm para **3A-3D**. La posición de dicha señal indica que ha tenido lugar la coordinación de la fosfina al átomo de Pd(II) en disposición relativa *trans* con respecto al átomo de nitrógeno^{10,11}.

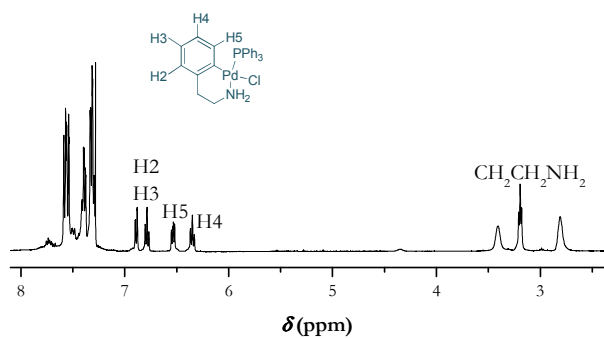


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **2A**

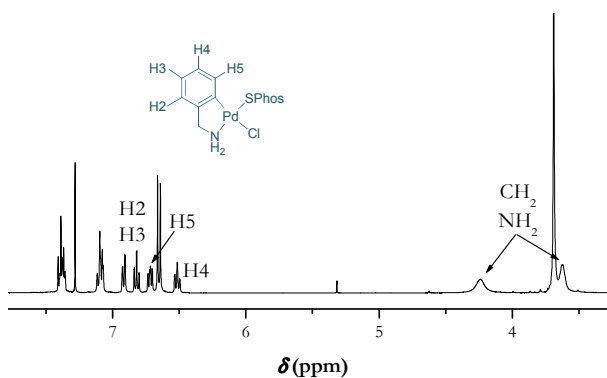
¹⁰ J. Albert, J. Granell, A. Luque, J. Mínez, R. Moragas, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 87.

¹¹ H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 202, 183.

En los espectros de RMN de ^1H se observa el desplazamiento a campo alto de la señales de los protones del anillo ciclotalado entre 0.6 y 1.2 ppm (siendo H5 el protón más afectado) debido al apantallamiento ejercido por las corrientes de anillo de los fenilos de la fosfina. El apantallamiento ejercido por la fosfina SPhos es menor que en el caso de la PPh_3 debido, probablemente, tanto al número de anillos fenílicos como a la disposición espacial de los mismos.

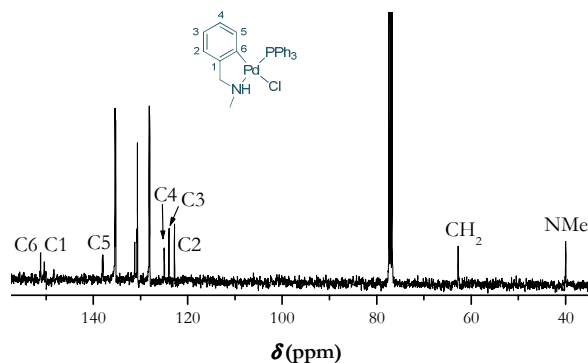


Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **2D**

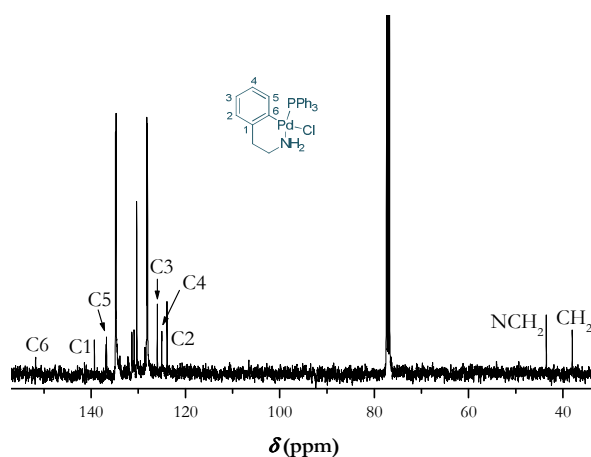


Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **3A**

Además, la continuidad del anillo ciclotmetalado así como la entrada de la fosfina *trans* al átomo de nitrógeno se corrobora en el espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ por el acoplamiento con el átomo de fósforo de los átomos de carbono C5 ($J(\text{PC}) \sim 10 \text{ Hz}$) y C4 ($J(\text{PC}) \sim 5 \text{ Hz}$). En el caso de los compuestos **2A-2D** también se observa un pequeño acoplamiento del átomo de fósforo con el grupo CH_2 ($J(\text{PC}) \sim 2.5 \text{ Hz}$).

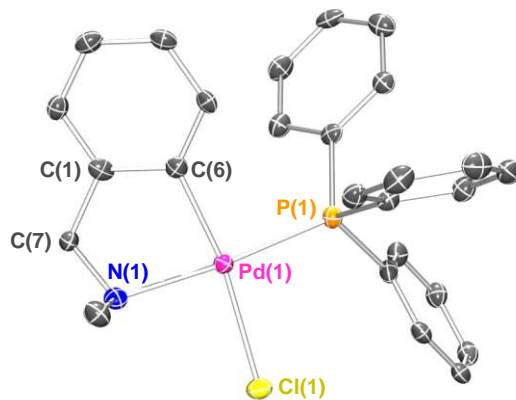


Espectro de RMN de ^1H - $\{^{13}\text{C}\}$ en CDCl_3 del complejo **2B**

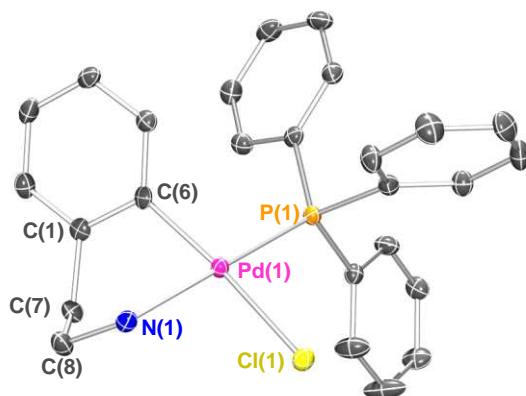


Espectro de RMN de ^1H - $\{^{13}\text{C}\}$ en CDCl_3 del complejo **2D**

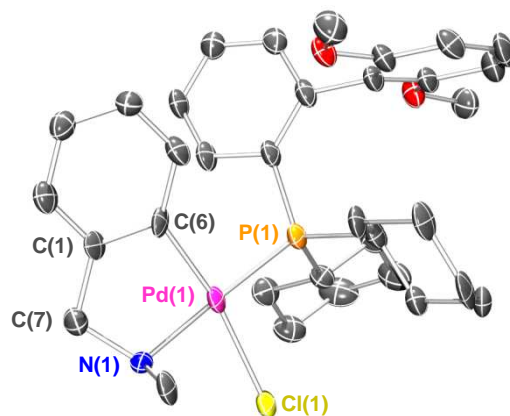
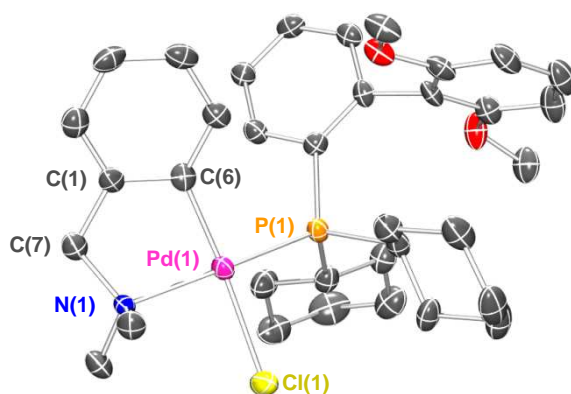
Mediante evaporación lenta de disoluciones en diclorometano/*n*-hexano de los complejos **2B**, **2D** y **3B**, y en diclorometano/éter de **3C** se han conseguido cristales adecuados para la resolución de su estructura molecular por difracción de RX.



Estructura cristalina del compuesto **2B**



Estructura cristalina del compuesto **2D**

Estructura cristalina del compuesto **3B**Estructura cristalina del compuesto **3C**

La unidad asimétrica de los cristales está formada por una molécula del compuesto ciclometalado y una molécula de diclorometano en el caso de **2B**, **2D** y **3B** o éter en **3C**.

En los compuestos el átomo de paladio está coordinado al átomo de cloro Cl(1), al átomo de fósforo P(1) de la fosfina y a los átomos de carbono C(6), del anillo fenílico y N(1), ambos del ligando ciclometalado. La geometría de coordinación es planocuadrada ligeramente distorsionada como se desprende del valor promedio del plano de coordinación de entre 0.02 y 0.06 Å, salvo para el compuesto **3C** en el cual la desviación es de 0.13 Å, debido a una ligera distorsión tetraédrica entorno al átomo de paladio. El ligando fosfina se

sitúa *trans* al nitrógeno de la amina, demostrando una vez más la tendencia que tienen estos ligandos a evitar situarse *trans* al carbono fenílico por el denominado efecto *transfobia*^{12,13}.

Las distancias Pd-N (2.099(4)-2.152(5) Å), Pd-C (1.997(3)-2.016(6) Å), Pd-Cl (2.4047(16)-2.4100(16) Å) y Pd-P (2.2452(11)-2.2778(18) Å) son similares a las observadas en otros complejos de paladio(II) con fosfina^{14,15}.

El metalociclo de seis miembros en el compuesto **2D** muestra una conformación bote en donde los átomos C(1), C(6), C(8) y N(1) se encuentran en el mismo plano (con una desviación media de 0.02 Å) mientras que los átomos de Pd y C(7) están por debajo del mismo 1.06 y 0.68 Å, respectivamente.

Los compuestos **2B**, **3B** y **3C** muestran en su estructura un anillo metalociclo de cinco miembros, en dicho anillo se puede observar una planaridad entre los átomos C(1), C(6), C(7) y Pd (desviación media de 0.004-0.029 Å) encontrándose el nitrógeno de la amina desviado *ca.* 0.6 Å de dicho plano.

¹² J. Vicente, J. A. Abad, F. S. Hernández-Mata, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3848.

¹³ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2389.

¹⁴ R. Mosteiro, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez-Castro, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1824.

¹⁵ A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organomet.*, **2011**, 30, 386.



RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

- Los ligandos base de Schiff **a** y **b** reaccionan con acetato de paladio(II) dando lugar a los complejos dímeros con ligandos acetato puente **1a** y **1b**, en los que los ligandos actúan como bidentados [C,N] a través del carbono *orto*-C6 del anillo bencilidénico y del nitrógeno imínico. Estos dímeros presentan una estructura de “libro semiabierto” en la que los ligandos se encuentran enfrentados en disposición cuasiparalela.
- El ligando base de Schiff **c** reacciona con acetato de paladio(II) para dar lugar al compuesto mononuclear **1c**, en el que dicho ligando se comporta como tridentado [C,N,N], uniéndose al metal a través del carbono *orto*-C6 del anillo bencilidénico y de los átomos de nitrógeno imínico y amínico. La cuarta posición de coordinación del paladio se encuentra ocupada por un ligando acetato terminal.
- El tratamiento de los ligandos **a** y **c** con Pd₂(dba)₃ conduce a la obtención de los complejos ciclometalados **1a'** y **2c**, respectivamente, metalados en la posición C2 por adición oxidante al enlace C-Br. En el caso del ligando **a** se obtiene un complejo dímero con puentes bromo en el que dicho ligando se comporta como bidentado [C,N], y en el caso del ligando **c** este se comporta como tridentado [C,N,N] obteniéndose un compuesto mononuclear con el ligando bromo actuando como ligando terminal.
- La reacción del ligando base de Schiff **d** con tetracloropaladato potásico da lugar al compuesto ciclometalado mononuclear **1d**, con el ligando actuando como tridentado [C,N,N] y la cuarta posición de coordinación del paladio ocupada por un ligando cloro que actúa como ligando terminal.
- Los ligandos base de Schiff **e** y **f** derivados de *orto*-aminofenoles, reaccionan con acetato de paladio(II) sufriendo una doble desprotonación y dando lugar a los complejos con estructura tetranuclear, **1e** y **1f**, en los que el ligando actúa como tridentado [C,N,O] uniéndose al átomo de paladio a través del carbono *orto*-C6 del anillo bencilidénico, del nitrógeno imínico y del oxígeno del grupo fenol. La cuarta posición de coordinación del átomo de paladio está ocupada por el oxígeno fenolato de otra unidad ciclometalada, que se encuentra actuando como bidentado puente en un tetrámero que contiene un anillo

Pd_4O_4 y en el que los ligandos ciclometalados se encuentran enfrentados dos a dos.

- La reacción de ligandos tiosemicarbazona **g** y **h** con $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ y $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$, respectivamente, no conduce a la obtención del compuesto ciclometalado esperado, sino que se obtienen los compuestos de coordinación dinucleares **1g** y **1h**. En estos complejos los átomos de paladio se encuentran coordinados al ligando tiosemicarbazona a través del nitrógeno del grupo imino y del átomo de azufre, y unidos por dos ligandos cloro que actúan como puentes.
- Los productos ciclometalados derivados de piperonal presentan el enlace Pd-C en el átomo de carbono en *orto* más cercano al sustituyente, es decir, éste no impide estéricamente el ataque a dicho carbono.
- La reacción de los complejos con ligandos halógeno puente **2a**, **1a'** y **2b** con la difosfina bis(difenilfosfino)metano en relación molar compuesto ciclometalado:difosfina 1:2, provoca la ruptura del puente dando lugar a los complejos mononucleares iónicos **4a**, **3a'** y **4b**, en los cuales la difosfina actúa como ligando bidentado quelato.
- La reacción de los complejos ciclometalados **2a**, **1a'** y **2b** con ligandos difosfina en relación molar compuesto ciclometalado:difosfina, 1:1 da lugar, tras la ruptura del enlace puente halógeno, a la obtención de los complejos dinucleares neutros **5a**, **4a'** y **5b** en los cuales la difosfina actúa como ligando bidentado puente.
- La reacción de bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (trifos) con los complejos **2a**, **1a'** y **2b**, conduce a la obtención de los compuestos mononucleares iónicos **3a**, **2a'** y **3b**, en los que esta fosfina se encuentra actuando como ligando tridentado quelato, expulsando de la esfera de coordinación a los ligandos halógeno, pero manteniendo tanto el enlace Pd-C como el Pd-N, por lo que el paladio presenta el inusual índice de coordinación cinco.

- La reacción de los compuestos **1c**, **2c** y **3c**, en los que el ligando se comporta como tridentado [C,N,N], y trifenilfosfina (en relación compuesto ciclotmetalado:fosfina, 1:1), provoca la ruptura del enlace Pd-NMe₂ dando lugar a los complejos **4c**, **5c** y **7c** en los que ahora el ligando actúa como bidentado [C,N] y la fosfina se encuentra en disposición *trans* al nitrógeno.
- Sin embargo, si previamente a la reacción con trifenilfosfina, en el caso de los derivados **2c** y **3c**, se lleva a cabo la extracción del ligando halógeno de la esfera de coordinación del paladio, mediante reacción con una sal de plata, se obtienen los compuestos **6c** y **8c** en los que se mantiene la tricoordinación del ligando al paladio.
- La reacción del compuesto ciclotmetalado tetranuclear **1e** con trifenilfosfina, en proporción complejo ciclotmetalado:monofosfina 1:4, provoca la ruptura del tetrámero obteniéndose el compuesto monomérico **2e**, en el que el ligando continúa tricoordinado y el átomo de fósforo ocupa la cuarta posición de coordinación del paladio en disposición *trans* al nitrógeno imínico.
- Los complejos de coordinación **1h** y **1g** reaccionan con trifenilfosfina (en relación molar 1:2), rompiéndose el puente halógeno y obteniéndose los compuestos mononucleares **2h** y **2g**, en los que la fosfina se coordina al Pd situándose *trans* al nitrógeno imínico.
- La reacción de los compuestos ciclotmetalados **1a**, **2a** y **2b** con carbenos monodentados, generados *in situ* por desprotonación de las sales de imidazolio correspondientes (en relación molar 1:2), conduce a la obtención de los compuestos **6a-10a** y **6b**. Dicha reacción no afecta al anillo ciclotmetalado, aunque si provoca la rotura del puente acetato o halógeno en los dímeros de partida, entrando el ligando carbeno a formar parte de la esfera de coordinación del átomo de paladio en disposición *trans* al nitrógeno imínico.
- La reacción de transmetalación del ciclotmetalado dímico con puentes cloro **2a** con ligandos carbeno polidentados, da lugar a la obtención de los derivados mononucleares **11a** y **12a**, en los que el carbeno se coordina al átomo de paladio *trans* al nitrógeno imínico, y el ligando cloro puente pasa ahora a ser terminal.

- El compuesto ciclometalado dímero con puentes acetato **1a**, experimenta también una reacción de transmetalación con un ligando carbeno polidentado, obteniéndose en este caso el complejo dímero **13a**, en el que el ligando carbeno actúa como puente entre dos fragmentos ciclometalados, enlazándose el carbeno en disposición *trans* al nitrógeno imínico, y ocupando la cuarta posición de coordinación de los paladios los ligandos acetato que pasan a ser terminales.
- La reacción de los compuestos ciclometalados con ligandos tridentados [C,N,N] **1c** y **3c** con carbenos generados *in situ* por desprotonación de las sales de imidazolio correspondientes, da lugar a especies mononucleares iónicas, **9c-12c**, en las que el ligando sigue tricoordinado, el carbeno ocupa ahora la cuarta posición de coordinación y el halógeno actúa como contraión.
- El compuesto ciclometalado mononuclear **1c** reacciona con ligandos carbeno polidentados mediante una reacción de transmetalación, generándose las especies mononucleares iónicas **13c** y **14c**, en las que el ligando sigue actuando como tridentado [C,N,N] y el carbeno se coordina al átomo de paladio *trans* al nitrógeno imínico.
- Sin embargo, la reacción de **1c** con la sal de plata del carbeno polidentado (**2m**) conduce a la obtención del compuesto iónico dinuclear **15c**, en el que el carbeno actúa como puente entre dos fragmentos ciclometalados, en los que el ligando base de Schiff sigue actuando como tridentado [C,N,N] en uno de dichos fragmentos, y en el otro como bidentado [C,N].
- El enlace puente Pd-O-Pd del derivado tetranuclear **1e**, se rompe por reacción con ligandos carbeno, y se obtienen las especies mononucleares **3e-6e**, en las que el carbeno ocupa ahora la cuarta posición de coordinación del paladio.
- La reacción de diferentes bencilaminas sustituidas **A-C** con acetato de paladio(II), seguida por una reacción de metátesis con NaCl da lugar a los complejos dímeros **1A-1C**, en los cuales los ligandos cloro están actuando como puentes entre dos unidades ciclometaladas.

- No ha sido posible preparar el derivado ciclometalado de feniletilamina por reacción directa de esta amina, por ello se ha empleado su triflato que se ha hecho reaccionar con acetato de paladio(II) y posteriormente se ha tratado el crudo de reacción con una disolución acuosa de NaCl para obtener el compuesto ciclometalado dímero con puentes cloro **1D**.
- Por reacción de los compuestos dímeros **1A-1D** con ligandos monofosfina, en relación molar 1:2, se ha obtenido los compuestos ciclometalados mononucleares (**2A-2D**, **3A-3D**) en los cuales se ha roto la estructura dimérica, entrando la fosfina en la esfera de coordinación del paladio en posición *trans* al nitrógeno.

- The reaction of the Schiff base ligands **a** and **b** with palladium(II) acetate yields the dimeric cyclometallated complexes **1a** and **1b**, respectively with acetate bridging ligands. The Schiff base ligand acts as bidentate [C,N] through *ortho*-C6 carbon atom and iminic nitrogen. The molecular structure corresponds to the *anti* isomer with the cyclometallated moieties in an “open book” disposition.
- Schiff base **c** reacts with palladium(II) acetate to give mononuclear compound **1c**, in which the ligand acts as [C,N,N] tridentate. The fourth coordination position of the palladium atom is occupied by a monodentate acetate ligand.
- Treatment of ligand **a** with Pd₂(dba)₃ yields the dimeric cyclometallated complex **1a'**, after an oxidative addition reaction, in which the Schiff base ligand acts as [C,N] bidentate and two bromo atoms as bridging ligands.
- Similarly, ligand **c** experiments the oxidative addition reaction with Pd₂(dba)₃ to give the mononuclear complex **2c** in which the ligand behaves as [C,N,N] tridentate.
- Reaction of Schiff base ligand **d** with potassium tetrachloropalladate gives the mononuclear compound **1d**, in which the ligand acts as [C,N,N] tridentate and the fourth coordination position of the palladium atom is occupied by a chloride ligand.
- Treatment of Schiff bases **e** and **f** with palladium(II) acetate gives tetranuclear species, **1e** and **1f**, after double deprotonation of the ligand at the metallated phenyl carbon atom and the OH phenol oxygen. Each palladium atom is bonded to the ligand through an aryl carbon, a C=N nitrogen and a phenolate oxygen atom, and also to a bridging oxygen atom of a neighbouring cyclometallated moiety. Two of the *quasi*-planar Pd-ligand units are parallel and almost orthogonal to the other two parallel monomeric moieties.
- Treatment of potentially [C,N,S] tridentate tiosemicarbazone ligands **g** and **h** with K₂[PdCl₄] in water/methanol and Li₂[PdCl₄]/NaOAc in methanol, respectively, gives the non-cyclometallated dimeric compounds **1g** and **1h**.

In those compounds, each palladium atom is coordinated to the semicarbazone ligand through the iminic nitrogen and the sulfur atom and two chloride ligands bridge the Pd-ligand moieties.

- Treatment of the halide-bridged dinuclear complexes **2a**, **1a'** and **2b** with the tertiary diphosphine bis(diphenylphosphino)methane (1:2 molar ratio) gives the mononuclear ionic compounds **4a**, **3a'** and **4b** in which the phosphine acts as a chelating ligand.
- Treatment of **2a**, **1a'** and **2b** with tertiary diphosphines in 1:1 molar ratio yields the dinuclear neutral complexes **5a**, **4a'** and **5b** in which the diphosphine is bridging two Pd-ligands moieties. Two terminal halogen ligands are also coordinated to the palladium atoms.
- Treatment of the halide-bridged dinuclear complexes **2a**, **1a'** and **2b** with bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine (triphos) yields the mononuclear ionic complexes **3a**, **2a'** and **3b** in which the phosphine acts as tridentate ligand and the Schiff base as [C,N] bidentate. Thus, the palladium atom shows the infrequent five coordination number.
- The reaction of **1c**, **2c** and **3c** with triphenylphosphine (molar ratio 1:1) gives **4c**, **5c** and **7c** where the Pd-NMe₂ bond has been cleaved and the phosphine is coordinated *trans* iminic nitrogen. However, if previously the halogen ligand is extracted with a silver salt, and after the triphenylphosphine is added, the ligand keeps on tricoordinated to the palladium atom, **6c** and **8c**.
- Treatment of the tetranuclear complex **1e** with triphenylphosphine causes the opening of the polynuclear structure after P-O_{bridging} bond cleavage to give **2e**, in which the phosphine is coordinated to the palladium atom in a *trans* to nitrogen disposition.
- The coordination complexes **1h** and **1g** react with triphenylphosphine (molar ratio 1:2) to give mononuclear complexes, **2h** and **2g**, in which the Pd-Cl_{bridging} bonds have been cleaved.

- The reaction of the cyclometallated dimeric complexes **1a**, **2a** and **2b** with monodentate carbenes, (generated *in situ* by deprotonation of imidazolium salts) gives the mononuclear cyclometallated complexes **6a-10a** and **6b**. This reaction doesn't affect to the cyclometallated ring, thus the Schiff base ligand is coordinated in a [C,N] bidentate fashion and the carbene is bonded to the palladium atom in a *trans* to iminic nitrogen disposition. The fourth coordination position of the palladium corresponds to a terminal chloride ligand.
- Reaction of the dimeric complex **2a** with the Ag(I) salt of polidentate carbenes, gives the mononuclear complexes **11a** and **12a** after a transmetallation reaction. These complexes show a structure similar to **6a-10a** in which the carbene is acting as a monodentate ligand, coordinated to the palladium atom in a *trans* to nitrogen fashion.
- However the transmetallation reaction of the dimeric cyclometallated complex **1a** with the Ag(I) salt of the polidentate carbene **2m** gives the dimeric complex **13a**. In this complex the carbene is bridging two cyclometallated fragments in which the Schiff base is [C,N] coordinated to the palladium atom.
- Treatment of tridentate cyclometallated compounds [C,N,N] with carbene ligands generated *in situ* gives the ionic compounds **9c-12c** in which the Schiff base ligand is acting as [C,N,N] tridentate and the carbene is coordinated to the palladium atom *trans* to the iminic nitrogen.
- The mononuclear complex **1c** reacts with polidentate carbenes through a transmetallation reaction to give the ionic species **13c** and **14c**, in which the ligand acts as [C,N,N] tridentate and the monodentate carbene is coordinated *trans* to iminic nitrogen.
- However, the reaction of **1c** with the Ag(I) salt of the polidentate carbene **2m** gives the ionic dinuclear compound **15c**, where the carbene is bridging two cyclometallated fragments. In one fragment the Schiff base ligand is acting as [C,N,N] tridentate while in the other acts as [C,N] bidentate.

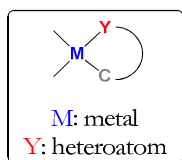
- The reaction of tetrameric complex **1e** with the carbene ligands generated *in situ* gives mononuclear compounds, **3e-6e**, in which the tetranuclear structure has been cleaved after P-O_{bridging} bond breakage. The ligand is acting as [C,N,O] tridentate and the carbene is coordinated *trans* to iminic nitrogen.
- The reaction of bencilamines **A-C** with palladium(II) acetate, followed by treatment with NaCl, gives the dimeric complexes **1A-1C**, in which two chloride ligands are bridging two Pd-ligand cyclometallated units.
- The analogous cyclometallated derivative of amine **D**, **1D**, could not be synthesized directly, instead the triflate salt of **D** was prepared and reacted with palladium(II) acetate. Subsequently, the reaction crude was treated with a saturated solution of NaCl to obtain the dimeric chloro-bridged complex **1D**.
- Treatment of dimeric complexes **1A-1D** with monophosphine ligands (molar ratio 1:2) gives mononuclear cyclometallated complexes, where the phosphine ligands is coordinated *trans* to the iminic nitrogen.



SUMMARY.

1. INTRODUCTION.

Cyclometallated compounds are organometallic complexes which contain a chelate ring constituted by two different bonds: a dative covalent bond between the metallic atom and a heteroatom and a σ metal-carbon bond.



In past decades the chemistry of cyclometallated transition metal complexes has attracted much attention, being the five-membered palladacycles the most widely studied^{1,2}. Cyclometallated complexes show mesogenic³, luminescent and electronic properties⁴ and potential applications in medicine and biology⁵. They also present interesting applications in catalytic^{6,7} and synthetic processes⁸.

Different methods are used to synthesise cyclometallated compounds; the most frequent are cyclometallation reaction (or direct activation of C-H bond), oxidative addition reaction and transmetallation. Among those, the cyclometallation reaction is the main route to synthesise cyclometallated compounds. This reaction goes by a two steps mechanism⁹: initially, the interaction between the donor atom and the metal origins a coordination compound, which, in some cases, can be isolated. Then, the C-H bond is

¹ J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2527.

² A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 403.

³ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 991.

⁴ C. S. Consorti, G. Ebeling, F. Rodembusch, V. Stefani, P. R. Livotto, F. Rominger, F. H. Quina, C. Yihwa, J. Dupont, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 530.

⁵ W. Liu, R. Gust, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 775.

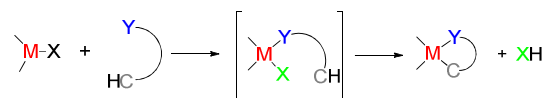
⁶ M. Huang, Y. Feng, Y. Wu, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 376.

⁷ C. Xu, H-M. Li, H. Liu, Z-Q. Zhang, Z-Q. Wang, W-J. Fu, Y-Q. Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 386, 22

⁸ I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 995.

⁹ J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 327.

attacked by the metal, with the formation of M-C bond and the lost of the H atom by the combination with a leaving group.

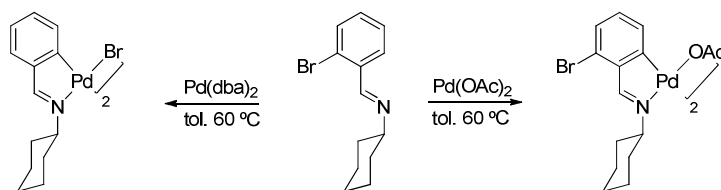


M = metal ; X = leaving group ; Y = donor atom.

The leaving group stability determines the reaction rate and the formation of the cyclometallated compound¹⁰.

The oxidative addition reaction is also a convenient route to prepare cyclometallated compounds. This reaction activates selectively C-X bonds¹¹, leaving C-H ones unaffected and may be used to prepare compounds which cannot be synthesised by direct reaction.

For example¹², the reaction with palladium(II) acetate activates selectively the C6 position of Schiff base ligands whereas the complex metallated at C2 is prepared by oxidative addition with Pd₂(dba)₃.



Many metal atoms may be part of the cyclometallated ring, but the most usual are transition metals, especially the palladium¹³ which complexes were widely used as catalysts in many reactions such as C-C coupling, C-H activation and hydrocarbons oxidation, among others.

¹⁰ M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73.

¹¹ A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85.

¹² J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.

¹³ K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3854.

On the other hand, a multitude of donor atoms belonging to different functional groups form palladacycles as for example nitrogen in imines¹⁴, amines¹⁵ or azobencenes¹⁶, oxygen in oximes¹⁷ or phosphorus in phosphines¹⁸.

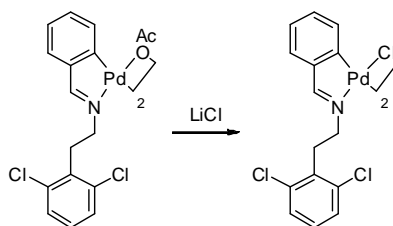
Despite this rich structural variety, the most common palladacycles are derived from tertiary amines and exhibit five- or six-membered rings, which is the habitual size for cyclometallated rings. Even though palladacycles of three and four members are known they are generally unstable as are those larger than six members, which tends to undergo facile reductive elimination.

A particular kind of cyclometallated complexes, derived from terdentate Schiff base ligands present two fused five-membered rings at the metal centre and their structure is determined by the nature of the donor atoms involved, with [C,N,N] ligands yielding mononuclear compounds^{19,20}, and [C,N,O] and [C,N,S] ligands giving mononuclear and tetranuclear complexes²¹⁻²³.

Roughly, the reactivity shown by cyclometallated complexes can affect to the M-C and M-Heteroatom bonds or to the M-coligands bond. The later tends to be more labile than the others because it is not included in the

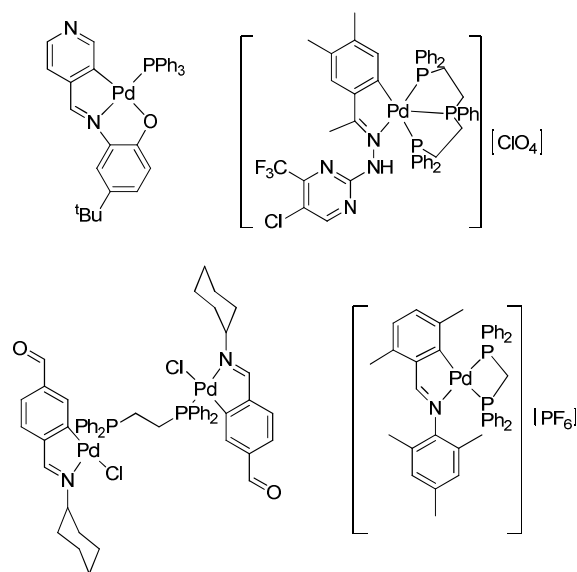
-
- ¹⁴ A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Ruiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30, 386.
- ¹⁵ K. Chen, S. A. Pullarkat, M. Ma, Y. Li, P-H. Leung, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5391.
- ¹⁶ O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, *Organometallics*, **2011**, 30, 4910.
- ¹⁷ R. Giri, J-Q Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14082.
- ¹⁸ L. M. Martínez-Prieto, C. Melero, D. del Río, P. Palma, J. Cámpora, E. Álvarez, *Organometallics*, **2012**, 31, 1425.
- ¹⁹ J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.
- ²⁰ M. Crespo, *Organometallics*, **2012**, 31, 1216.
- ²¹ J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermúdez, J. M. Antelo, A. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, 31, 217.
- ²² N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.
- ²³ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

cyclometallated ring^{24,25}. For example, metathesis reaction which is a facile route to replace acetate ligands for halogen ligands²⁶, leaves the cyclometallated ring unaffected.

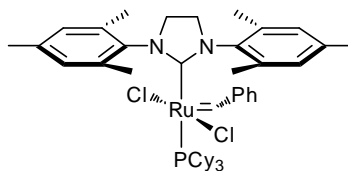


These compounds show a rich reactivity with different nucleophiles. For example, phosphines can act as monodentate²⁷ or polydentate^{28,29} ligands, and, the later may act as chelating or bridging ligands^{30,31} depending on the donor atoms, length of the hydrocarbon chain between phosphorus atoms and the characteristics of the coligands.

-
- ²⁴ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665, 76.
- ²⁵ T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2112.
- ²⁶ J. Albert, R. Bosque, L. D'Andrea, J. Granell, M. Font-Bardía, T. Calvet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3617.
- ²⁷ N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.
- ²⁸ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 764.
- ²⁹ J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. Rodríguez, A. Varela, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2234.
- ³⁰ F. Juliá-Hernández, A. Arcas, D. Bautista, J. Vicente, *Organometallics*, **2012**, 31, 3736.
- ³¹ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Ruíz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309.



Also carbenes may behave as nucleophiles and, particularly, in the last decade, the rise of *N*-Heterocyclic carbenes (NHC) has been so strongly marked, that this ligand class can now be considered as having joined the small, privileged group of broadly catalytically useful ligands comparable with phosphines. Perhaps the best example of the beneficial effect that NHCs can have came from the later generation Grubbs alkene metathesis catalysts, where an NHC replaces a PCy_3 (Cy = cyclohexyl) of the classic bis-phosphine ruthenium catalyst with a great improvement in activity^{32,33}.



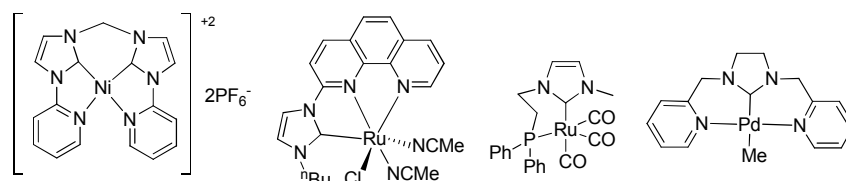
The most used NHCs contains five membered rings derived from imidazole-2-ylidene³⁴ which, in the last years, were functionalized with groups containing donors such as nitrogen^{35,36} or phosphorus³⁷ or even a secondary carbene^{38,39} giving potentially chelating NHCs.

³² J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10103.

³³ M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543.

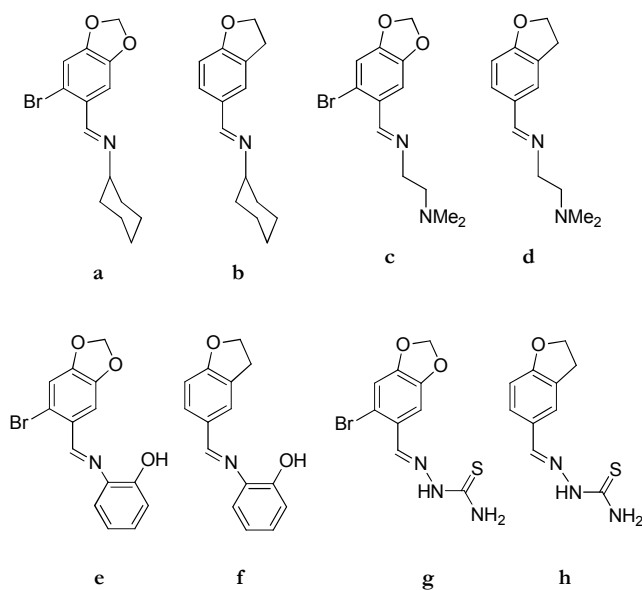
³⁴ T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2112.

³⁵ D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coordination Chem. Rev.*, **2007**, 251, 610.



2. AIMS.

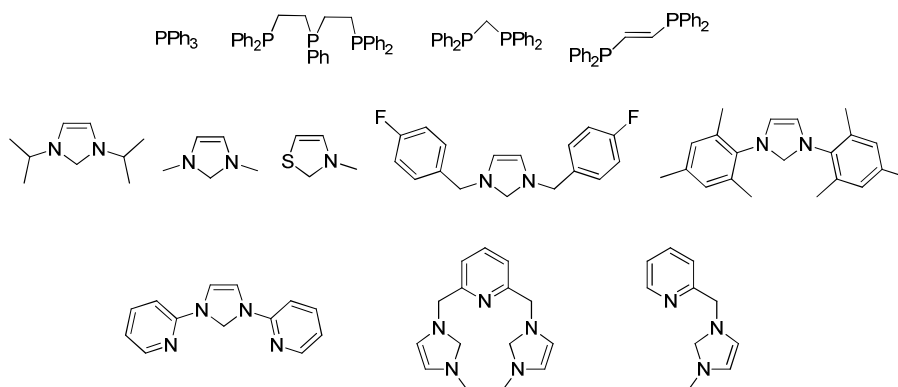
The research carried out during this thesis has been focused on the study of the synthesis and reactivity of cyclometallated complexes with bidentate [C,N] and tridentate [C,N,X] (X = N, O) Schiff base ligands and [C,N,S] thiosemicarbazones.



-
- ³⁶ A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617-618, 546.
- ³⁷ J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, **2011**, 30, 826.
- ³⁸ V. S. Thoi, C. J. Chang, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6578.
- ³⁹ Bo Liu, Xiaolong Liu, Chao Chen, Congyan Chen, Wanzhi Chen, *Organometallics*, **2012**, 31, 282.

These ligands may be metallated via direct C-H bond activation by means of an ordinary cyclometallation reaction. However, the metallation may be directed to an alternative position by an oxidative addition reaction to the C-X bond, giving compounds otherwise impossible to prepare.

We also studied the reactivity between the cyclometallated compounds and mono- or polydentate nucleophiles such as phosphines and NHC carbenes.

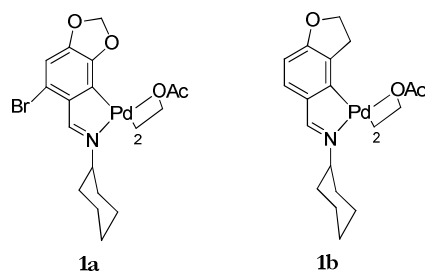


3. RESULTS AND DISCUSSION.

The final products are grouped according to the organic ligand with the purpose of simplifying the discussion.

Synthesis of cyclometallated compounds.

Reaction of ligands **a** and **b** with palladium(II) acetate in toluene at 60 °C gave the cyclometallated dimer compounds **1a** and **1b**, after C-H activation at the C6 position.



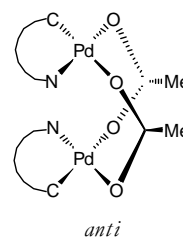
In the IR spectra of complexes **1a** and **1b** the $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretch appeared at lower frequency, *ca.* 24 ppm, than in the free imine spectra, in accordance

with nitrogen coordination to metal center⁴⁰. This was supported by the upfield shift of the HC=N resonance in the ¹H NMR spectra, *ca.* 1.0 ppm⁴¹.

The ¹H NMR spectrum for **1a** showed a singlet assigned to the H3 proton, and the absence of the H6 signal upon metallation at C6. In the case of **1b**, two doublets assigned to the H2 and H3 protons were observed in the spectrum, with the resonance for the H6 proton being absent. The ¹³C-¹H NMR spectra, showed a strong downfield shift of the HC=N and C6 carbon resonances *ca.* 10 and 20 ppm, respectively, as compared to the uncoordinated Schiff bases, confirming the formation of the cyclometallated ring⁴².

The position of the $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ vibration bands in the IR spectra was consistent with the presence of bridging acetate groups⁴³. A singlet resonance *ca.* 2.0 ppm in the ¹H NMR spectra, and two signals at *ca.* 130 and 23 ppm in the ¹³C-¹H NMR were assigned to the equivalent methyl acetate groups (CH_3COO , CH_3COO and CH_3COO resonances, respectively) of the bridging acetate ligands.

Their symmetrical nature was in agreement with an *anti*-disposition of the cyclometallated moieties in an “open book” arrangement. A similar structure has been reported previously in related compounds^{44,45}.



As a result of this almost-parallel arrangement of the cyclometallated moieties, one of the protons of each OCH₂O (**1a**) and OCH₂CH₂ (**1b**) methylene carbons are located inside the “open book” whereas the other is outside and consequently, their resonances were split. Thus, their ¹H NMR spectra showed two singlets at 5.94 and 5.90 ppm for OCH₂O (**1a**) and four multiplets between 4.58 and 2.96 ppm for OCH₂CH₂ (**1b**) protons.

⁴⁰ H. Onoue, I. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431.

⁴¹ Y. A. Ustinyuk, V. A. Chertov, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, C53.

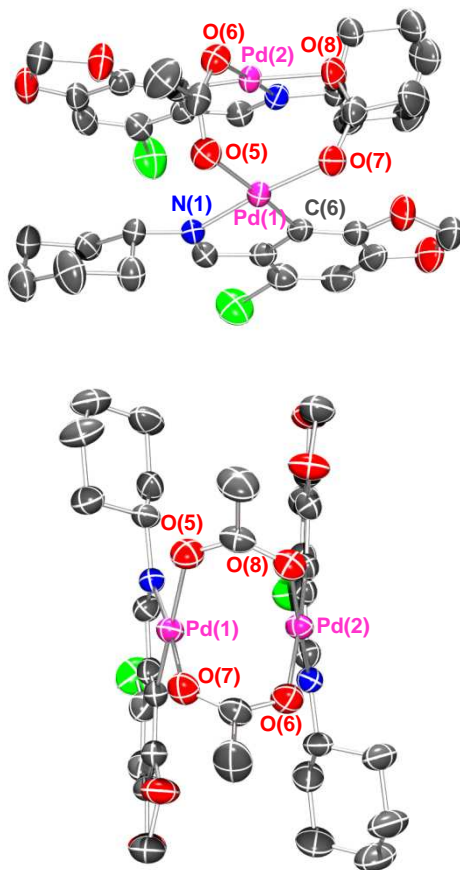
⁴² J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López, G. Alonso, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, 287.

⁴³ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fifth ed. Wiley & Sons, New York, **1997**.

⁴⁴ R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14, 634.

⁴⁵ P. G. Evans, N. A. Brown, G. J. Clarkson, C. P. Newman, J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1251.

The molecular structure for **1a** was confirmed by single crystal X-Ray diffraction. The crystal consists of dinuclear molecules separated by van der Waals distances. The molecular structure corresponds to the *anti* isomer with the cyclometallated moieties in an “open book” disposition linked by two acetate bridging ligands⁴⁶.



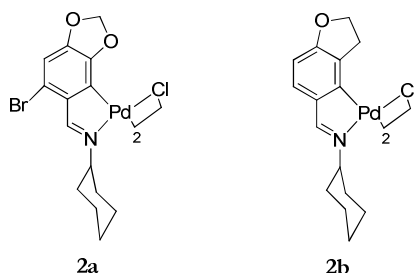
Molecular structure of complex **1a**

⁴⁶ B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juíz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.

The Pd(1)-Pd(2) bond length of 2.8601(4) Å is similar to the values reported for related complexes⁴⁷ and may be regarded as non-bonding. Each palladium atom shows a slightly distorted square-planar geometry and is bonded to a nitrogen and a carbon atom from the organic ligand, and to two oxygen atoms from the two bridging acetate groups.

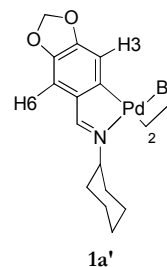
The difference between Pd-O bond lengths was reflected by the greater *trans* influence of the metallated carbon as compared to the imine nitrogen atom, [P-O_{*trans*-C}, 2.130(2) Å; P-O_{*trans*-N}, 2.035(2) Å].

Treatment of **1a** and **1b** with sodium chloride in a mixture of acetone/water yielded the chloride-bridged complexes.



The IR, ¹H and ¹³C-¹H} NMR spectra were similar to those described for **1a** and **1b**, with the most noticeable difference being the absence of any spectral data corresponding to the acetate ligands. The resonances of OCH₂O (**1a**) and OCH₂CH₂ (**2b**) methylene protons in ¹H NMR appeared simplified in agreement to the almost flat disposition of the cyclometallated moieties^{48,49}.

The C-Br bond in ligand **a** could be activated by treatment with tris(dibenzilideneacetone)palladium(0) in toluene at 80 °C. The oxidative addition reaction afforded **1a'**; the ¹H NMR spectrum showed two singlets at 7.40 and 6.98 ppm assigned to the H3 and H6 nuclei, respectively, and



⁴⁷ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2389.

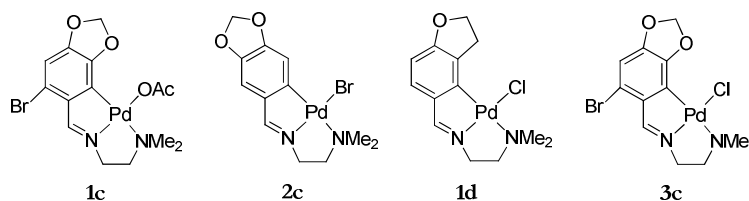
⁴⁸ A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3260.

⁴⁹ A. Crispine, M. Ghedini, F. Neve, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 448, 241.

the MS-FAB spectrum showed the cluster of peaks assigned to the molecular ion $[(L-H)_2Pd_2Br_2]^+$ in agreement with the binuclear structure proposed.

Reaction of **c** and **d** with palladium acetate or potassium tetrachloropalladate afforded **1c** and **1d** after C-H activation at the C6 carbon.

The 1H NMR spectrum for **1c** showed a singlet at 6.61 ppm assigned to the H3 proton, and the absence of the H6 signal, confirming metallation at C6. In the 1H NMR spectrum of **1d** the initial two doublets, assigned to H2 and H3 protons in the spectrum of the free ligand were present but the H6 singlet is absent, in agreement with metallation at the C6 carbon.

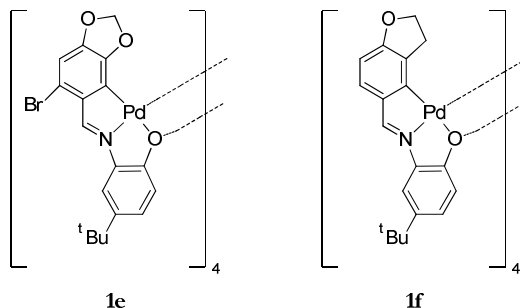


The C2-Br bond in ligand **c** could be activated by treatment with tris(dibenzilideneacetone)dipalladium(0) in toluene at 80 °C to give **2c**. The 1H NMR spectrum of **2c** showed two singlet resonances at 7.51 and 6.61 ppm, assigned to the H6 and H3 hydrogen atoms, respectively, confirming the metallation at C2.

The IR spectra for **1c**, **2c** and **1d** showed the $\nu(C=N)$ stretch at lower frequency, between 42 and 17 cm^{-1} , as compared to the free imines, in accordance with nitrogen coordination to the metal centre⁴⁰. This observation was supported by the upfield shift of the $H C=N$ resonance in the 1H NMR spectra, *ca.* 0.5 ppm⁴¹. The resonances *ca.* 3.8 and 2.9 ppm were assigned to the $C=NCH_2$ and CH_2NMe_2 protons, respectively. The singlet *ca.* 2.7 ppm assigned to the NMe_2 protons was shifted to higher frequency *ca.* 0.5 ppm consequent upon coordination of the amine nitrogen atom to the palladium. Consequently, the ligand is bonded through a phenyl carbon atom and the imine and amine nitrogen atoms to the palladium, giving a complex with two fused rings at the metal centre.

Reaction of **1c** with aqueous sodium chloride gave **3c**, after exchange of the acetate group by a chloride ligand. The IR and 1H NMR spectra were similar to those described for **1c**, with the most noticeable difference being the absence of spectral data assignable to acetate ligands.

Treatment of **e** and **f** with palladium(II) acetate in dry toluene at 60 °C gave the tetranuclear complexes **1e** and **1f**, after C-H activation at the C6 carbon, *ortho* to the OCH₂O or OCH₂CH₂ groups, in a similar manner to previously reported complexes derived from related [C, N, O] ligands^{50,51}.



The FAB mass spectra of **1e** and **1f** showed the cluster of peaks characteristic of the [M]⁺ and the [MH]⁺ fragments centred at 1921 and 1598 amu with the isotopic pattern characteristic of a tetranuclear complex.

The IR spectra showed the shift of the $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretch towards lower wavenumbers, 29 (**1e**) and 47 (**1f**) cm⁻¹, as compared to the free ligand upon coordination of the imine nitrogen, and absence of the $\nu(\text{OH})$ vibration band, in accordance with loss of the OH proton^{52,53}. Absence of $\nu(\text{COO})$ bands precluded the formulation of the species as monomers or dimmers with acetate ligands *vide supra*.

In the ¹H NMR spectra of these complexes, the absence of the OH and H6 resonances confirmed the coordination of the ligands through the C6 carbon and the phenolate oxygen. The spectra also showed the upfield shift of the HC=N protons. However this shift, and those corresponding to OCH₂O (**1e**) and OCH₂CH₂ (**1f**) resonances, were considerably higher than the value expected. This observation is probably due to the tetranuclear structure (*vide*

⁵⁰ C. Chen, Y. Liu, S. Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1806.

⁵¹ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.

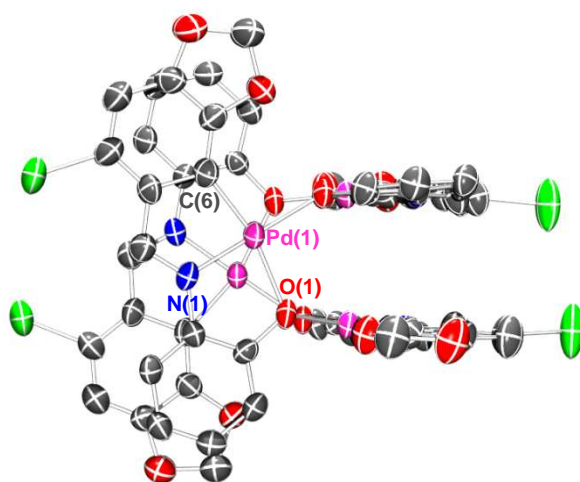
⁵² A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 105.

⁵³ C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82.

infra) of the complex which puts these protons in the shielding area of a phenyl ring belonging to a neighbouring metallated ligand^{54,55}.

The OCH₂O protons (**1e**) gave rise to two doublets at 5.69 and 5.34 ppm [$^2J(\text{HH}) = 1.4$] and the OCH₂CH₂ protons (**1d**) to four multiplets [4.18, 3.94 ppm (CH₂^a), 2.79, 2.49 ppm (CH₂^b)] showing the diastereotopic nature of these protons due to the tetrameric structure of the complexes.

Suitable crystals of compound **1e** were grown from slowly evaporating a chloroform/*n*-hexane solution.



Molecular structure of **1e**
(*tert*-butyl groups were omitted for clarity reasons)

The core of the tetrameric molecule consists of an eight-membered ring with alternating palladium and oxygen atoms. The asymmetric unit contains a quarter of the molecule and the complete molecule is generated by a fourfold rotoinversion axis which passes through the middle of the Pd₄O₄ core.

Each palladium atom is bonded to the ligand through an aryl carbon, a C=N nitrogen and a phenoxy oxygen atom, and also to a bridging oxygen atom

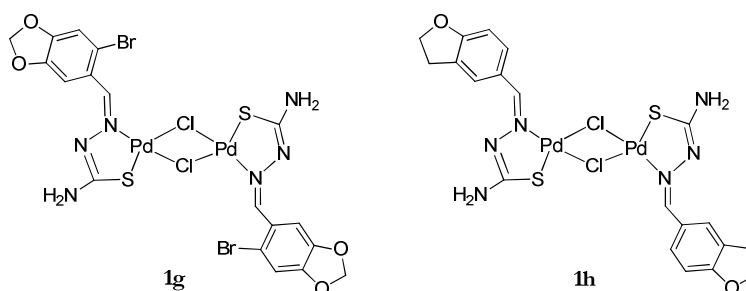
⁵⁴ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

⁵⁵ D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199.

of a neighbouring cyclometallated moiety. Thus, each palladium atom belongs to two fused five-membered rings, which are planar and coplanar with the phenol ring, the metallated phenyl ring and the OCH₂O or the OCH₂CH₂ ring. Two of the *quasi*-planar Pd ligand units are parallel and almost orthogonal to the others two parallel monomer moieties.

The *trans* influence of the σ -bonded carbon is clearly illustrated by the lengthening of the palladium-oxygen distance *trans* to carbon, 2.107(6), as compared to *trans* to nitrogen 2.035(6) Å.

Treatment of potentially tridentate [C,N,S] thiosemicarbazone ligands **g** and **h** with K₂PdCl₄ in water/methanol and Li₂PdCl₄/NaOAc in methanol, respectively, gave the non-cyclometallated compounds **1g** and **1h**.



The ¹H NMR spectra showed the H6 signal demonstrating that these compounds were not metallated. The HC=N proton resonance were not significantly shifted, probably because the C=N bond was not included in the cyclometallated ring.

The IR spectrum showed the shift of the C=N stretch towards lower wavenumbers (*ca.* 22 cm⁻¹) as compared to the free ligands, indicating nitrogen to palladium coordination of the C=N group⁴⁰.

The spectra also showed the absence of the NH protons, which is indicative of the C=S double bond was delocalized^{56,57}.

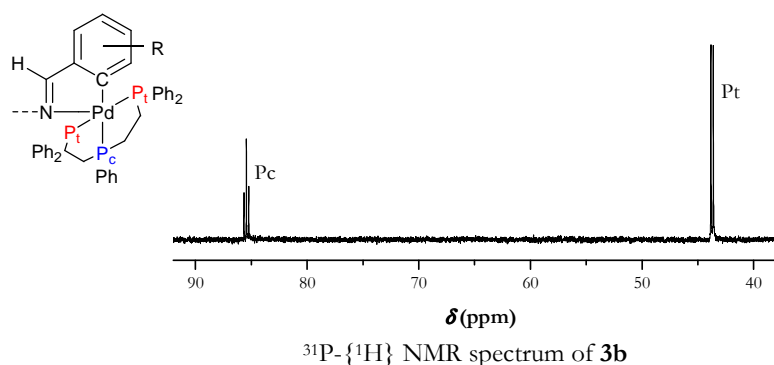
⁵⁶ L. Adrio, G. Alberdi, A. Amoedo, D. Lata, A. Fernández, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2197.

⁵⁷ T. Kawamoto, Y. Kushi, *Chem. Lett.*, **1992**, 1057.

Reactivity with phosphines.

Treatment of the halide-bridged dinuclear complexes **2a**, **2b** and **1a'** with bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine (triphos) and ammonium hexafluorophosphate in a 1:2 molar ratio in acetone at room temperature yielded the mononuclear complexes **3a**, **3b** and **2a'** (see schemes I-III, pages 301-303).

The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of these complexes showed a triplet (*ca.* 80 ppm, 1P , $^3J(\text{PP}) \sim 25$ Hz) and a doublet (*ca.* 40 ppm, 2P), shifted to higher frequency with respect to the free phosphine, in agreement with phosphorus coordination to the metal center. This observation is in accordance with two mutually *trans* phosphorus atoms and the third phosphorus nearly *trans* to the metallated carbon. The ^{31}P resonance of the central phosphorus nucleus appeared at higher frequency due to the *trans* influence of the carbon atom.



The IR, ^1H and $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra showed that Pd-C and Pd-N bonds were not cleaved upon reaction with triphos and, consequently the palladium atom was five-coordinated⁵⁸⁻⁶⁰. The conductivity data were consistent with 1:1 electrolytes⁶¹.

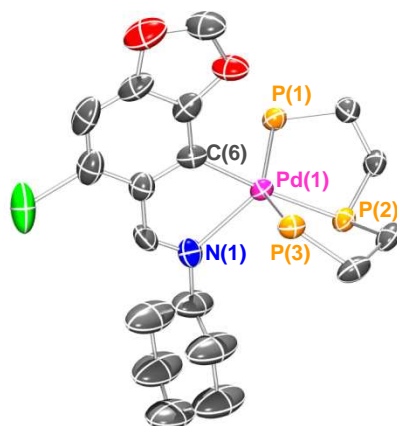
⁵⁸ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

⁵⁹ M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4583.

⁶⁰ A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

⁶¹ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

The molecular structure proposed has been confirmed by the X-ray diffraction data. Suitable crystals of **3a** were grown from slowly evaporating dichloromethane/*n*-hexane solution.



Molecular structure of the cation of the complex **3a**
(phenyl groups were omitted for clarity reasons)

The crystal structure comprises a mononuclear cation and a hexafluorophosphate anion. The palladium atom is bonded to the adjacent *ortho* carbon of the phenyl ring, C(6), to the nitrogen atom, and to the three phosphorous atoms of the tridentate phosphine ligand. The geometry is halfway between square-pyramidal (with the palladium, metallated carbon atom and the three phosphorous atoms in the basal plane, and the iminic nitrogen at the apical position) and trigonal-bipyramidal (with the palladium, nitrogen and terminal phosphorous atoms in the equatorial plane, and the metallated carbon atom and the central phosphorous atom at the apical positions).

The Pd-P bond lengths are similar to those found in related Pd(II) complexes^{62,63} and suggest a slightly partial double bond between the palladium and phosphorous atoms⁶⁴.

⁶² M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4583.

⁶³ R. B. Bedford, M. Betham, C. P. Butts, S. J. Coles, M. Cutajar, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, P. N. Scully, S. Wimperis, *Dalton Trans.*, **2007**, 459.

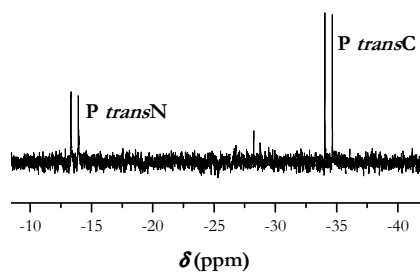
⁶⁴ J. M. Vila, M. Gayoso, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, N. A. Bailey, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 511, 129.

Bidentate phosphines may behave as bridging or chelating ligands depending on the relative cyclometallated complex/diphosphine molar ratio used in the synthesis.

In accordance with this, treatment of the halide-bridged dinuclear complexes **2a**, **2b** and **1a'** with bis(diphenylphosphino)methane (dppm) in a 1:2 molar ratio in the presence of NH_4PF_6 gave the mononuclear compounds **4a**, **4b** and **3a'**, respectively, as 1:1 electrolytes (see schemes I-III, pages 301-303).

The ^1H NMR spectra of the complexes showed the $\text{HC}=\text{N}$ resonance *ca.* 8.40 ppm, coupled to the ^{31}P nucleus *trans* to nitrogen. This observation in addition to other characteristics shown by the IR, ^1H and $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra (*vide supra*) confirmed that the phosphine coordination to the palladium atom didn't cause the opening of the cyclometallated ring.

The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra showed two doublets ($^2J(\text{PP}) \sim 70$ Hz), for the two non-equivalent phosphorus. The assignment of these signals was made on the assumption that a ligand of greater *trans* influence shifts the resonance of the phosphorous atoms *trans* to it to lower frequency.

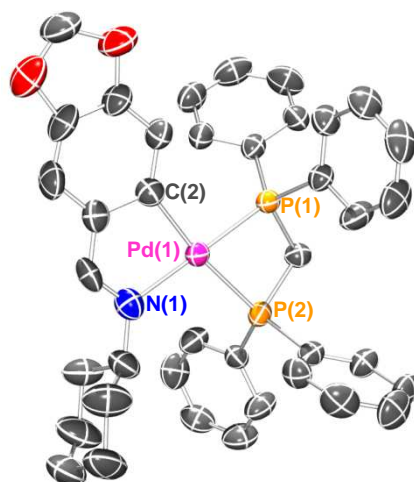


$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **4b**

The ^{31}P chemical shifts were clearly influenced by the four-membered ring size of the phosphine chelate⁶⁵, which gave a negative Δ_{R} and shifted upfield their resonance.

The molecular structure for **3a'** was determined by single crystal X-ray diffraction. The crystals consist of discrete molecules, separated by normal van der Waals distances.

⁶⁵ P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.



Molecular structure of the cation of the complex **3a'**

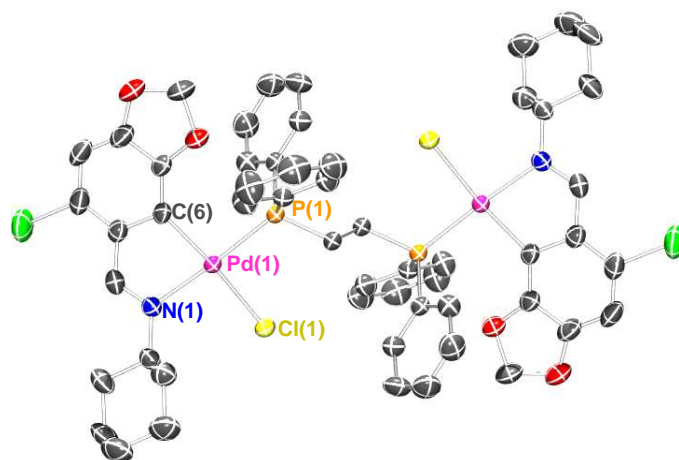
The coordination sphere around the palladium consist of a nitrogen atom of the imine group, an *ortho* carbon atom of the phenyl ring, C2, and two phosphorus atoms from the chelating dppm. The sum of angles at palladium are approximately 360°, with the distortions more noticeable in the somewhat reduced “bite” angles C(2)-Pd(1)-N(1), 82.2(3)°, consequent upon chelation. The requirements of the four-membered chelate ring of the phosphine force the bond angles P(1)-Pd(1)-P(2) to 73.50(7)°. The different influence of the phenyl carbon and imine nitrogen atoms is clearly illustrated by the Pd-P distance *trans* to carbon, Pd(1)-P(1), and *trans* to nitrogen, Pd(1)-P(2), 2.248(2) *versus* 2.365(2) Å.

Treatment of the halide-bridged dinuclear complexes **2a**, **2b** and **1a'** with tertiary diphosphines in a 1:1 molar ratio gave the dinuclear compounds **5a**, **5b** and **4a'** with the diphosphine in a bridging mode (see schemes I-III, pages 301-303). The mass spectroscopy confirmed the dinuclear nature of these complexes.

The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra showed one singlet between 26.7 and 35.8 ppm, indicating the equivalence of the phosphorous nuclei and the symmetric nature of the complexes. The chemical shift is in agreement with a phosphorus *trans* to nitrogen disposition.

The IR, ^1H and $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra confirmed that the cyclometallated ring has not been cleaved by the phosphine.

Single crystals of complex **5a** suitable for X-ray structural analyses were obtained.



Molecular structure of complex **5a**

The geometry around the palladium atom is slightly distorted square-planar. The four-coordinated palladium(II) atoms are bonded to an adjacent *ortho* carbon atom, C6, and to the nitrogen atom of the imine group of the deprotonated Schiff base ligand and to a chloride atom (*trans* to carbon). A phosphorous atom from the diphosphine ligand which bridges the two metal centers completes the palladium coordination sphere.

The palladium-nitrogen bond length, 2.102(3) Å, is longer than the single bond predicted value of 2.011 Å⁶⁶, and reflects the *trans* influence of the phosphorous atom^{67,68}.

⁶⁶ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, S1.

⁶⁷ T. Suzuki, A. Morikawa, K. Kashiwabara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 2539.

⁶⁸ A. Habtemariam, B. Watchman, B.S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1306.

The reactivity of complexes with [C,N,N] tridentate Schiff bases and triphenylphosphine was also studied showing that the reaction conditions determine their coordination mode, as bidentate [C,N] or tridentate [C,N,N].

Thus, reaction of the cyclometallated monomers **1c**, **3c** and **2c** with triphenylphosphine in a 1:1 molar ratio in acetone gave **4c**, **5c** and **7c**, respectively (see scheme VI, page 306).

The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra showed a singlet resonance between 35.80 and 39.63 ppm, shifted to higher frequency as compared to the free phosphine spectrum, in agreement with phosphorous coordination to metal centre in a *trans* to nitrogen disposition.

In the ^1H NMR spectra some of the proton resonances, OCH_2O (**4c** and **5c**) and H3 (**7c**), were shifted towards lower frequency by *ca.* 1.4 ppm as compared to the parent cyclometallated complexes, due to the shielding effect of the phosphine phenyl groups, confirming the N-Pd-P *trans* geometry⁶⁹.

The NMe_2 resonance in the ^1H NMR spectra appeared at *ca.* 2.2 ppm suggesting that the NMe_2 group was not coordinated (2.29 ppm for the non-coordinated ligand)⁷⁰. Furthermore, in the $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of complex **5c** the resonance corresponding to the NMe_2 carbon appeared at 45.15 ppm (45.78 ppm in the spectrum of the free ligand) and the separation of the two methylene resonances $\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (3 ppm) confirmed Pd- NMe_2 bond cleavage. Thus, the Schiff base ligand was solely bonded to the metal through the imine nitrogen and the phenyl carbon atoms in a bidentate [C,N] fashion.

Furthermore, treatment of a solution of **3c** or **2c** with silver trifluoromethanesulfonate, followed by reaction with triphenylphosphine in acetone yielded the cyclometallated compounds **6c** and **8c**, respectively (see scheme VI, page 306).

Conductivity measurements in dry acetonitrile solutions showed these complexes to be 1:1 electrolytes. The ^1H NMR spectra showed the $\text{HC}=\text{N}$ and the H3 (**8c**) resonances as doublets coupled to the ^{31}P nucleus with J values of 9.7 and 4.5 Hz respectively; and the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra showed a singlet resonance *ca.* 35 ppm; these findings were in agreement with a phosphorous

⁶⁹ S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2945.

⁷⁰ B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 71.

trans to nitrogen geometry. The OCH₂O (**6c**), H3 (**8c**) and NMe₂ resonances, were shifted to lower frequency shielded by the phosphine phenyl rings.

Coordination of the amine nitrogen to the palladium atom was confirmed by the low-field shift of the NMe₂ resonance in the ¹³C-¹H NMR spectra, *ca.* 48 ppm, similar to the value found for **2c** and **3c**, and by the separation of the two methylene resonances C=NCH₂CH₂NMe₂ [10 ppm (**6c**), 15 ppm (**8c**)]. Thus, the palladium metal centre was coordinated to both the imine and amine nitrogen atoms, with the phosphine ligand occupying the fourth coordination site, left vacant after halide abstraction.

Treatment of **1e** with triphenylphosphine in 1:4 molar ratio, gave the mononuclear complex **2e** (see scheme X, page 309), with opening of the polynuclear structure after P-O_{bridging} bond cleavage.

The ¹H NMR spectrum showed the HC=N resonance as a doublet coupled to the ³¹P nucleus and the ³¹P-¹H NMR spectrum showed a singlet resonance at 27.68 ppm, in accordance with a phosphorous to nitrogen *trans* geometry. The shielding effect of the adjacent phenyl phosphine groups caused the low frequency shift of the OCH₂O resonance.

The HC=N proton resonance, at 8.28 ppm, showed a smaller high-field shift than in the spectrum of the parent complex **1e**, in agreement with opening of the polynuclear structure⁷¹. This was supported by the presence of only one singlet resonance at 4.72 ppm assigned to the OCH₂O methylene protons, as opposed to the two doublets present in the spectrum of **1e**. Absence of the OH resonance in the spectrum confirmed the deprotonation and was in agreement with Pd-O_{chelating} bonding.

Reactivity with carbenes.

The reaction of the cyclometallated dimer complexes **1a** and **1b** with the appropriate imidazolium salts in THF using K[N(SiMe₃)₂] or K^tBuO for *in situ* deprotonation gave the mononuclear cyclometallated complex **6a**, **7a**, **8a**, **9a**, **10a** and **6b** (see scheme IV, page 304).

The IR, ¹H and ¹³C-¹H NMR spectra showed the characteristic bands and signals corresponding to the cyclometallated ligands (*vide supra*). The

⁷¹ J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4567.

coordination of the NHC ligand was confirmed by the absence of the C2'-H proton resonance in the ^1H NMR spectra of the complex after the deprotonation of the imidazolium salt and the low field shift (*ca.* 0.4 ppm) observed for H4' and H5' signals^{72,73}. This coordination was also confirmed by the low field shift (between 28 and 38 ppm) observed in the ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra for the C2' resonance, as compared to the unreacted imidazolium salt.

The low frequency shift (as compared to initial cyclometallated complexes) observed for the OCH₂O protons resonance was also indicative of a *trans* to cyclometallated carbon disposition of the carbene ring.

Complexes **9c**, **10c**, **11c** and **12c** derived from the cyclometallated complexes with the tridentate [C,N,N] were prepared following a similar method (see scheme VIII, page 307).

The absence of the C2'-H proton resonance in the ^1H NMR and the low field shift observed in the ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra for the C2' resonance confirmed the coordination of the NHC to the palladium atom.

Their NMR spectra also showed the characteristic pattern corresponding to the [C,N,N] tricoordinated ligand (*vide supra*), with the NMe₂ resonances shifted to lower field (compared to the free Schiff base). This supposition was confirmed by the 1:1 electrolyte behaviour shown by the complexes in solution which precluded a formulation in which an anionic ligand (chloride) is coordinated to the palladium atom and the Pd-NMe₂ bond has been cleaved.

Reaction of the tetranuclear cyclometallated complex **1e** with the imidazolium salts yielded the mononuclear cyclometallated complexes, **3e**, **4e**, **5e** and **6e**, in which the polynuclear structure has been split due to Pd-O_{bridging} bond cleavage (see scheme XI, page 310).

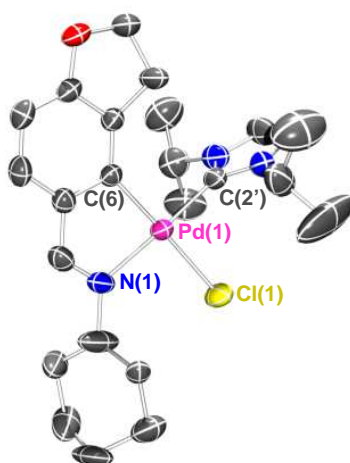
As a consequence of the non-symmetric nature of the carbene in **9a**, **10a**, **11c**, **12c** and **5e** complexes, their ^1H NMR spectra showed the diastereotopic nature of the OCH₂O protons which appeared as two singlets between 5.50 and 5.70 ppm. However, in the ^1H NMR spectrum of **6e** only one

⁷² A. S. McCall, H. Wang, J. M. Desper, S. Kraft, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1832.

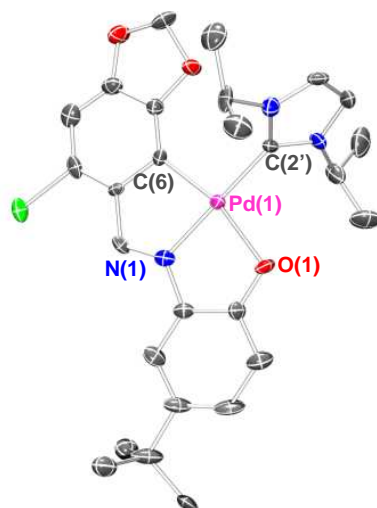
⁷³ J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, **2011**, 30, 826.

resonance could be assigned to the methylene protons indicating that the rotational barrier about the Pd-C_{carbene} bond is low at room temperature. This observation might be explained by the low steric hindrance caused by the phenolic ring, which forms part of the coordination ring, as compared to the Cy and CH₂CH₂NMe₂ groups which make possible the free rotation about the Pd-C_{carbene} bond.

Suitable crystals for their study by X-ray diffraction of some of these compounds were grown by slowly evaporating dichloromethane or dichloromethane/*n*-hexane solutions of the complexes.



Molecular structure of complex **6b**

Molecular structure of complex **3e**

In all of the complexes the palladium atom is bonded in a slightly distorted square-planar geometry to the metallated aryl carbon atom and the imine nitrogen atom, the chloride ligand and the carbenic carbon.

The geometry about palladium atoms is planar and approximately coplanar with the metallacycle and aryl rings. The carbene ring is also planar. As can be seen, the molecules are crowded with both the carbene and cyclometallated ligand showing considerable steric hindrance. Consequently, in order to relieve the strain the plane of the carbene is approximately orthogonal to the coordination plane about the palladium ($75.5\text{--}86.6^\circ$). This moderate disparity in the dihedral angles, which has been observed in other carbene complexes derived from cyclometallated compounds, is an indicative of the low-rotation barrier about the Pd-C bond as expected for its mainly σ character^{74,75,76}.

Preparation of cyclometallated complexes, **1a**, **2a**, **1c**, **3c** and **1e** with the potentially polydentate carbene ligands were carried out in two steps. First, a NHC-silver(I) complex was prepared by treating the corresponding

⁷⁴ Y. Kong, L. Wen, H. Song, S. Xu, M. Yang, B. Liu, B. Wang, *Organometallics*, **2011**, 30, 153.

⁷⁵ B. Xiao, T.-J. Gong, Z.-J. Liu, J.-H. Liu, D.-F. Luo, J. Xu, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9250.

⁷⁶ P. L. Arnold, M. S. Sanford, S. M. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 13912.

imidazolium salt with silver(I) oxide in CH_2Cl_2 , then the NHC ligand was transferred to the palladium(II) complex.

In spite of the potentially polydentate behaviour of the carbene used in the preparation of **12a**, **13a**, **13c** and **14c** it was coordinated only through the carbenic carbon (see schemes V and IX, pages 305 and 308). Therefore, IR, ^1H and $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra showed similar characteristics to those of the complexes with the monomeric carbenes *vide supra*.

However in the dinuclear complexes **14a** and **15c** the NHC was acting as a polidentate bridging ligand (see schemes V and IX, pages 305 and 308).

The IR, ^1H and $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra confirmed cyclometallated ring keep on, and like in the previous compounds *vide supra*, the absence of the C2'-H proton resonance in the ^1H NMR spectra and the low field shift observed in the $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra for the C2' resonance confirmed the carbene coordination.

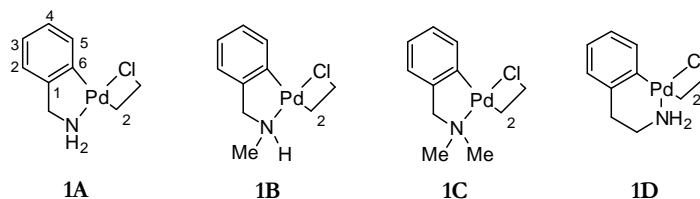
The specific molar conductivity of these compounds in DMF showed the conductivity expected for a 2:1 electrolyte.

The mass spectra showed the cluster of peaks corresponding to the dimeric formulation; $[\{(L-H-OAc)Pd\}_2\{(ImCH_2)_2Py\}]^{+2}$ and $[\{(L-H-OAc)Pd\}_2\{(ImCH_2)_2Py\}]^{2+}$ for **14a** and **15c**, respectively.

The ^1H NMR spectra of these compounds showed the OCH_2O resonances split due to the asymmetric structure of the carbene and low field shifted, indicating the coordination of the carbene ligand to the palladium atom.

The ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of complex **15c** showed two sets of signals due to the different coordination environment of both palladium atoms. In one of them the ligand is coordinated in a [C,N,N] fashion, however in the second it is acting as [C,N] bidentate and the coordination position vacant was occupied by a pyridine nitrogen from the bridging carbene ligand.

During my visit at Imperial College London, I synthesised and characterised cyclometallated compounds derive from benzylamines which could potentially be used as catalysts in the Buchwald C-N coupling reaction.



Reaction of the corresponding benzylamines with $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ followed by methathesis with sodium chloride gave the cyclometallated dimer compounds **1A-1C**. In the case of **1D** was necessary to prepare first the triflate salt to react with palladium(II) acetate and subsequently with NaCl.

The ^1H NMR spectra showed a doublet assigned to the H5 proton at *ca.* 7.5 ppm ($J(\text{H4H5}) \sim 7.6$ Hz) (in the spectra of **1C** H5 resonance was overlapped) and a multiplet *ca.* 6.9 ppm assigned to H2-H4. The absence of the H6 signal was indicative of metallation at C6. The spectrum for **1B** showed the diastereotopic nature of the CH_2 protons which appeared as two singlets.

Treatment of the chloro-bridged dinuclear complexes with monophosphine caused the cleavage of the dimeric structure giving mononuclear complexes in which the phosphine is coordinated to the palladium atom (see scheme XV, page 314).

The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of these complexes showed a singlet within the 34.1-42.4 ppm range for **2A-2D** and 56.1-69.7 ppm for **3A-3D** compounds. These shifts were in agreement with a phosphorus to nitrogen *trans* disposition respect to the amine group^{77,78}.

The aryl proton resonances in the ^1H NMR spectra were shifted towards lower frequency (0.6-1.2 ppm) as compared to the parent cyclometallated complexes, due to the shielding effect of the phenyl phosphine groups, confirming the coordination of the phosphine ligand.

By the other hand, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra confirmed that the cyclometallated ring has not been cleaved by the phosphine so there are a coupling between phosphorus atom and the carbon atoms C5 ($J(\text{PC}) \sim 10$ Hz) and C4 ($J(\text{PC}) \sim 5$ Hz).

⁷⁷ J. Albert, J. Granell, A. Luque, J. Míñquez, R. Moragas, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 87.

⁷⁸ H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 202, 183.

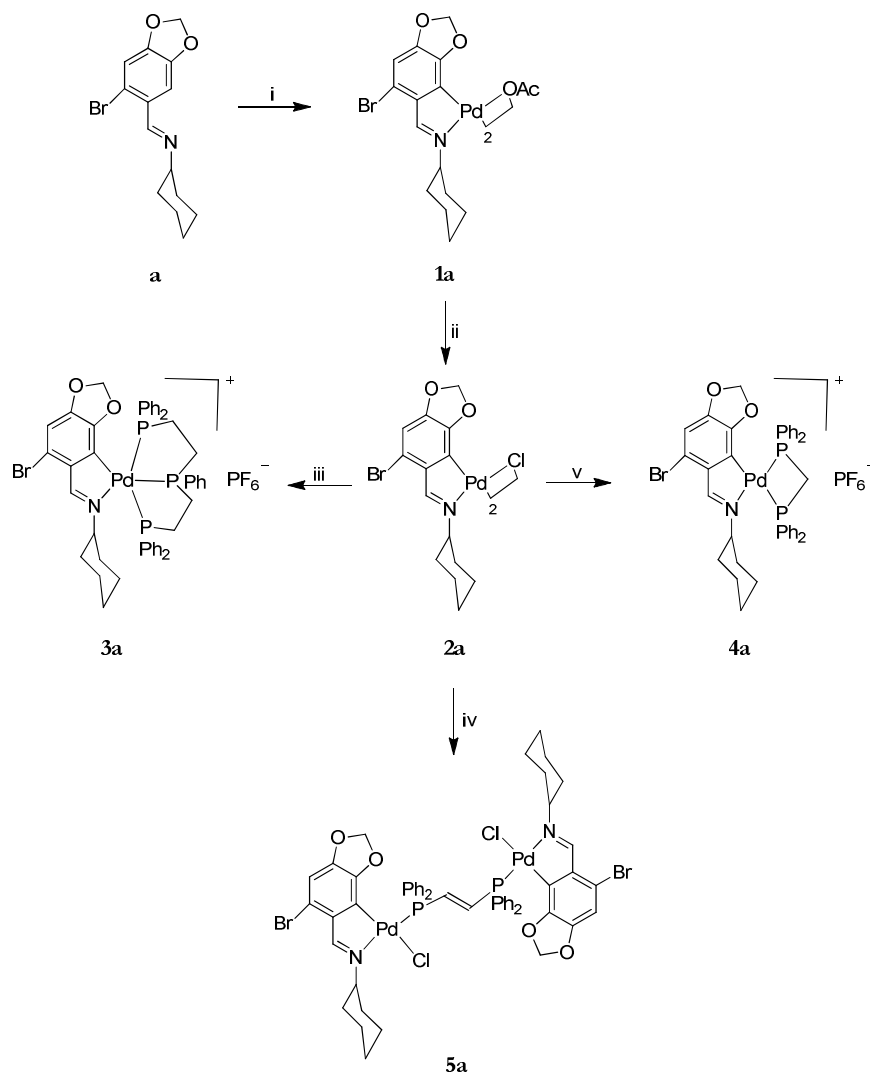
A decorative graphic consisting of three teal lines: a vertical line on the right side, a horizontal line crossing it, and a shorter horizontal line above it. The word "APÉNDICE." is centered between the two horizontal lines.

APÉNDICE.



1. ESQUEMAS.

ESQUEMA I:



i: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1:1), tolueno, Ar, 60°C

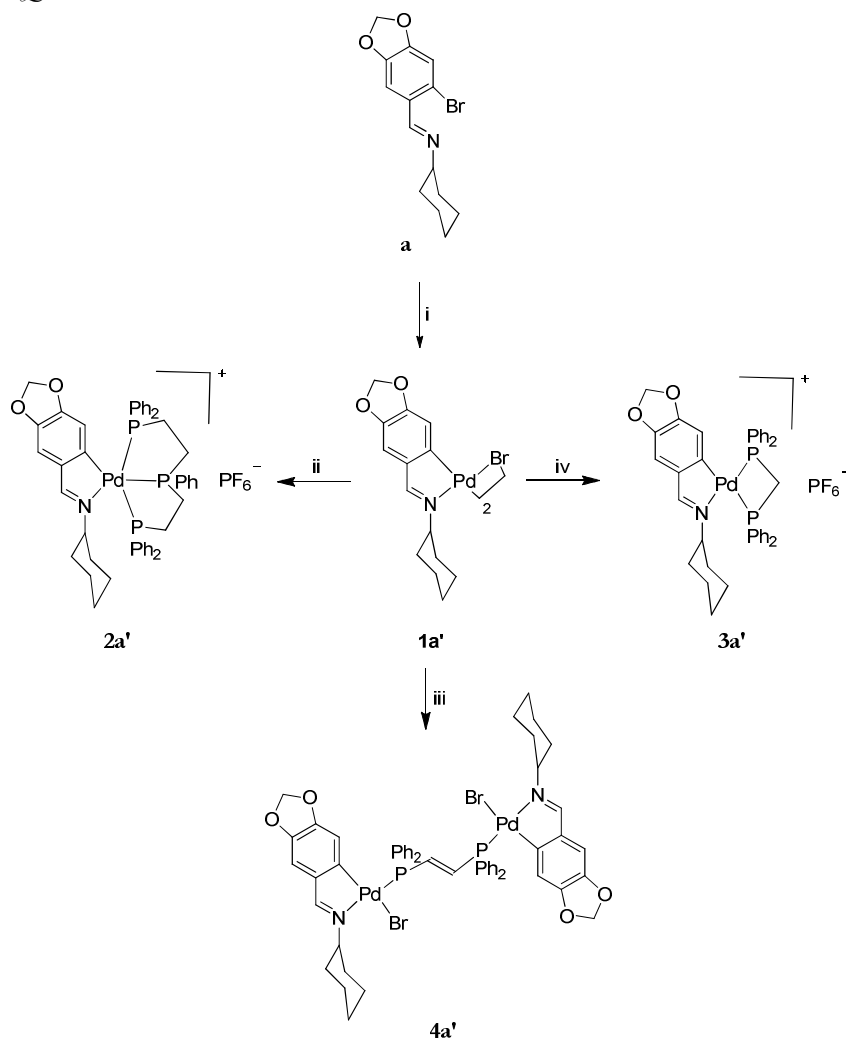
ii: NaCl , $\text{Me}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, t.a.

iii: $1) (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (1:2), Me_2CO ; $2) \text{NH}_4\text{PF}_6$; $3) \text{H}_2\text{O}$, t.a.

iv: $t\text{-(Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2)$ (1:1), Me_2CO , t.a.

v: $1) \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:2), Me_2CO ; $2) \text{NH}_4\text{PF}_6$; $3) \text{H}_2\text{O}$, t.a.

ESQUEMA II:



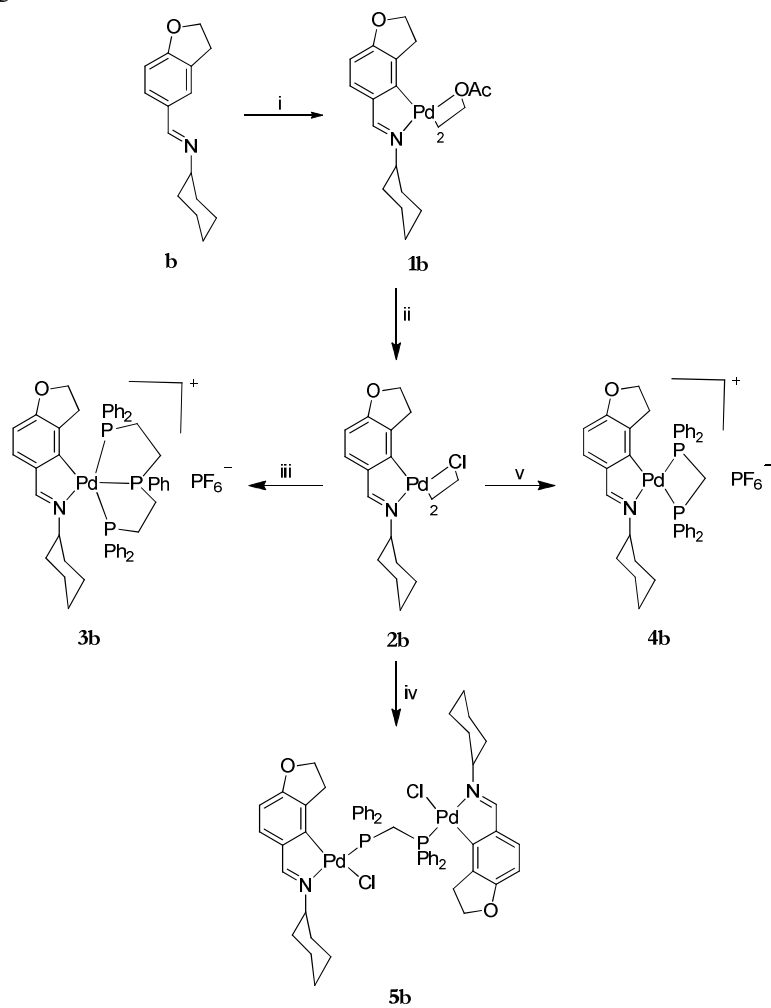
i: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2:1), tolueno, Ar, 80°C

ii: 1) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

iii: 1) $t\text{-(Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2)$ (1:1), Me_2CO , t.a.

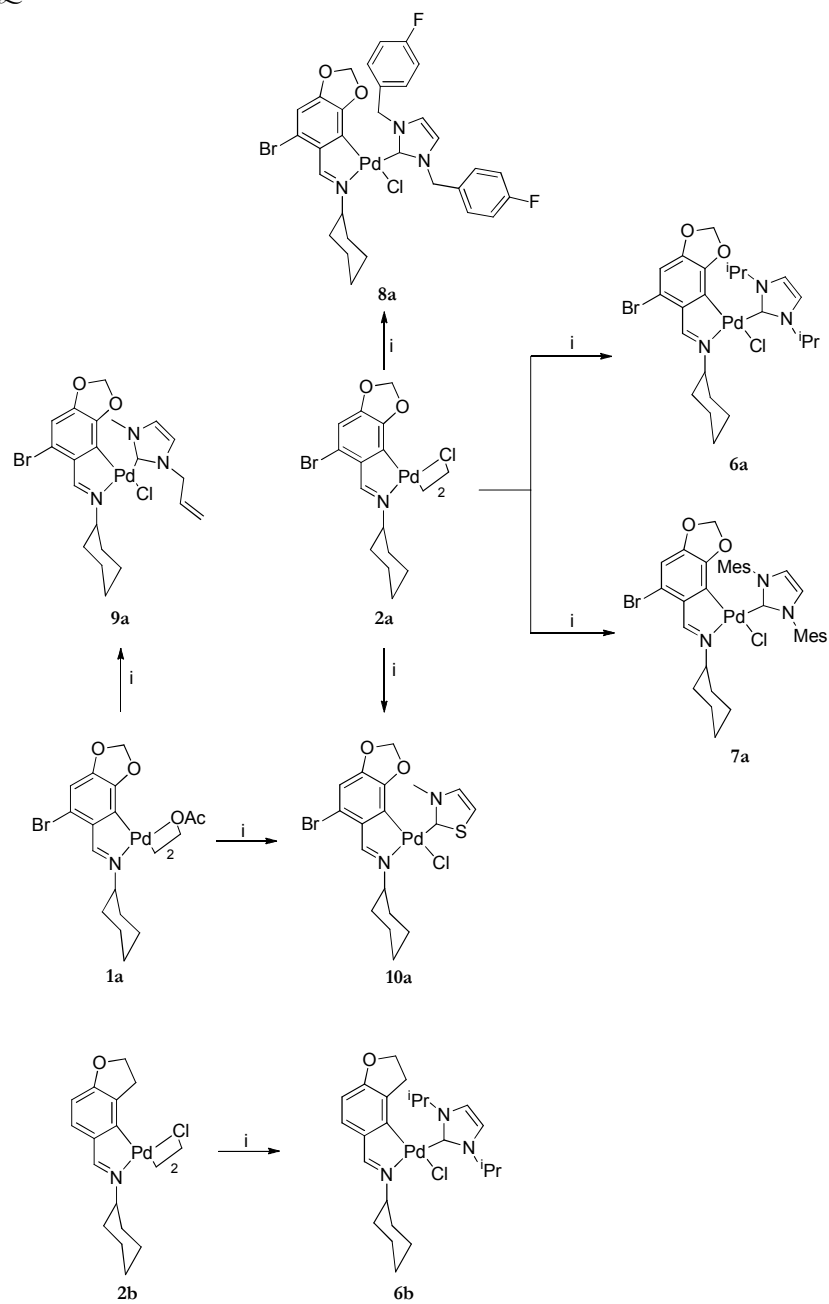
iv: 1) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

ESQUEMA III:



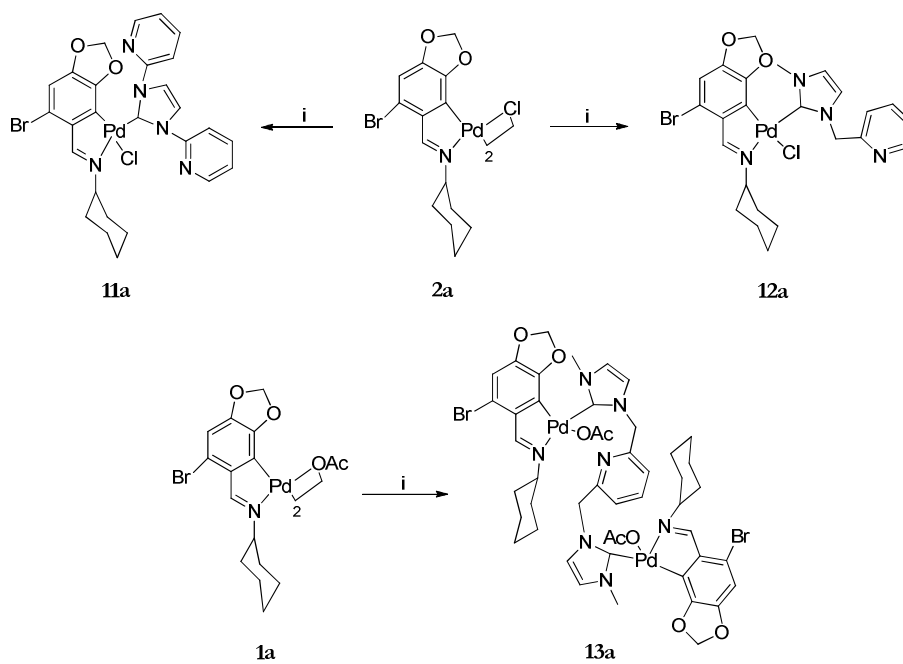
- i: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1:1), tolueno, Ar, 60°C
 ii: NaCl , $\text{Me}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, t.a.
 iii: 1) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.
 iv: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:1), Me_2CO , t.a.
 v: 1) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (1:2), Me_2CO ; 2) NH_4PF_6 ; 3) H_2O , t.a.

ESQUEMA IV:



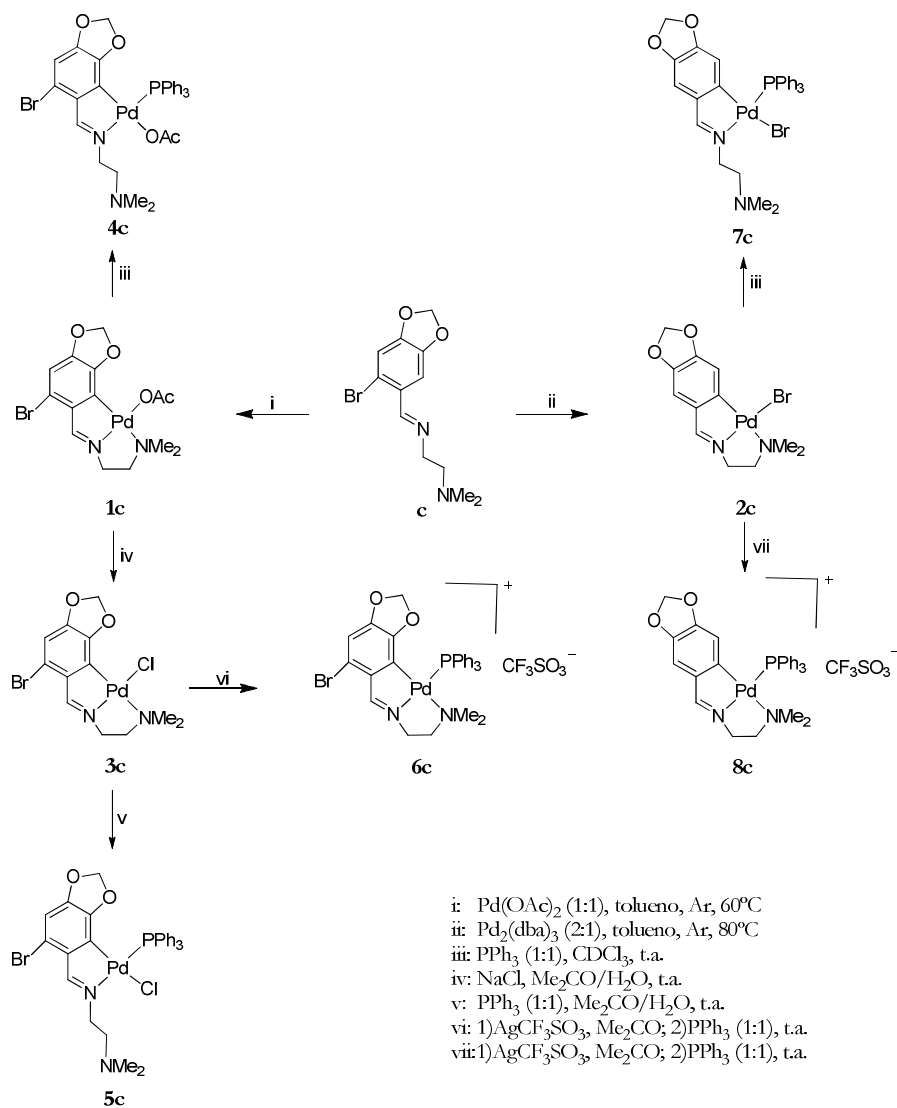
i; NHC (1:2), THF

ESQUEMA V:

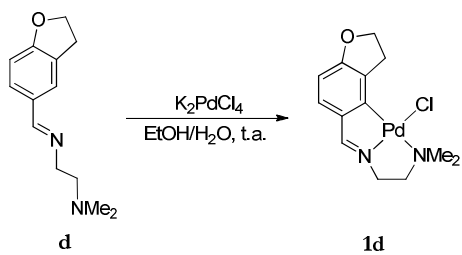


i; Ag-NHC (1:2), THF

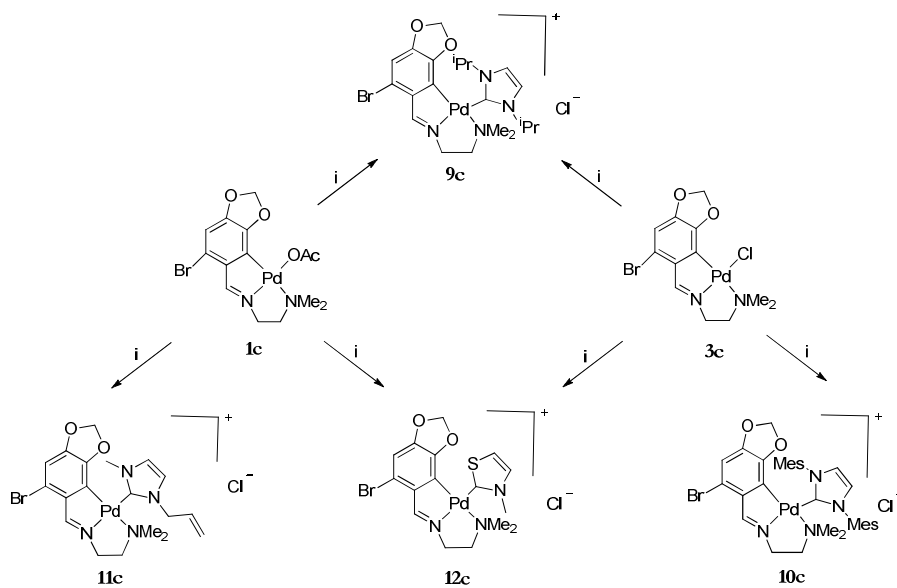
ESQUEMA VI:



ESQUEMA VII:

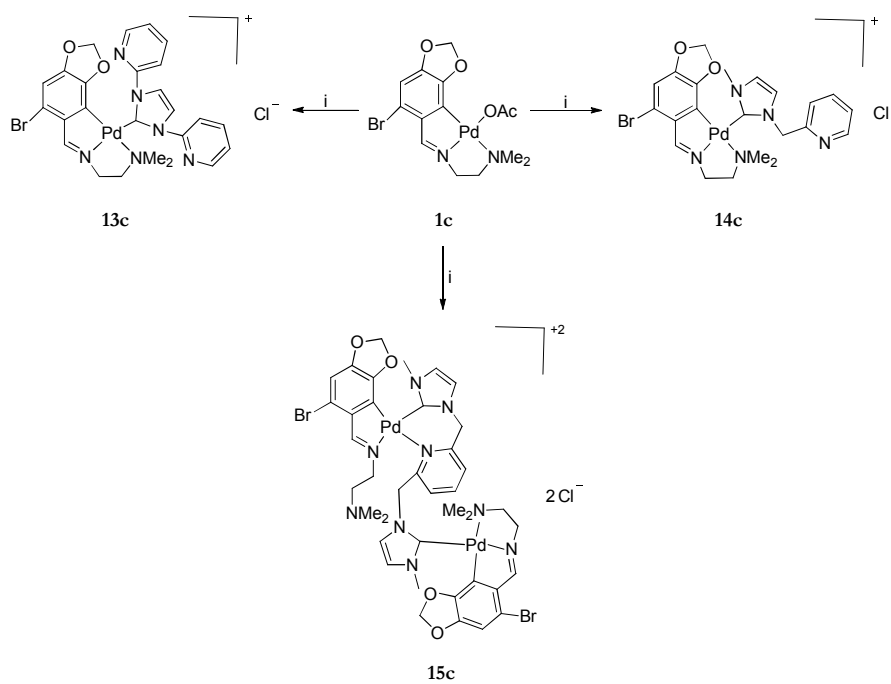


ESQUEMA VIII:



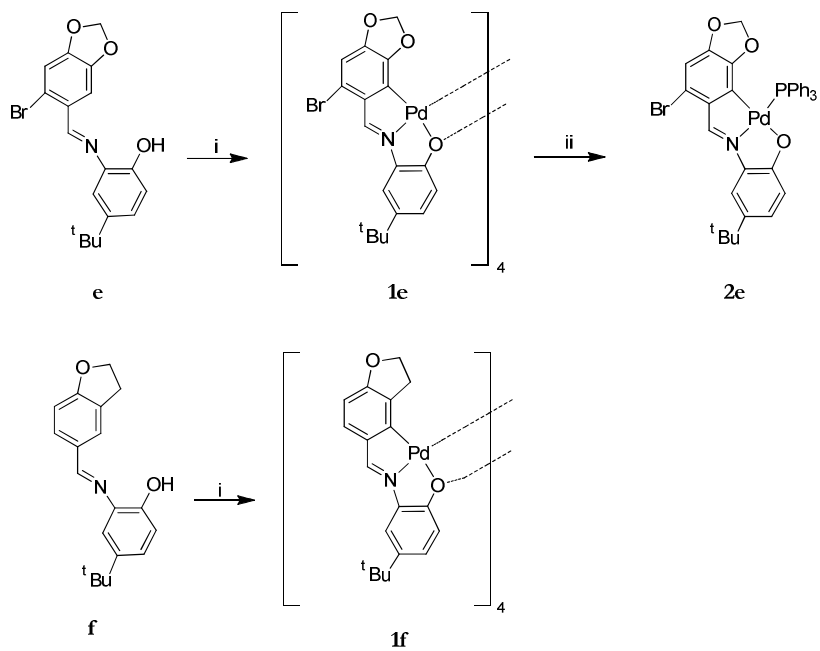
i: NHC (1:1), THF

ESQUEMA IX:



i: Ag-NHC (1:1), THF

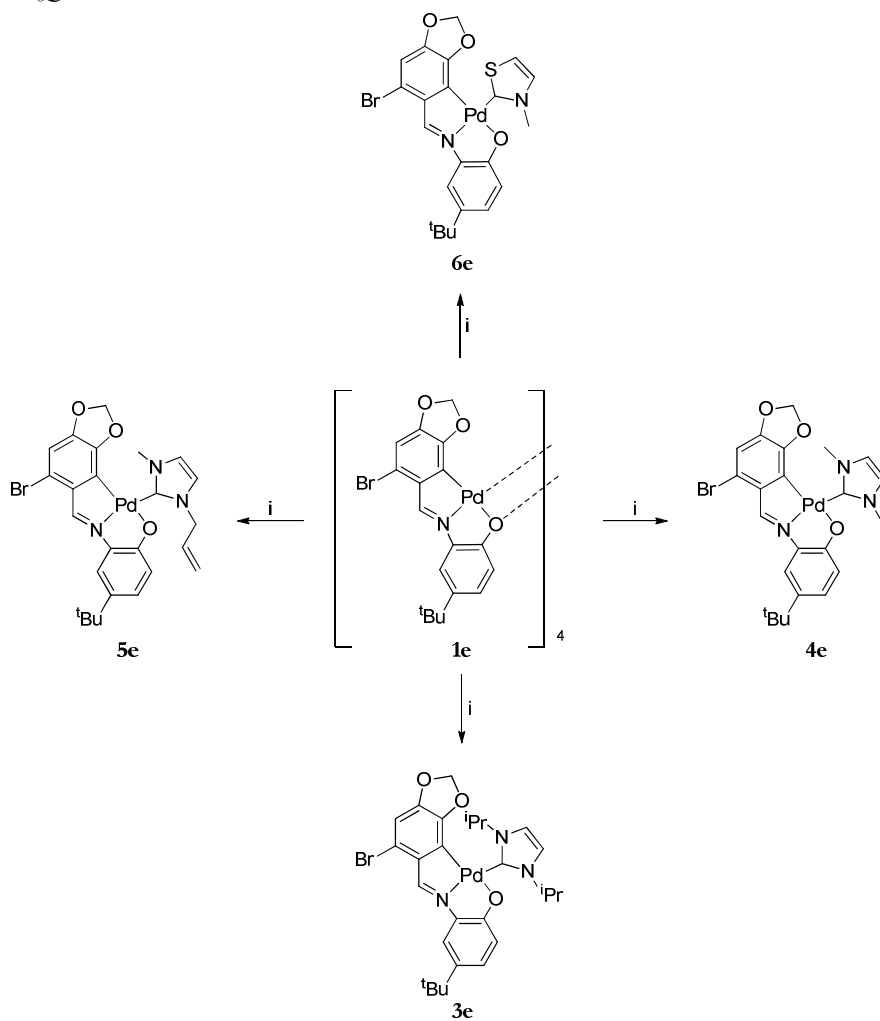
ESQUEMA X:



i: Pd(OAc)₂ (1:1), tolueno, Ar, 60°C

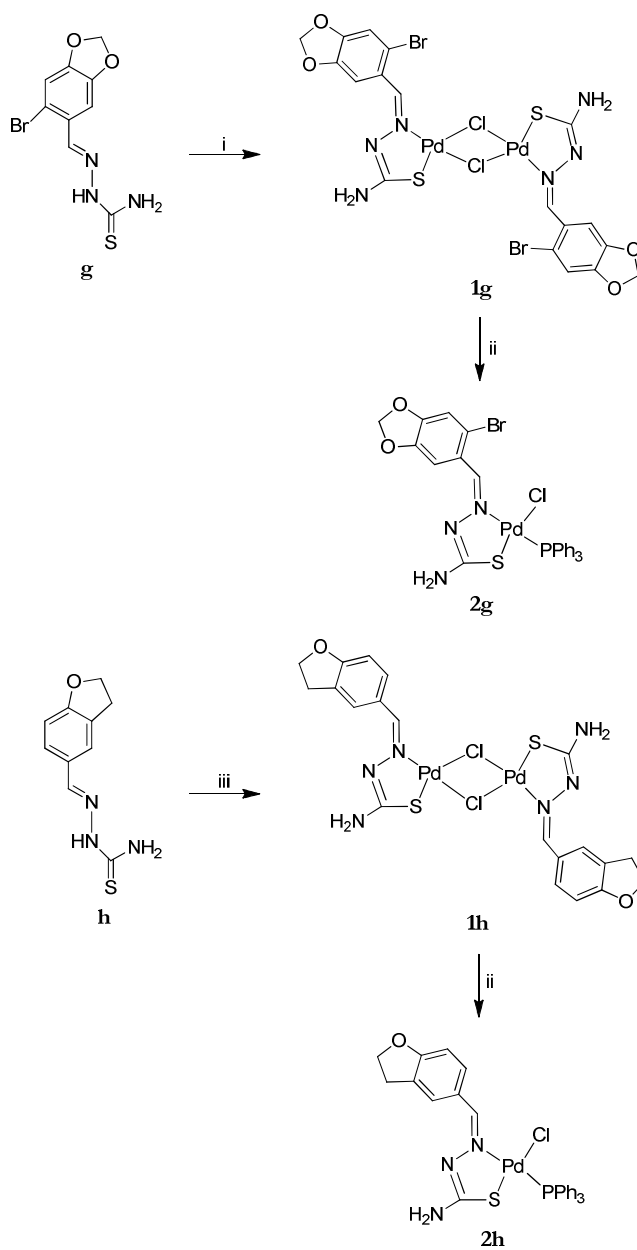
ii: PPh₃ (1:4), Me₂CO, t.a.

ESQUEMA XI:

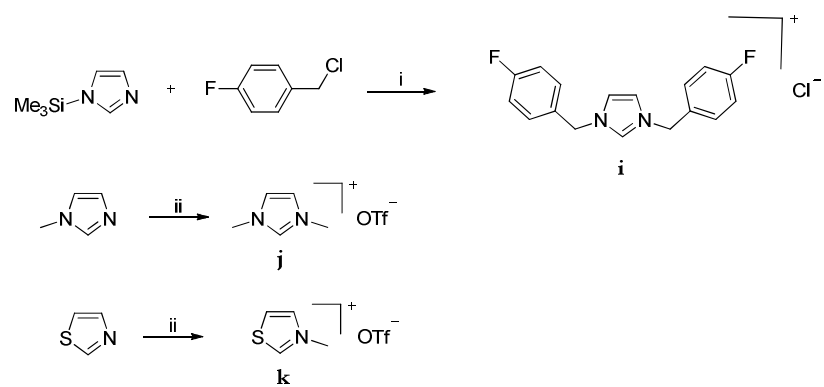


i: NHC (1:4), THF

ESQUEMA XII:

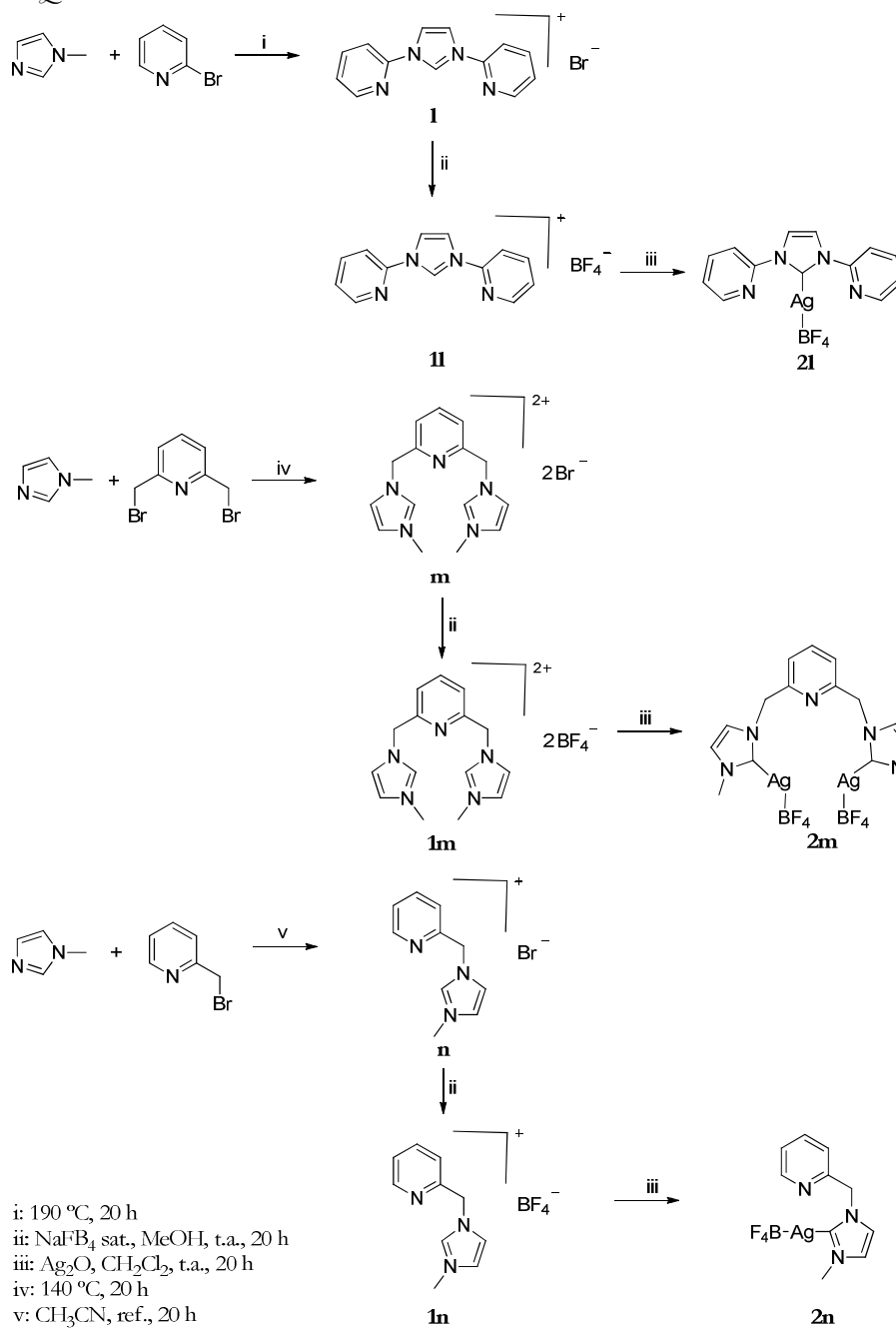


- i: K_2PdCl_4 (1:1), MeOH/ H_2O , t.a.
 ii: PPh_3 (1:2), Me_2CO , t.a.
 iii: Li_2PdCl_4 (1:1), NaOAc, MeOH, t.a.

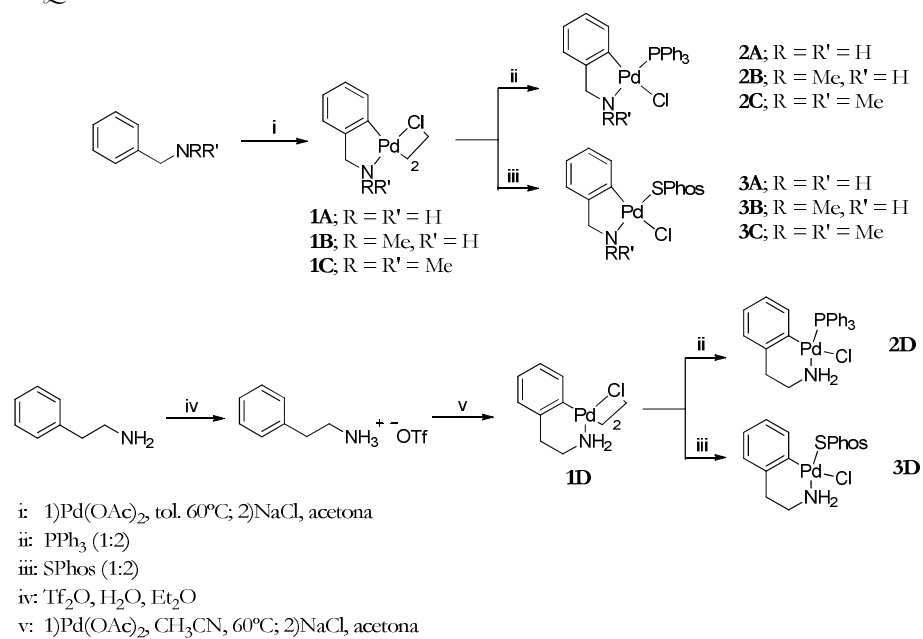
ESQUEMA XIII:

i: tol., ref., 20 h
ii: MeOTf, ta., 20 h

ESQUEMA XIV:



ESQUEMA XV:



2. TABLAS.

Tabla 1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **1a** y **3a**.

	1a	3a
Fórmula Empírica	C ₃₄ H ₄₀ Br ₂ Cl ₆ N ₂ O ₉ Pd ₂	C ₄₈ H ₄₈ BrF ₆ INO ₂ P ₄ Pd
Peso Fórmula	1206.00	1095.06
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	P2(1)
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.9538 (4) Å b = 12.1050(5) Å c = 21.3973(9) Å α = 88.2350(10)° β = 80.5010(10)° γ = 74.2930(10)°	a = 11.2440(4) Å b = 17.3833(6) Å c = 12.7943(5) Å α = 90° β = 106.9070(10)° γ = 90°
Volumen/Å ³	2201.72(16)	2392.66(15)
Z	2	2
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.819	1.520
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	3.046	1.419
F(000)	1188	1108
Tamaño del cristal/mm ³	0.33 x 0.16 x 0.12	0.24 x 0.12 x 0.04
Rango θ para la adquisición de datos	0.96 a 28.40°	1.66 a 28.30°
Reflexiones Recogidas	30309	32720
Reflexiones Independientes	10946 [R(int) = 0.0340]	11824 [R(int) = 0.0786]
Máx.y Mín. Transmisión	0.7113 y 0.4330	0.9454 y 0.7270
Datos/Restricciones/Parámetros	10946/52/521	11824/49/568
Índices R Finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0362 wR2 = 0.0803	R1 = 0.0555 wR2 = 0.0935
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0688 wR2 = 0.0910	R1 = 0.1226 wR2 = 0.1099
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	0.586 y -0.778	0.652 y -0.575

Tabla 2. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **4a** y **5a**.

	4a	5a
Fórmula Empírica	C ₃₉ H ₃₉ BrF ₆ NO ₃ P ₃ Pd	C ₅₈ H ₅₆ Br ₂ Cl ₁₄ N ₂ O ₄ P ₂ Pd ₂
Peso Fórmula	962.93	1775.91
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.7116(6) Å b = 13.9014(7) Å c = 13.9784(7) Å α = 77.3320(10)° β = 68.5880(10)° γ = 63.4860(10)°	a = 10.4369(9) Å b = 12.5983(11) Å c = 15.7689(13) Å α = 110.3010(10)° β = 91.871(2)° γ = 113.5000(10)°
Volumen/Å ³	2053.05(18)	1747.7(3)
Z	2	1
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.558	1.687
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	1.606	2.283
F(000)	968	880
Tamaño del cristal/mm ³	0.30 x 0.18 x 0.17	0.33 x 0.24 x 0.07
Rango θ para la adquisición de datos	1.57 a 28.31°	1.40 a 29.20°
Reflexiones Recogidas	28215	22173
Reflexiones Independientes	10143 [R(int) = 0.0250]	8519 [R(int) = 0.0363]
Máx.y Mín. Transmisión	0.7719 y 0.6443	0.8565 y 0.5196
Datos/Restricciones/Parámetros	10143/6/497	8519/0/379
Índices R Finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0406 wR2 = 0.1272	R1 = 0.0409 wR2 = 0.0854
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0609 wR2 = 0.1402	R1 = 0.0740 wR2 = 0.0961
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	1.092 y -0.847	0.667 y -0.635

Tabla 3. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **6a** y **9a**.

	6a	9a
Fórmula Empírica	C ₂₃ H ₃₁ BrClN ₃ O ₂ Pd	C ₂₁ H ₂₅ BrClN ₃ O ₂ Pd
Peso Fórmula	603.27	573.20
Temperatura/K	293(2)	298(2)
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	Pna21	P2(1)2(1)2(1)
Dimensiones de la celda unidad	a = 22.8703(9) Å b = 9.4067(3) Å c = 23.6013(9) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 8.9772(7) Å b = 13.3602(9) Å c = 19.5446(13) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen/Å ³	5077.4(3)	2344.1(3)
Z	8	4
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.578	1.624
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	2.434	2.631
F(000)	2432	1144
Tamaño del cristal/mm ³	0.29 x 0.06 x 0.05	0.35 x 0.29 x 0.28
Rango θ para la adquisición de datos	1.73 a 28.30°	1.85 a 27.89°
Reflexiones Recogidas	45431	24294
Reflexiones Independientes	11340 [R(int) = 0.1099]	5586 [R(int) = 0.0745]
Máx.y Mín. Transmisión	0.8991 y 0.5486	0.542 y 0.466
Datos/Restricciones/Parámetros	11340/1/567	5586/95/253
Índices R Finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0535 wR2 = 0.0962	R1 = 0.0843 wR2 = 0.2461
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1411 wR2 = 0.1205	R1 = 0.1348 wR2 = 0.2817
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	0.861 y -0.508	2.675 y -1.072

Tabla 4. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **3a'** y **2b**.

	3a'	2b
Fórmula Empírica	C ₄₁ H ₄₁ F ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pd	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ Pd ₂
Peso Fórmula	907.07	740.31
Temperatura/K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclinico	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	P2(1)/n
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.5731(11) Å b = 12.3400(14) Å c = 18.203(2) Å α = 71.243(2)° β = 82.818(2)° γ = 79.435(2)°	a = 13.2638(11) Å b = 14.5938(12) Å c = 15.1758(13) Å α = 90° β = 100.327(2)° γ = 90°
Volumen/Å ³	1996.6(4)	2890.0(4)
Z	2	4
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.509	1.701
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	0.651	1.460
F(000)	924	1488
Tamaño del cristal/mm ³	0.23 x 0.15 x 0.05	0.22 x 0.17 x 0.13
Rango θ para la adquisición de datos	1.18 a 28.33°	1.88 a 28.36°
Reflexiones Recogidas	27005	38800
Reflexiones Independientes	9851 [R(int) = 0.1025]	7186 [R(int) = 0.0565]
Máx.y Mín. Transmisión	0.9682 y 0.8647	0.8329 y 0.7395
Datos/Restricciones/Parámetros	9851/0/500	7186/0/343
Índices R Finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0742 wR2 = 0.1801	R1 = 0.0416 wR2 = 0.0878
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1874 wR2 = 0.2291	R1 = 0.0780 wR2 = 0.0996
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	1.678 y -1.189	2.100 y -0.683

Tabla 5. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **3b** y **5b**

	3b	5b
Fórmula Empírica	C ₄₉ H ₅₁ F ₆ NOP ₄ Pd	C ₅₈ H ₆₁ Cl ₁₁ N ₂ O ₂ P ₂ Pd ₂
Peso Fórmula	1014.19	1482.78
Temperatura/K	293(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P1n1
Dimensiones de la celda unidad	a = 18.697(8) Å b = 11.136(5) Å c = 22.643(10) Å α = 90° β = 92.7770(10)° γ = 90°	a = 10.603(3) Å b = 15.079(4) Å c = 19.298(5) Å α = 90° β = 90.659(7)° γ = 90°
Volumen/Å ³	4709.4(4)	3085.2(15)
Z	4	2
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.430	1.596
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	0.591	1.154
F(000)	2080	1496
Tamaño del cristal/mm ³	0.19 x 0.18 x 0.05	0.22 x 0.06 x 0.00
Rango θ para la adquisición de datos	1.38 a 28.33°.	1.35 a 25.00°.
Reflexiones Recogidas	62538	40651
Reflexiones Independientes	11701 [R(int) = 0.1541]	10828 [R(int) = 0.1499]
Máx.y Mín. Transmisión	0.9711 y 0.8960	1.0000 y 0.7853
Datos/Restricciones/Parámetros	11701/8/596	10828/174/694
Índices R Finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0649 wR2 = 0.1268	R1 = 0.0607 wR2 = 0.0945
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1691 wR2 = 0.1693	R1 = 0.1109 wR2 = 0.1118
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	0.555 y -0.764	1.338 y -1.241

Tabla 6. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **6b** y **2c**.

	6b	2c
Fórmula Empírica	C ₂₄ H ₃₄ ClN ₃ OPd	C ₁₂ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ Pd
Peso Fórmula	522.39	405.57
Temperatura/K	293(2) K	293(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	Cc	P21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 14.842(3) Å b = 13.442(5) Å c = 12.581(7) Å α = 90° β = 105.091(9)° γ = 90°	a = 13.114(2) Å b = 6.955 (1) Å c = 16.59(1) Å α = 90° β = 110.854(2)° γ = 90°
Volumen/Å ³	2423.4(17)	1416.6(3)
Z	4	4
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.432	1.902
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	0.896	4.126
F(000)	1080	792
Tamaño del cristal/mm ³	0.28 x 0.10 x 0.07	0.30 x 0.20 x 0.20
Rango θ para la adquisición de datos	2.08 a 28.28°	2.56 a 26.99°
Reflexiones Recogidas	11721	8629
Reflexiones Independientes	4459 [R(int) = 0.0175]	3068 [R(int) = 0.0420]
Máx.y Mín. Transmisión	0.917 y 0.779	0.4925 y 0.3708
Datos/Restricciones/Parámetros	4459/2/321	3068/0/165
Índices R Finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0209 wR2 = 0.0610	R1 = 0.0365 wR2 = 0.0751
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0228 wR2 = 0.0749	R1 = 0.0593 wR2 = 0.0835
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	0.425 y -0.467	0.480 y -0.943

Tabla 7. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **14c** y **1e**.

	14c	1e
Fórmula Empírica	C ₂₅ H ₂₄ BBrF ₄ N ₆ O ₂ Pd	C ₇₆ H ₆₈ Br ₄ Cl ₁₂ N ₄ O ₁₂ Pd ₄
Peso Fórmula	713.62	2399.98
Temperatura/K	298(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Tetragonal
Grupo Espacial	P2(1)/n	I4(1)/a
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.470(2) Å b = 21.306(4) Å c = 12.491(2) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.7000(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 23.3085(7) Å b = 23.3085(7) Å c = 15.8122(10) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen/Å ³	2761.3(9)	8590.5(7)
Z	4	4
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.717	1.856
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	2.181	3.118
F(000)	1416	4704
Tamaño del cristal/mm ³	0.27 x 0.23 x 0.18	0.15 x 0.15 x 0.08
Rango θ para la adquisición de datos	1.90 a 27.88°	1.75 a 28.33°
Reflexiones Recogidas	75941	33878
Reflexiones Independientes	6583 [R(int) = 0.0505]	5360 [R(int) = 0.1542]
Máx.y Mín. Transmisión	0.704 a 0.602	0.75 a 0.6320
Datos/Restricciones/Parámetros	6583/0/393	5360/0/256
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0358 wR2 = 0.0911	R1 = 0.0688 wR2 = 0.1638
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0504 wR2 = 0.0993	R1 = 0.2024 wR2 = 0.2314
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	0.708 y -0.855	1.031 y -1.24

Tabla 8. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **3e** y **1f**.

	3e	1f
Fórmula Empírica	C ₂₉ H ₃₈ BrSN ₃ O ₄ Pd	C ₈₀ H ₈₀ Cl ₁₂ N ₄ O ₈ Pd ₄
Peso Fórmula	710.99	2076.48
Temperatura/K	296(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Tetragonal
Grupo Espacial	P212121	I4(1)/a
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.0304(3) Å b = 13.0962(3) Å c = 19.5331(5) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 22.8261(16) Å b = 22.8261(16) Å c = 18.018(2) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen/Å ³	3077.49(13)	9387.9(16)
Z	4	4
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.535	1.469
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	2.007	1.145
F(000)	1448	4160
Tamaño del cristal/mm ³	0.28 x 0.23 x 0.08	0.36 x 0.25 x 0.15
Rango θ para la adquisición de datos	1.99 a 28.44°	2.29 a 25.00°
Reflexiones Recogidas	31976	25077
Reflexiones Independientes	7752 [R(int) = 0.0559]	4082 [R(int) = 0.1303]
Máx.y Mín. Transmisión	0.8461 y 0.6120	0.8469 y 0.6832
Datos/Restricciones/Parámetros	7752 / 90 / 411	4082 / 0 / 244
Índices R Finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0722, wR2 = 0.1691	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1920
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0804, wR2 = 0.1758	R1 = 0.2175, wR2 = 0.2922
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	3.490 y -1.580	1.077 y -0.717

Tabla 9. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **2B** y **2D**.

	2B	2D
Fórmula Empírica	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ NPPd	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ NPPd
Peso Fórmula	609.22	609.22
Temperatura/K	100(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.1078(4) Å b = 14.7666(7) Å c = 21.4043(10) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.761(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 10.0317(3) Å b = 10.4576(3) Å c = 12.7369(4) Å $\alpha = 87.760(2)^\circ$ $\beta = 85.261(3)^\circ$ $\gamma = 76.881(2)^\circ$
Volumen/Å ³	2544.8(2)	1296.59(7)
Z	4	2
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.590	1.560
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	1.124	1.103
F(000)	1232	616
Tamaño del cristal/mm ³	0.23 x 0.12 x 0.12	0.28 x 0.20 x 0.20
Rango θ para la adquisición de datos	1.68 a 24.71°	1.60 a 26.37°
Reflexiones Recogidas	58390	34366
Reflexiones Independientes	4337 [R(int) = 0.1051]	5274 [R(int) = 0.0510]
Máx.y Mín. Transmisión	0.865 y 0.772	0.813 y 0.721
Datos/Restricciones/Parámetros	4337 / 0 / 304	5274 / 0 / 306
Índices R Finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0900	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0676
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1059	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0855
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	0.915 y -0.592	0.562 y -0.508

Tabla 10. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **3B** y **3C**.

	3B	3C
Fórmula Empírica	C ₃₅ H ₄₅ Cl ₃ NO ₂ PPd	C ₃₉ H ₅₇ ClNO ₃ PPd
Peso Fórmula	755.44	760.68
Temperatura/K	100(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.1771(12) Å b = 12.3285(15) Å c = 14.4386(16) Å α = 88.603(9)° β = 71.852(7)° γ = 70.371(7)°	a = 11.0192(8) Å b = 12.5490(9) Å c = 14.2881(10) Å α = 77.085(4)° β = 80.476(5)° γ = 72.061(6)°
Volumen/Å ³	1773.6(3)	1822.2(2)
Z	2	2
Densidad (calculada)/Mg/m ³	1.415	1.386
Coefficiente de Absorción/mm ⁻¹	0.825	0.664
F(000)	780	800
Tamaño del cristal/mm ³	0.25 x 0.22 x 0.18	0.23 x 0.22 x 0.13
Rango θ para la adquisición de datos	1.49 a 25.31°	1.47 a 24.71°
Reflexiones Recogidas	65453	41432
Reflexiones Independientes	6290 [R(int) = 0.1674]	6178 [R(int) = 0.0949]
Máx.y Mín. Transmisión	0.8656 y 0.8202	0.928 y 0.846
Datos/Restricciones/Parámetros	6290 / 0 / 391	6178 / 36 / 420
Índices R Finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1837	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1618
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1024, wR2 = 0.2094	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1811
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/eÅ ⁻³	1.542 y -2.062	2.212 y -1.429

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **1a**.

Pd(1)-C(6)	1.962(3)
Pd(2)-C(20)	1.966(3)
Pd(1)-N(1)	2.011(3)
Pd(2)-N(2)	2.007(3)
Pd(1)-O(7)	2.130(2)
Pd(1)-O(5)	2.035(2)
Pd(2)-O(8)	2.039(2)
Pd(2)-O(6)	2.123(2)
N(1)-C(7)	1.276(4)
N(2)-C(21)	1.276(4)
C(1)-C(6)	1.419(5)
C(15)-C(20)	1.434(5)
C(1)-C(7)	1.453(4)
C(15)-C(21)	1.452(4)
Pd(1)-Pd(2)	2.8601(4)
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.03(12)
C(20)-Pd(2)-N(2)	81.15(12)
C(6)-Pd(1)-O(5)	175.91(12)
C(20)-Pd(2)-O(8)	175.31(11)
C(6)-Pd(1)-O(7)	94.98(12)
C(20)-Pd(2)-O(6)	94.96(12)
N(1)-Pd(1)-O(5)	96.21(10)
N(2)-Pd(2)-O(8)	94.36(10)
N(1)-Pd(1)-O(7)	175.99(10)
N(2)-Pd(2)-O(6)	174.95(10)
O(5)-Pd(1)-O(7)	87.79(9)
O(6)-Pd(2)-O(8)	89.60(9)
O(5)-C(29)-O(6)	126.6(3)
O(7)-C(31)-O(8)	126.3(3)

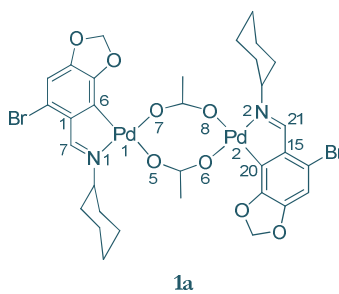
^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3a**

Pd(1)-C(6)	2.047(6)
Pd(1)-P(1)	2.3026(18)
Pd(1)-P(2)	2.2993(17)
Pd(1)-P(3)	2.3145(17)
Pd(1)-N(1)	2.405(4)
C(1)-C(6)	1.404(8)
C(1)-C(7)	1.465(8)
<hr/>	
C(6)-Pd(1)-P(1)	95.71(16)
C(6)-Pd(1)-P(2)	173.15(18)
P(1)-Pd(1)-P(2)	84.10(5)
C(6)-Pd(1)-P(3)	90.52(15)
P(1)-Pd(1)-P(3)	143.53(6)
P(2)-Pd(1)-P(3)	85.65(6)
C(6)-Pd(1)-N(1)	76.1(2)
P(1)-Pd(1)-N(1)	115.43(14)
P(2)-Pd(1)-N(1)	110.21(15)
P(3)-Pd(1)-N(1)	100.97(14)

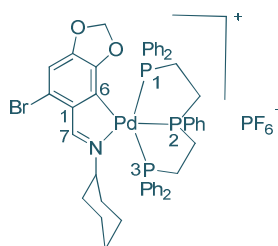
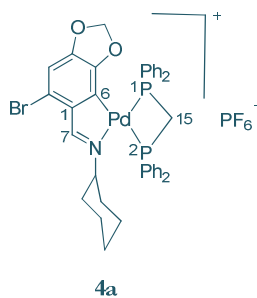
**3a**^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **4a**.

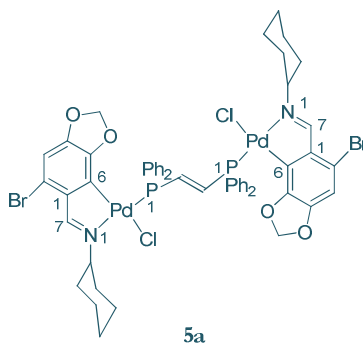
Pd(1)-C(6)	2.037(3)
Pd(1)-N(1)	2.091(3)
Pd(1)-P(1)	2.2633(9)
Pd(1)-P(2)	2.3697(9)
N(1)-C(7)	1.283(5)
C(1)-C(7)	1.465(5)
C(1)-C(6)	1.426(5)
C(6)-Pd(1)-N(1)	80.52(13)
C(6)-Pd(1)-P(1)	100.56(10)
N(1)-Pd(1)-P(1)	177.23(8)
C(6)-Pd(1)-P(2)	168.56(10)
N(1)-Pd(1)-P(2)	107.75(8)
P(1)-Pd(1)-P(2)	71.56(3)
P(1)-C(15)-P(2)	94.79(16)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 14. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **5a**.

Pd(1)-C(6)	2.011(3)
Pd(1)-N(1)	2.102(3)
Pd(1)-P(1)	2.2728(9)
Pd(1)-Cl(1)	2.3744(9)
N(1)-C(7)	1.272(4)
C(1)-C(6)	1.432(5)
C(1)-C(7)	1.444(5)
C(6)-Pd(1)-N(1)	80.52(12)
C(6)-Pd(1)-P(1)	96.02(10)
N(1)-Pd(1)-P(1)	176.34(8)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	169.96(10)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.36(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.23(3)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **6a**.

Pd(1)-C(6)	1.938(8)
Pd(2)-C(24)	1.992(8)
Pd(1)-N(1)	2.086(7)
Pd(2)-N(4)	2.086(6)
Pd(1)-Cl(1)	2.4223(18)
Pd(2)-Cl(2)	2.045(2)
Pd(1)-C(2')	1.981(9)
Pd(2)-C(6')	1.977(8)
C(7)-N(1)	1.287(9)
C(30)-N(4)	1.274(10)
C(1)-C(7)	1.421(11)
C(29)-C(30)	1.433(11)
C(1)-C(6)	1.420(12)
C(29)-C(24)	1.441(11)
C(2')-N(2)	1.348(10)
C(6')-N(5)	1.356(10)
C(2')-N(3)	1.342(10)
C(6')-N(6)	1.311(10)
<hr/>	
C(6)-Pd(1)-C(2')	94.5(4)
C(24)-Pd(2)-C(6')	93.0(4)
N(1)-Pd(1)-C(2')	174.4(3)
N(4)-Pd(2)-C(6')	172.8(3)
N(1)-Pd(1)-C(6)	79.9(3)
N(4)-Pd(2)-C(24)	80.6(3)
C(2')-Pd(1)-Cl(1)	87.5(2)
C(6')-Pd(2)-Cl(2)	89.9(2)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	98.17(19)
N(4)-Pd(2)-Cl(2)	96.47(19)
N(2)-C(2')-N(3)	104.7(8)
N(5)-C(6')-N(6)	105.1(7)

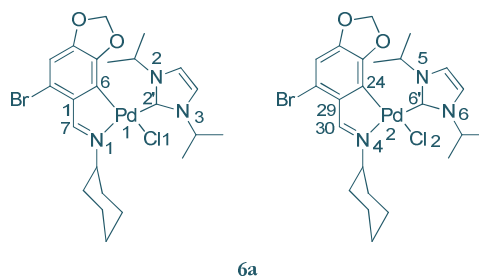
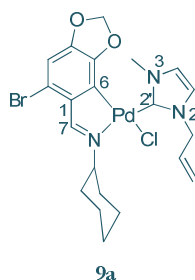
^a Distancias en ångstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 16. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **9a**.

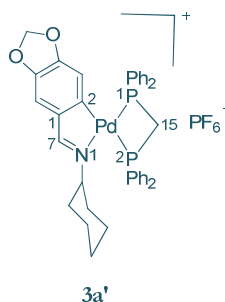
Pd(1)-C(6)	1.971(12)
Pd(1)-N(1)	2.058(12)
Pd(1)-Cl(1)	2.457(2)
Pd(1)-C(2')	1.965(12)
C(7)-N(1)	1.223(17)
C(1)-C(7)	1.407(17)
C(1)-C(6)	1.381(17)
C(2')-N(2)	1.338(15)
C(2')-N(3)	1.304(15)
<hr/>	
C(6)-Pd(1)-C(2')	94.4(5)
N(1)-Pd(1)-C(2')	172.7(5)
N(1)-Pd(1)-C(6)	79.0(5)
C(2')-Pd(1)-Cl(1)	89.0(4)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	97.8(3)
N(2)-C(2')-N(3)	105.0(12)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 17. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3a'**.

Pd(1)-C(2)	2.033(7)
Pd(1)-N(1)	2.082(6)
Pd(1)-P(1)	2.2476(19)
Pd(1)-P(2)	2.3651(18)
C(7)-N(1)	1.291(10)
C(1)-C(7)	1.396(11)
C(1)-C(2)	1.438(10)
<hr/>	
C(2)-Pd(1)-N(1)	82.2(3)
C(2)-Pd(1)-P(1)	98.4(2)
N(1)-Pd(1)-P(1)	177.41(19)
C(2)-Pd(1)-P(2)	171.9(2)
N(1)-Pd(1)-P(2)	105.9(2)
P(1)-Pd(1)-P(2)	73.50(7)
P(1)-C(15)-P(2)	97.4(3)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 18. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2b**.

Pd(1)-C(6)	1.999(4)
Pd(2)-C(21)	1.992(4)
Pd(1)-N(1)	2.034(3)
Pd(2)-N(2)	2.034(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3251(11)
Pd(2)-Cl(2)	2.3360(11)
Pd(1)-Cl(2)	2.4541(12)
Pd(2)-Cl(1)	2.4628(12)
N(1)-C(7)	1.280(5)
N(2)-C(22)	1.272(6)
C(1)-C(6)	1.404(6)
C(16)-C(21)	1.390(7)
C(1)-C(7)	1.435(6)
C(16)-C(22)	1.424(6)
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.30(16)
C(21)-Pd(2)-N(2)	81.58(16)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	98.54(13)
C(21)-Pd(2)-Cl(2)	98.81(13)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	172.37(10)
N(2)-Pd(2)-Cl(2)	179.57(11)
C(6)-Pd(1)-Cl(2)	177.17(12)
C(21)-Pd(2)-Cl(1)	177.20(13)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	97.17(10)
N(2)-Pd(2)-Cl(1)	96.73(11)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	83.29(4)
Cl(2)-Pd(2)-Cl(1)	82.89(4)

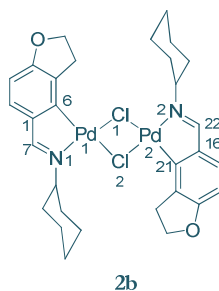
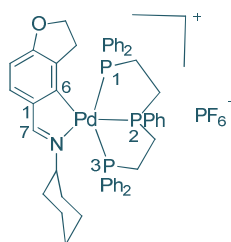
^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 19. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3b**.

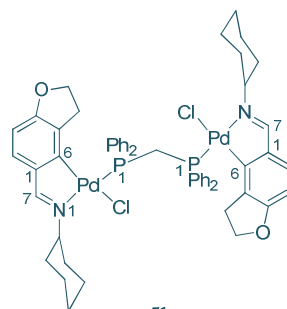
Pd(1)-C(6)	2.034(5)
Pd(1)-P(1)	2.3176(14)
Pd(1)-P(2)	2.3187(13)
Pd(1)-P(3)	2.3318(14)
Pd(1)-N(1)	2.497(5)
C(1)-C(6)	1.417(8)
C(1)-C(7)	1.460(9)
C(6)-Pd(1)-P(1)	90.66(15)
C(6)-Pd(1)-P(2)	170.02(17)
P(1)-Pd(1)-P(2)	84.64(5)
C(6)-Pd(1)-P(3)	93.90(16)
P(1)-Pd(1)-P(3)	147.87(5)
P(2)-Pd(1)-P(3)	85.54(5)
C(6)-Pd(1)-N(1)	77.3(2)
P(1)-Pd(1)-N(1)	105.67(12)
P(2)-Pd(1)-N(1)	112.48(14)
P(3)-Pd(1)-N(1)	106.36(12)

**3b**

^a Distancias en ångstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 20. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **5b**.

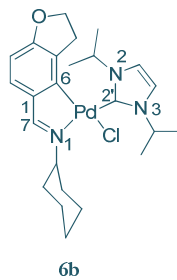
Pd(1)-C(6)	1.994(9)
Pd(1)-N(1)	2.100(7)
Pd(1)-P(1)	2.264(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.382(2)
N(1)-C(7)	1.268(12)
C(1)-C(7)	1.439(13)
C(6)-C(1)	1.437(13)
C(6)-Pd(1)-N(1)	80.8(3)
C(6)-Pd(1)-P(1)	98.1(3)
N(1)-Pd(1)-P(1)	165.0(2)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	169.7(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.4(2)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.72(9)

**5b**

^a Distancias en ångstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 21. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **6b**.

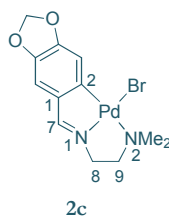
Pd(1)-C(6)	2.007(3)
Pd(1)-N(1)	2.098(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3965(11)
Pd(1)-C(2')	1.974(3)
C(7)-N(1)	1.272(5)
C(1)-C(7)	1.441(5)
C(1)-C(6)	1.415(4)
C(2')-N(2)	1.355(5)
C(2')-N(3)	1.354(4)
C(6)-Pd(1)-C(2')	96.20(12)
N(1)-Pd(1)-C(2')	177.27(12)
N(1)-Pd(1)-C(6)	81.65(11)
C(2')-Pd(1)-Cl(1)	85.96(9)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	96.22(9)
N(2)-C(2')-N(3)	105.4(3)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 22. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2c**.

Pd(1)-N(1)	1.975(3)
Pd(1)-C(2)	1.993(4)
Pd(1)-N(2)	2.177(3)
Pd(1)-Br(1)	2.4309(6)
N(1)-C(7)	1.284(5)
N(1)-C(8)	1.450(5)
N(2)-C(9)	1.471(6)
C(2)-C(1)	1.416(6)
C(1)-C(7)	1.443(5)
N(1)-Pd(1)-C(2)	81.31(16)
N(1)-Pd(1)-N(2)	82.10(14)
C(2)-Pd(1)-N(2)	163.21(16)
N(1)-Pd(1)-Br(1)	178.74(10)
C(2)-Pd(1)-Br(1)	98.23(12)
N(2)-Pd(1)-Br(1)	98.40(10)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 23. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **14c**.

Pd(1)-C(6)	1.991(3)
Pd(1)-N(1)	1.998(3)
Pd(1)-N(2)	2.158(3)
Pd(1)-C(2')	1.989(3)
C(7)-N(1)	1.279(4)
C(1)-C(7)	1.455(5)
C(1)-C(6)	1.429(4)
C(8)-N(1)	1.464(4)
C(9A)-N(2)	1.515(7)
C(9B)-N(2)	1.426(9)
N(3)-C(2')	1.355(4)
N(4)-C(2')	1.356(4)
<hr/>	
C(6)-Pd(1)-C(2')	94.54(12)
N(1)-Pd(1)-C(2')	175.38(11)
N(1)-Pd(1)-C(6)	81.13(11)
N(2)-Pd(1)-C(2')	102.00(11)
N(1)-Pd(1)-N(2)	82.25(11)
N(3)-C(2')-N(4)	104.2(3)

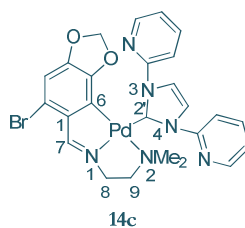
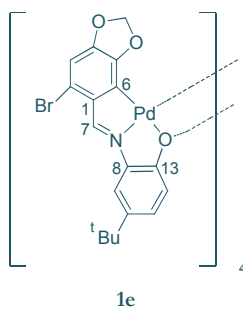
^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 24. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **1e**.

Pd(1)-N(1)	1.942(8)
Pd(1)-C(6)	1.952(10)
Pd(1)-O(1)#1	2.035(6)
Pd(1)-O(1)	2.109(6)
N(1)-C(7)	1.303(13)
N(1)-C(8)	1.429(12)
O(1)-C(13)	1.363(11)
O(1)-Pd(1)#2	2.035(6)
C(6)-C(1)	1.454(14)
C(1)-C(7)	1.453(15)
<hr/>	
N(1)-Pd(1)-C(6)	82.8(4)
N(1)-Pd(1)-O(1)#1	175.6(3)
C(6)-Pd(1)-O(1)#1	97.9(4)
N(1)-Pd(1)-O(1)	81.7(3)
C(6)-Pd(1)-O(1)	164.5(4)
O(1)#1-Pd(1)-O(1)	97.6(2)
Pd(1)#2-O(1)-Pd(1)	117.3(3)



^a Distancias en ångstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

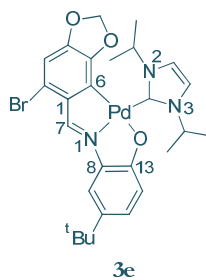
Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1: $-y+5/4, x-3/4, -z+5/4$

#2: $y+3/4, -x+5/4, -z+5/4$

Tabla 25. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3e**.

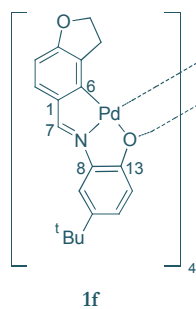
Pd(1)-C(6)	2.007(7)
Pd(1)-N(1)	1.988(7)
Pd(1)-O(1)	2.093(5)
Pd(1)-C(2')	1.987(8)
C(7)-N(1)	1.278(10)
C(1)-C(7)	1.456(11)
C(1)-C(6)	1.454(11)
N(2)-C(2')	1.358(11)
N(3)-C(2')	1.349(10)
<hr/>	
C(6)-Pd(1)-C(2')	99.1(3)
N(1)-Pd(1)-C(2')	177.7(3)
N(1)-Pd(1)-C(6)	81.9(3)
C(6)-Pd(1)-O(1)	164.5(3)
O(1)-Pd(1)-C(2')	96.4(3)
N(1)-Pd(1)-O(1)	82.7(3)
N(2)-C(2')-N(3)	104.6(7)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 26. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **1f**.

Pd(1)-N(1)	1.927(12)
Pd(1)-C(6)	1.964(15)
Pd(1)-O(1)#1	2.026(9)
Pd(1)-O(1)	2.132(9)
N(1)-C(7)	1.293(18)
N(1)-C(8)	1.438(18)
O(1)-C(13)	1.320(16)
O(1)-Pd(1)#2	2.026(9)
C(6)-C(1)	1.43(2)
C(1)-C(7)	1.44(2)
N(1)-Pd(1)-C(6)	82.3(6)
N(1)-Pd(1)-O(1)#1	177.6(4)
C(6)-Pd(1)-O(1)#1	98.6(6)
N(1)-Pd(1)-O(1)	80.9(5)
C(6)-Pd(1)-O(1)	163.2(6)
O(1)#1-Pd(1)-O(1)	98.1(3)



^a Distancias en ångstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

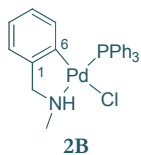
Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1: $y-1/4, -x+5/4, -z+1/4$

#2: $-y+5/4, x+1/4, -z+1/4$

Tabla 27. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2B**.

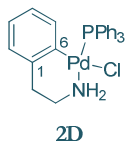
Pd(1)-C(6)	2.001(4)
Pd(1)-N(1)	2.099(4)
Pd(1)-P(1)	2.2452(11)
Pd(1)-Cl(1)	2.4074(10)
C(6)-Pd(1)-N(1)	80.76(15)
C(6)-Pd(1)-P(1)	94.22(12)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	96.77(4)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.47(10)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	167.64(12)
N(1)-Pd(1)-P(1)	174.44(10)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 28. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2D**.

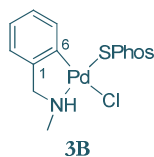
Pd(1)-C(6)	1.997(3)
Pd(1)-N(1)	2.122(2)
Pd(1)-P(1)	2.2549(7)
Pd(1)-Cl(1)	2.4090(7)
C(6)-Pd(1)-N(1)	85.25(11)
C(6)-Pd(1)-P(1)	93.82(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.32(2)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	87.74(7)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	172.47(8)
N(1)-Pd(1)-P(1)	177.12(7)



^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 29. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3B**.

Pd(1)-C(6)	2.016(6)
Pd(1)-N(1)	2.111(5)
Pd(1)-P(1)	2.2778(18)
Pd(1)-Cl(1)	2.4047(16)

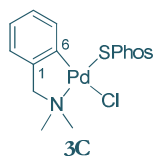


C(6)-Pd(1)-N(1)	82.4(2)
C(6)-Pd(1)-P(1)	98.4(2)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.75(6)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	86.34(13)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	168.8(2)
N(1)-Pd(1)-P(1)	177.32(14)

^a Distancias en ángstrom (Å) y en ángulos en grados (°).

Tabla 30. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3C**.

Pd(1)-C(6)	2.009(6)
Pd(1)-N(1)	2.152(5)
Pd(1)-P(1)	2.2646(16)
Pd(1)-Cl(1)	2.4100(16)



C(6)-Pd(1)-N(1)	82.1(2)
C(6)-Pd(1)-P(1)	98.50(18)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.32(6)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.18(13)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	167.29(18)
N(1)-Pd(1)-P(1)	173.40(13)



3. ABREVIATURAS.

ν	número de onda (en cm^{-1})
δ	desplazamiento químico (en ppm)
Λ_m	conductividad molar
a	señal ancha
Ac	acetato
Ar	argon
Bn	bencilo
^t Bu	<i>tert</i> -butil
<i>ca.</i>	cerca
d	doblete
d (IR)	intensidad débil
dd	doblete de dobletes
dt	doblete de tripletes
ESI	ionización con electrospray
FAB	bombardero de átomos rápidos
f	intensidad fuerte
g	gramos
h (IR)	hombro
Hz	Hertzio
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento (en Hz)
L	ligando metalado
m (IR)	intensidad media
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga
Me	metil
MHz	megahertzio
mmol	milimol
P _c	fósforo central
Ph	fenil
P _t	fósforo terminal
ppm	partes por millón
ref.	reflujo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
rto.	rendimiento
RX	Rayos X
s	singlete

sa	singlete ancho
S	Siemens
t	triplete
t. a.	temperatura ambiente
ta	triplete aparente
tol	tolueno
<i>t</i>	trans
uma	unidades de masa atómica

