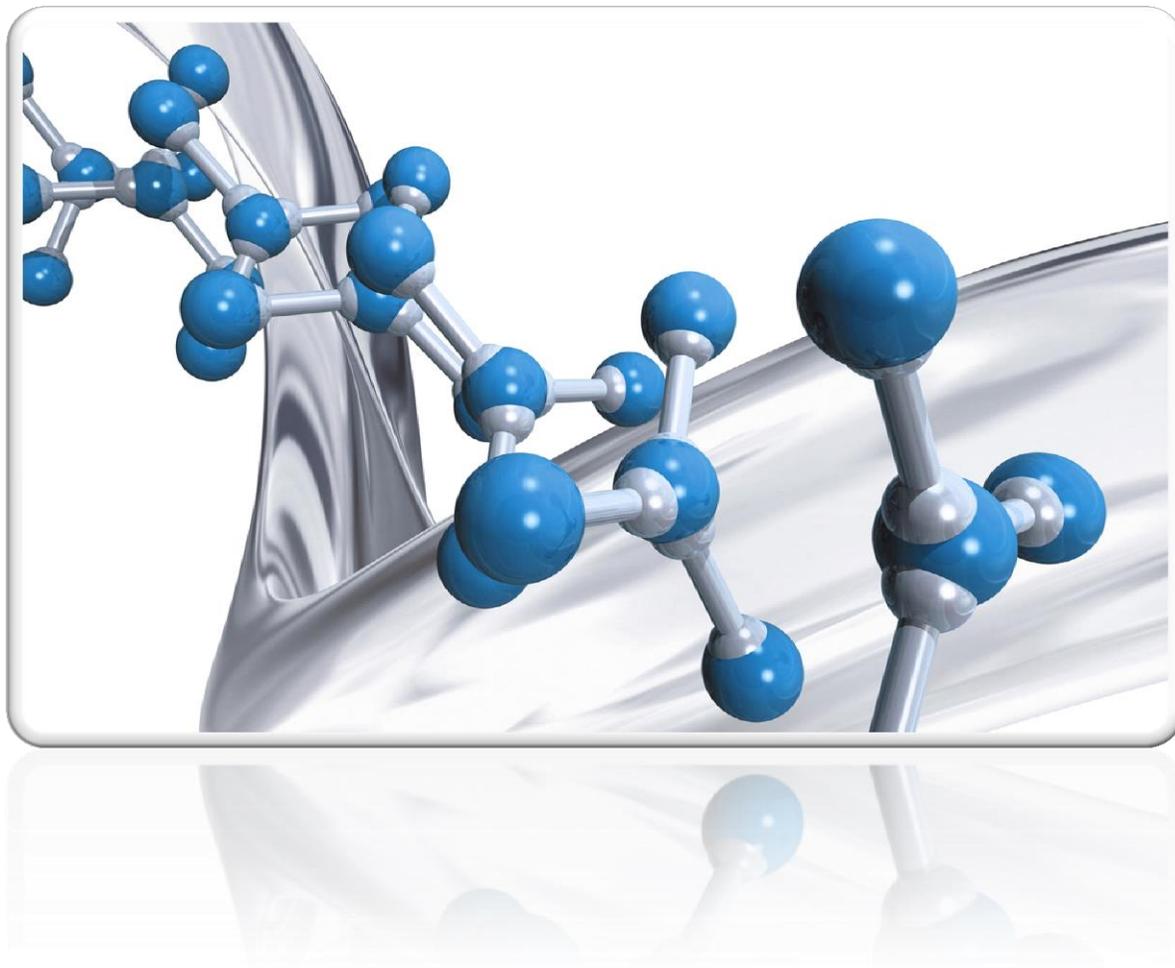




UNIVERSIDADE DA CORUÑA



# Síntesis de compuestos organometálicos de metales nobles

CON POSIBLE APLICACIÓN EN QUÍMICA MÉDICA

Jennifer Brandón Pazos

2014

Memoria del Trabajo de Fin de Grado en Química  
de la UDC presentada por Jennifer Brandón Pazos  
en la Facultad de Ciencias de la Universidade da  
Coruña.

Julio, 2014



**DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA FUNDAMENTAL**

Facultade de Ciencias  
Campus da Zapateira, s/n  
15071 A Coruña (España)  
Teléfono 34–981–16 7000  
Fax 34–981–16 70 65

**Digna Vázquez García y Margarita López Torres**, profesoras del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo de Fin de Grado titulado “Síntesis de compuestos organometálicos con metales de nobles de posible aplicación en química médica”, que presenta Dña. Jennifer Brandón Pazos, ha sido realizado bajo su dirección en los laboratorios de Química Inorgánica del Departamento de Química Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña.

Considerando que constituye su trabajo Fin de Grado, autorizan su presentación en la Universidade da Coruña.

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en A Coruña a 21 de julio de dos mil catorce.

Fdo.: Digna Vázquez García

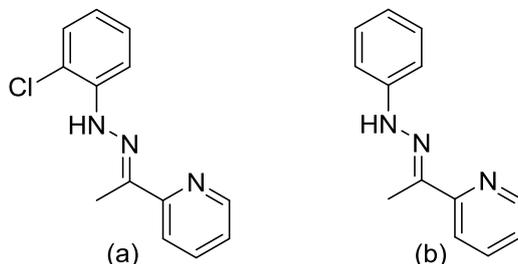
Fdo.: Margarita López Torres.

Resumen	1
Resumo	2
Summary	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1. <u>Definición de compuesto ciclometalado</u>	5
2. <u>Características estructurales de los compuestos ciclometalados</u>	6
2.1 naturaleza del metal	7
2.2 naturaleza del grupo dador	8
2.3 naturaleza del carbono metalado	8
2.4 tamaño del anillo ciclometalado	9
2.5 denticidad del ligando	10
3. <u>Síntesis de compuestos ciclometalados</u>	12
3.1 reacciones de ciclometalación	12
A. Agente metalante	12
B. Presencia de una base	13
C. Naturaleza del disolvente	14
D. Temperatura y tiempo de reacción	14
3.2 reacciones de adición oxidante	15
3.3 reacciones de transmetalación	15
3.4 reacciones de intercambio de ligandos	16
4. <u>Reactividad de los compuestos ciclometalados</u>	16
4.1 reacciones que afectan al enlace $\sigma$ metal-carbono	16
A. Reacciones de inserción	17
B. Reacciones de reducción	17
C. Reacciones con organolíticos y reactivos de Grignard	18
4.2 reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador	18

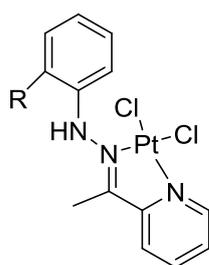
4.3 reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal	18
A. Reacción de metátesis	20
B. Reacción con fosfinas terciarias	20
5. <u>Aplicaciones</u>	23
A. Química médica	23
B. Síntesis orgánica	23
C. Química supramolecular	24
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	25
3. EXPERIMENTAL	27
1. <u>Preparación y caracterización de los compuestos</u>	28
1.1 Disolventes y reactivos	28
A. Disolventes	28
B. Reactivos	28
1.2 Técnicas de caracterización	29
A. Espectroscopia de RMN	29
B. Espectroscopia de IR	29
C. Espectrometría de masas	29
2. <u>Síntesis de los compuestos</u>	30
2.1 Síntesis del ligando <b>a</b> y sus compuestos derivados	30
A. Síntesis del ligando <b>a</b>	30
B. Síntesis de los compuestos derivados del ligando <b>a</b>	31
2.2 Síntesis el ligando <b>b</b> y sus compuestos derivados	33
A. Síntesis del ligando <b>b</b>	33
B. Síntesis de los compuestos de platino derivados del ligando <b>b</b>	34
C. Síntesis de los compuestos de paladio derivados el Ligando <b>b</b>	36

3. <u>Esquemas</u>	39
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
1. <u>Discusión de resultados</u>	42
1.1 Consideraciones generales	42
A. Espectroscopía IR	42
B. Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$	44
C. Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$	45
D. Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	46
E. Espectrometría de masas	46
1.2 Estudio de los ligandos <b>a</b> y <b>b</b> y sus compuestos derivados	47
A. Ligandos <b>a</b> y <b>b</b>	47
B. Complejo de coordinación <b>1a</b>	50
C. Complejos ciclometalados <b>2a</b> y <b>1b</b>	53
D. Complejo de coordinación <b>2b</b>	55
E. Compuesto ciclometalado <b>3b</b>	57
F. Compuesto ciclometalado <b>4b</b>	58
G. Compuesto ciclometalado <b>5b</b>	59
5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	62
6. APÉNDICE	73

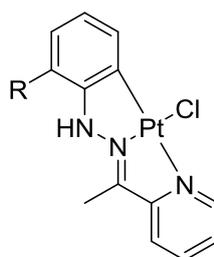
El trabajo presentado en este Proyecto de Fin de Grado se ha centrado en el estudio de la síntesis, reactividad y caracterización estructural de compuestos ciclometalados y de coordinación de Pt(II) y Pd(II) derivados de ligandos hidrazona.



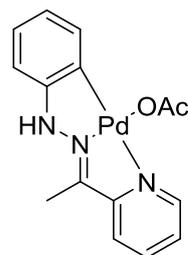
Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas se han obtenido por un lado, compuestos de coordinación en el que el ligando se encuentra unido al metal a través de los dos átomos dadores de nitrógeno, comportándose como bidentando [N,N]; y, por otro lado, se han preparado compuestos ciclometalados en los que el ligando se une al metal actuando como tridentando [C,N,N].



**1a:** R= Cl  
**2b:** R= H



**2a:** R= Cl  
**1b:** R= H



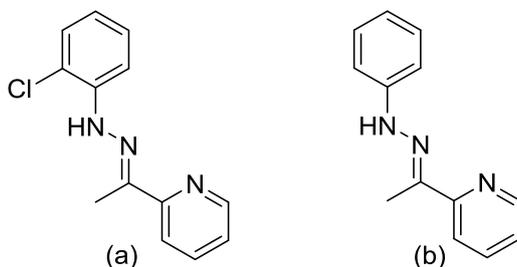
**3b**

Compuestos de coordinación  
[N,N]

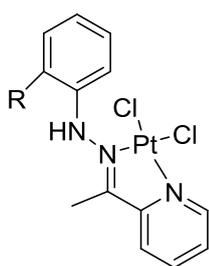
Compuestos ciclometalados  
[C,N,N]

En el caso particular del compuesto **3b** se ha estudiado la reactividad que afecta al enlace entre el metal y sus coligandos, concretamente nos hemos centrado en el estudio de las reacciones de metátesis, así como de la reactividad frente a ligandos neutros, como son las fosfinas.

O traballo presentado en este Proxecto de Fin de Grao centrouse no estudo da síntese, reactividade e caracterización estrutural de compostos ciclometalados e de coordinación de Pt (II) e Pd (II) derivados de ligandos hidrazona.

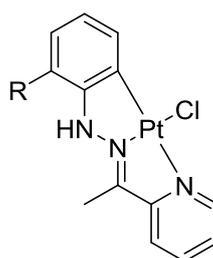


Dependendo das condicións de reacción empregadas obtéñense por un lado, compostos de coordinación no que o ligando se encontra unido ó metal a través dos dous átomos dadores de nitróxeno, comportándose como bidentando [N,N]; e por outro lado, preparáronse compostos ciclometalados nos que o ligando se une ó metal actuando como tridentando [C,N,N].



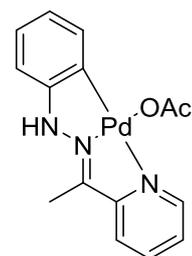
**1a:** R= Cl  
**2b:** R= H

Compostos de coordinación  
[N,N]



**2a:** R= Cl  
**1b:** R= H

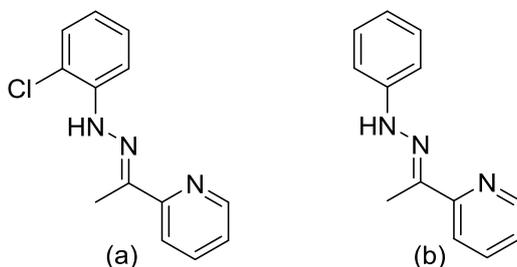
Compostos ciclometalados  
[C,N,N]



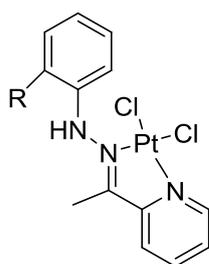
**3b**

No caso particular do composto 3b estudouse a reactividade que afecta ó enlace entre o metal e os seus coligandos, concretamente centrámonos no estudo das reaccións de metátese, así como a reactividade fronte a ligandos neutros, como son as fosfinas.

The research carried out has been centered in the study of the synthesis, structural characterization and reactivity of cyclometalated compounds and coordination of Pt (II) and Pd (II) hydrazone derivatives ligands.

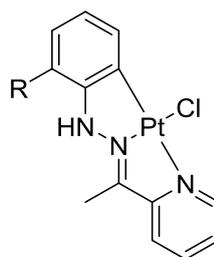


Depending on the reaction conditions employed it was obtained on one hand coordination compounds in which the ligand is connected to the metal by two nitrogen donor atoms, acting as bidentate [N, N]; and, on the other hand, compounds were prepared with the cyclometalated ligand connected to the metal acting as tridentate [C, N, N].



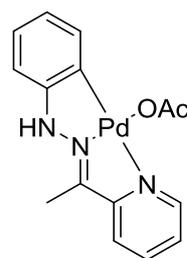
**1a:** R= Cl  
**2b:** R= H

Coordination compounds  
 [N,N]



**2a:** R= Cl  
**1b:** R= H

Cyclometalated compounds  
 [C,N,N]



**3b**

In the particular case of compound **3b** was studied reactivity affecting bond between the metal and its co-ligands, namely we have focused on the study of the metathesis reaction and the reactivity to neutral ligands such as phosphines .

# 1. INTRODUCCIÓN

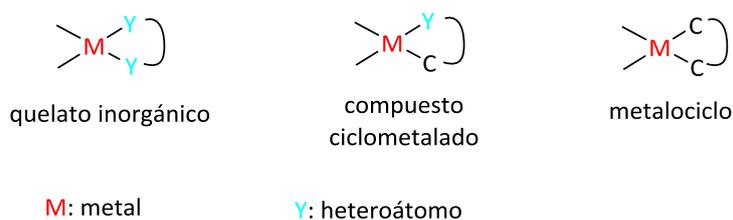
1. DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO.
2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS
3. SINTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS
4. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS
5. APLICACIONES

## 1. DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO

Un compuesto ciclometalado es un compuesto organometálico que se caracteriza por presentar un anillo quelato que contiene dos enlaces contiguos: un enlace entre un átomo central (metal) y un átomo de carbono, y otro enlace covalente coordinado entre el átomo central y un átomo donador. Estas especies se consideran organometálicas ya que contienen al menos un enlace directo entre un metal y un átomo de carbono que puede provenir desde sustituyentes alquílicos, alquenos, alquinos, carbonilos hasta compuestos aromáticos y heterocíclicos.

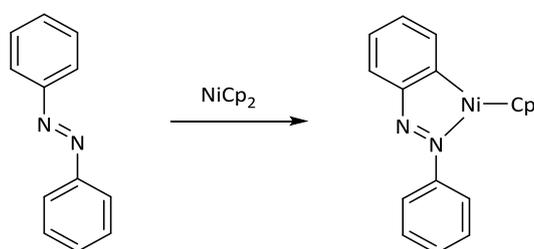
Los compuestos ciclometalados se deben diferenciar de los quelatos inorgánicos y de los metalociclos ya que, en los primeros, el ligando se une al metal mediante dos o más enlaces coordinados (sin presencia de carbono), y en los metalociclos el ligando y el metal están unidos a través de dos o más enlaces sigma metal-carbono (sin presencia de heteroátomo).

Fig. 1



El primer compuesto ciclometalado conocido fue obtenido por Kleinman y Dubeck en 1963 a partir de azobenceno y niqueloceno <sup>[1]</sup>:

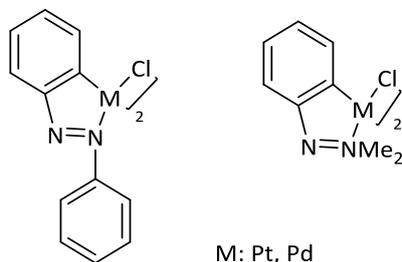
Fig. 2



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

Posteriormente, Cope *et al.* obtuvieron complejos diméricos ciclotmetalados con puentes cloro derivados del azobenceno<sup>[2]</sup> y de N,N-dimetilbencilamina<sup>[3]</sup>:

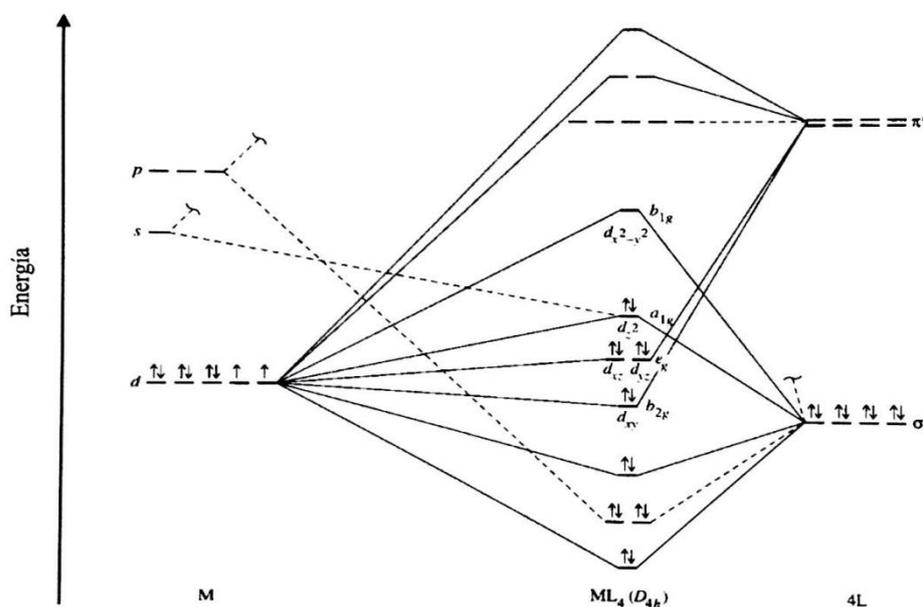
Fig. 3



## 2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS CICLOTMETALADOS

En el caso de los complejos ciclotmetalados de platino y paladio, metales utilizados en este trabajo, son generalmente compuestos con estructura planocuadrada y cumplen la regla de los 16 electrones siendo, por tanto, especies estables. Si nos fijamos en el diagrama de orbitales moleculares que tenemos a continuación podemos observar que:

Fig. 4



- ✚ Presenta cuatro orbitales moleculares, procedentes de la combinación de los orbitales del grupo ligando.
- ✚ Los siguientes tres orbitales ligeramente enlazantes son procedentes de la combinación lineal de los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xy}$  del metal con orbitales  $\pi^*$  de los ligandos.

<sup>2</sup> A.C. Cope y R.W. Siekman, *J.Am. Chem. Soc.*, **1965**,87,3272

<sup>3</sup> A.C. Cope y R.W. Siekman, *J.Am. Chem. Soc.*, **1968**,90,909

- El último de los orbitales ocupados ligeramente no enlazante es resultado de la combinación lineal del orbital  $d_z^2$  del metal con un orbital  $\sigma$  del grupo de los ligandos.
- El orbital no enlazante procede de la combinación lineal del orbital  $d_{x^2-y^2}$  del metal con un orbital  $\sigma$  del grupo de los ligandos.

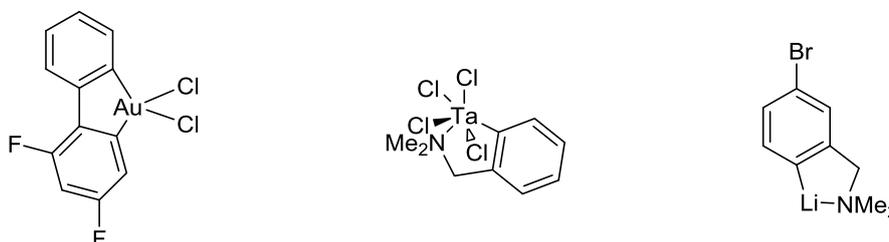
Los 9 orbitales pueden alojar un total de 18 electrones, pero debido a la elevada diferencia de energía entre el orbital  $b_{1g}$  y  $d_{1g}$  la situación más favorable energéticamente es la de mantener el orbital  $b_{1g}$  vacío, albergando así solo 16 electrones.

Se presentan a continuación algunas de las características estructurales y electrónicas de los compuestos ciclometalados como son la naturaleza del metal, del carbono metalado y del grupo dador, así como el tamaño del anillo ciclometalado.

## 2.1 NATURALEZA DEL METAL

Muchos elementos metálicos son capaces de formar compuestos ciclometalados, pero los más habituales son los pertenecientes a los grupos de transición, en concreto los grupos 6, 7, 8, 9 y, sobre todo, 10. Ejemplos de ellos son:

Fig. 5



Dado que los complejos de estudio en el presente trabajo son de platino y paladio, nos centraremos en dichos metales.

El paladio y el platino son metales de transición del grupo 10 de la segunda y tercera serie, respectivamente, cuyos estados de oxidación más estables son el II ( $d^8$ ) y el IV ( $d^6$ ), aunque también existe una química del platino en estado de oxidación 0, I y III. También se conocen compuestos con estados de oxidación negativos para ambos pero, estos, no son estables.

En este caso, el platino y paladio formarán complejos en estado de oxidación II y suelen ser de geometría planocuadrada.

Los complejos planocuatros suelen ser especies neutras de fórmula  $MXYL_1L_2$ , donde X e Y son ligandos aniónicos (haluros, alquilos, arilos...) y  $L_1$  y  $L_2$  son ligandos dadores.

## 2.2 NATURALEZA DEL GRUPO DADOR

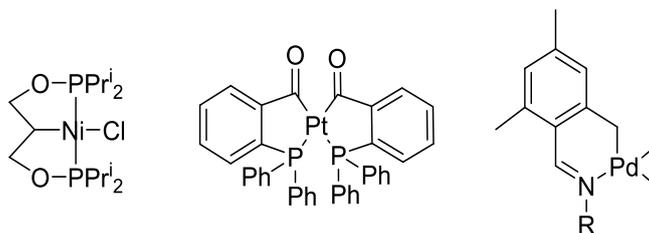
El átomo dador del compuesto ciclotmetalado suele ser de elementos pertenecientes a los grupos 15 y 16 de la tabla periódica. El más habitual y abundante es el nitrógeno que proviene de aminas terciarias, piridinas, azobenceno o iminas seguidos por los ligandos con átomo dador de fósforo. Los compuestos con arsénico o antimonio ya son más difíciles de obtener y, además, son menos estables. Esta misma tendencia, disminución de la estabilidad a medida que se desciende en el grupo, se observa también con los elementos del grupo 16.

Esto se explica al tener en cuenta que, a medida que se desciende en el grupo el tamaño de los orbitales que alojan los pares de electrones no enlazantes del heteroátomo aumenta y, por ello, disminuye la densidad electrónica, por consiguiente, son peores bases de Lewis con lo que disminuyen la estabilidad del compuesto ciclotmetalado formado.

## 2.3 NATURALEZA DEL CARBONO METALADO

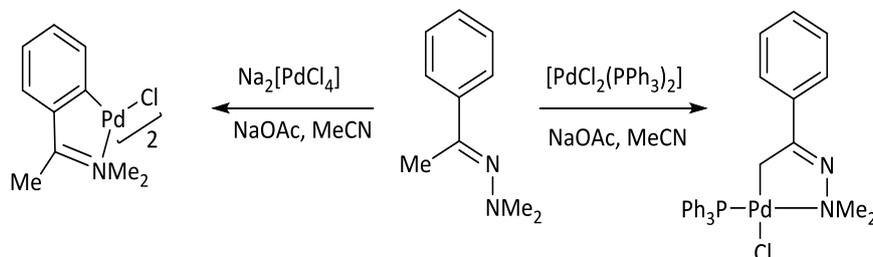
En la mayoría de compuestos ciclotmetalados, el carbono que está unido al metal presenta hibridación  $sp^2$  y suele formar parte de un anillo aromático, aunque también puede ser un carbono con la misma hibridación perteneciente a olefinas<sup>[4]</sup>, carbonilos<sup>[5]</sup> o iminas<sup>[6]</sup>. Aunque son escasos, también se conocen complejos ciclotmetalados en los que el átomo de carbono presenta hibridación  $sp^3$  de origen bencílico o alifático

Fig. 6



La facilidad de metalación de un átomo de carbono decrece en el sentido  $C_{\text{aromático}} > C_{\text{olefínico}} > C_{\text{saturado}}$ ; no obstante, modificando las condiciones de reacción o dependiendo de los sustituyentes empleados (ya que al aumentar el número o tamaño de los sustituyentes se dificulta la reacción), se puede llegar a metalar un carbono con hibridación  $sp^3$  antes que uno con hibridación  $sp^2$ , en principio, más favorable.<sup>[7]</sup>

Fig. 7



<sup>4</sup> J. Chen, C. Shi, H. H-Y Sung, I.D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, **2012**, 31, 181

<sup>5</sup> L. Benhamou, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2007**, 26, 4673.

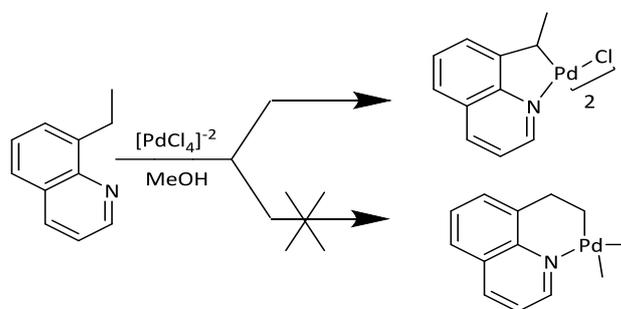
<sup>6</sup> T. F. Vaughan, D.J. Koedyk, J.L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.

<sup>7</sup> D. J. Cárdenas, A. M. Echevarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882.

## 2.4 TAMAÑO DEL ANILLO CICLOMETALADO

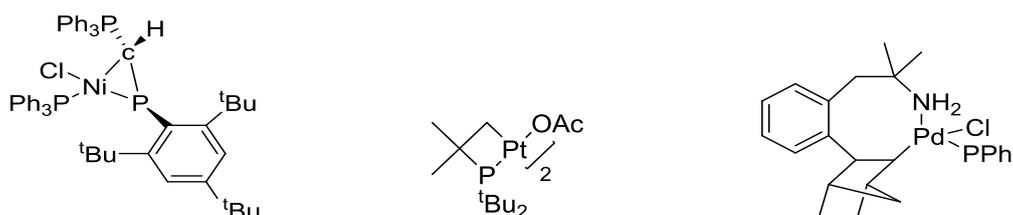
Los complejos ciclometalados presentan una fuerte tendencia a formar anillos de cinco miembros, mucho más estables que los de cualquier otro tamaño. Aunque en un principio se pensase en una mayor estabilidad en anillos de seis, es fácil comprender que, a medida que aumenta el tamaño del ciclo, el carbono que se une al metal estará más lejos y, por tanto, será más difícil la interacción. Un ejemplo de ello se observa en la reacción de la 8-etilquinolina que, en condiciones de reacción adecuadas, se obtiene el compuesto ciclometalado de cinco miembros y no de seis, a pesar de que un carbono primario se metala más rápidamente que uno secundario<sup>[8]</sup>:

Fig. 8



Aun así, también existen compuestos ciclometalados con anillos de seis<sup>[9]</sup>, siete<sup>[10]</sup> u ocho<sup>[11]</sup> miembros e incluso de tres<sup>[12]</sup> o de cuatro<sup>[13]</sup>, pero estos últimos ya son mucho más escasos. Algunos ejemplos son:

Fig. 9



<sup>8</sup> A.J. Deeming, I.P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**,205,117.

<sup>9</sup> J. Vicente, I. Saura-Llamas, M.-J. Oliva- Madrid, J.-A. García- López, *Organometallics*, **2011**, 30, 4624.

<sup>10</sup> 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.

<sup>11</sup> J. Vicente, I. Saura- Llamas, J.-A. García-López, *Organometallics*, **2010**, 29,4320.

<sup>12</sup> W. V Konze, V.G. Young, Jr., R.J. Angecili, *Organometallics*, **1998**, 17,5275.

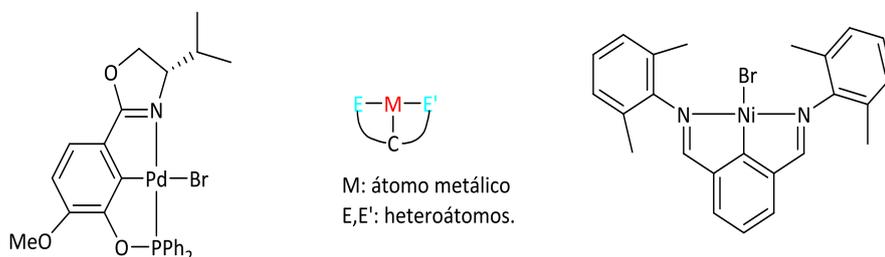
<sup>13</sup> N. Ghavale, A. Wadawale, S. Dey, V.K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2296.

## 2.5 DENTICIDAD DEL LIGANDO

Hasta ahora, en los ejemplos citados, los ligandos orgánicos han actuado como bidentados ya que se enlazaban al átomo de metal a través del heteroátomo y del átomo de carbono para formar el anillo ciclometalado. Pero el ligando puede presentar varios átomos dadores por lo que podría actuar como polidentado, formando, al enlazarse al átomo del metal, dos anillos ciclometalados fusionados o un anillo ciclometalado y un anillo quelato inorgánico.

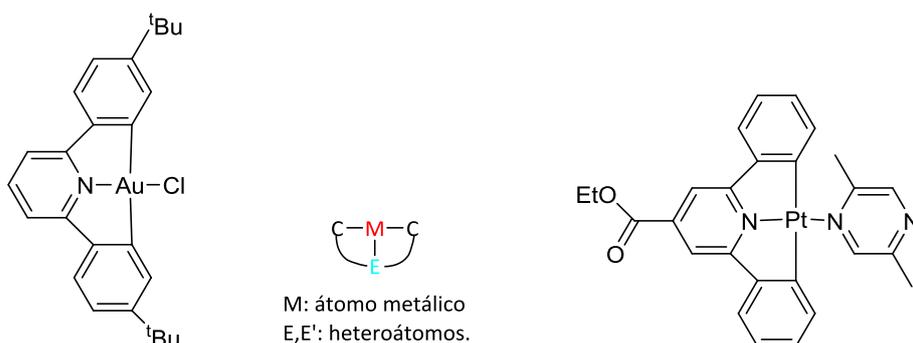
### Ligandos tridentados [E,C,E]<sup>[14][15]</sup>

Fig. 10



### Ligandos tridentados [C,E,C]<sup>[16][17]</sup>

Fig. 11



<sup>14</sup> J. Zhang, W. Gao, X. Lang, Q. Wu, L. Zhang, Y. Mu, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9639.

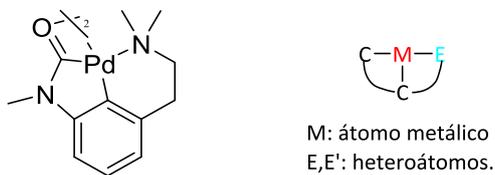
<sup>15</sup> B-S. Zhang, W. Wang, D-D. Shao, X.-Q. Hao, J-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics*, **2010**, 29, 2579.

<sup>16</sup> S. Fuertes, C. H. Woodall, P. R. Raithby, V. Silicia, *Organometallics*, **2012**, 31, 4228.

<sup>17</sup> D-A. Rosca, A. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7247.

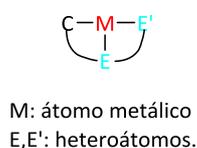
## Ligandos tridentados [C,C,E]<sup>[18]</sup>

Fig. 12



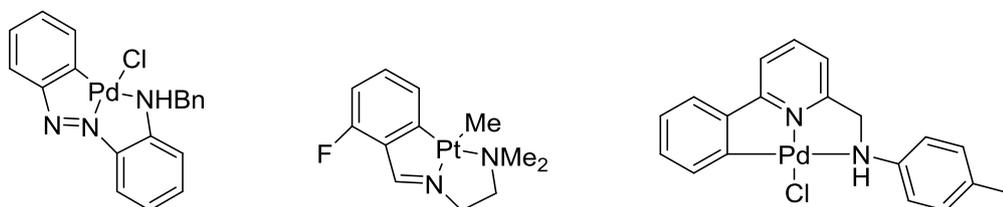
## Ligandos tridentados [C,E,E']

Fig. 13



Las bases de Schiff <sup>[19][20]</sup> son los sustratos orgánicos predominantes, aunque también existen derivados de otros tipos de ligandos <sup>[21][22]</sup> :

Fig. 14



En el presente trabajo se han utilizado ligandos derivados de hidrazonas, que presentan en su estructura dos átomos donadores de nitrógeno, de modo que pueden actuar como tridentados [C,N,N]

<sup>18</sup> D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.

<sup>19</sup> 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

<sup>20</sup> M. Crespo, *Organometallics*, **2012**, 31, 1216.

<sup>21</sup> T. Wang, X-Q. Hao, X-X. Ahang, J-F. Gong, M-P. Song, *Dalton Trans*, **2011**, 40, 8964.

<sup>22</sup> D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3965.

## 3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Existen diferentes métodos para la síntesis de compuestos ciclotmetalados. De todos ellos, los más usados son cuatro y se explican a continuación:

### 3.1 REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN

Es la forma más común para la síntesis de este tipo de compuestos. Un mecanismo propuesto para la formación del enlace  $\sigma$  metal-carbono consiste en una primera interacción del átomo donador del ligando con el metal, lo que origina un complejo de coordinación (que puede ser o no aislable) y posterior eliminación de un átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente adecuado, tal y como se indica en el esquema siguiente:

Fig. 15



El grupo saliente debe ser adecuado para que, al unirse al hidrógeno, el resultado sea un producto estable y así favorecer el transcurso de la reacción y que se produzca el compuesto deseado.

#### FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CICLOMETALACIÓN

En la regioselectividad y en la facilidad de reacción, además de factores estructurales y electrónicos, como se ha visto anteriormente, también puede afectar las condiciones de reacción. La elección del agente metalante, la adición o no de una base, el tiempo o la temperatura son condiciones a tener en cuenta a la hora de entender la reacción:

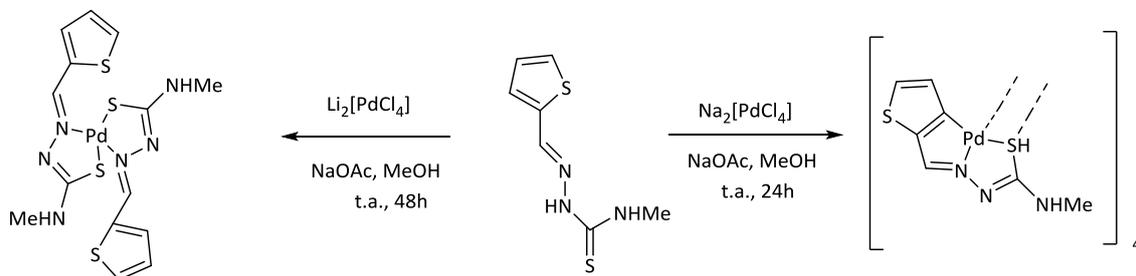
#### A. Agente metalante

La elección del agente metalante adecuado puede determinar la naturaleza del producto final. Los agentes platinantes más utilizados son  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ . Para elegir el agente platinante se tiene en cuenta que metales bien y que, además, no reaccione de forma indeseada con el medio de reacción.

Con el paladio ocurre lo mismo. Los agentes paladantes utilizados más comúnmente son (en orden en el que aumenta la electrofilia del Pd(II)):  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 > \text{Li}_2[\text{PdCl}_4] > \text{PdCl}_2$

En el siguiente ejemplo<sup>[23]</sup> se puede observar que, dependiendo del agente paladante utilizado, se puede conseguir el ciclometalado o un compuesto de coordinación.

Fig. 16

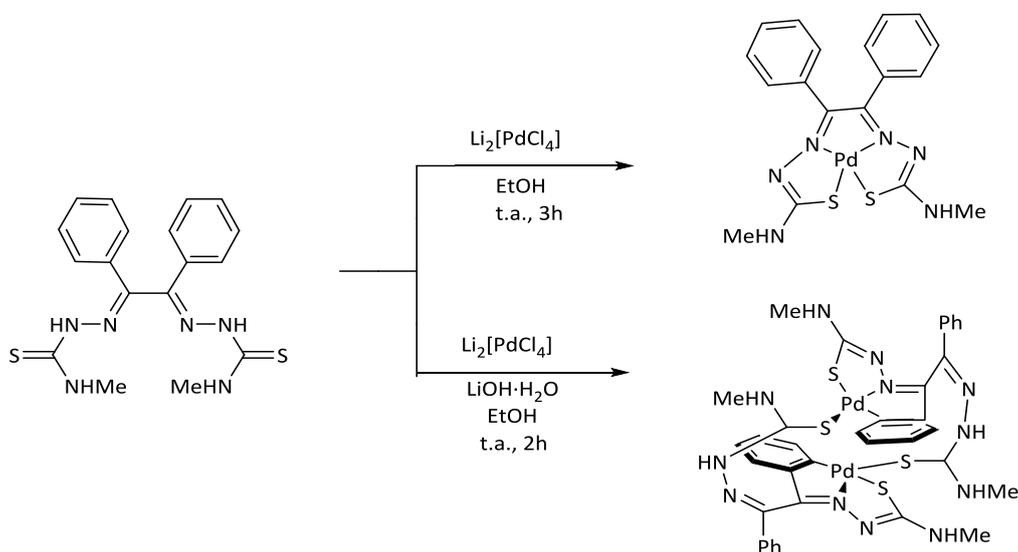


## B. Presencia de una base

Existen algunas reacciones en las que es necesario utilizar una base ya que, sin ella, se obtienen compuestos de coordinación en lugar del compuesto ciclometalado deseado.

En otras reacciones, la combinación entre el protón que pierde el ligando y el grupo saliente del agente platinante o paladante puede dar lugar a un compuesto tan ácido que hidrolice el compuesto ciclometalado final y, por tanto, añadiendo la base este ácido se neutraliza sin atacar al ciclometalado.

Fig. 17



En el ejemplo mostrado se ilustra a la perfección lo dicho anteriormente, ya que la presencia de una base favorece la formación de un compuesto ciclometalado, y la ausencia de la misma da lugar a un compuesto de coordinación<sup>[24]</sup>

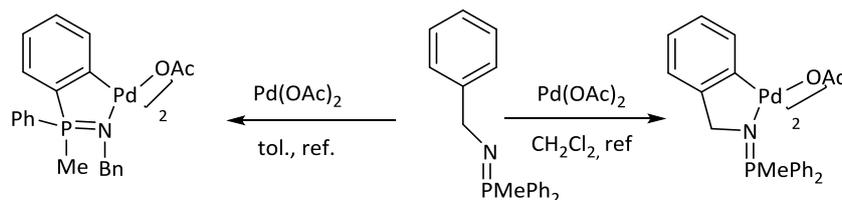
<sup>23</sup> "Compuestos ciclometalados de Pd(II). Aplicaciones en catálisis." Tesis doctoral de Luis Angel Adrio Castiñeira, Universidad de Santiago de Compostela, 2006.

<sup>24</sup> López-Torres, E.; Mendiola, M. A., *Inorgánica Chim. Acta*, 2010, 363, 1735-1740.

## C. Naturaleza del disolvente

El papel más básico que desempeña el disolvente es la disolución de los reactivos. Sin embargo, no es el único ya que puede ser importante para promover vacantes en la esfera de coordinación del metal, aumentando así su electrofilia y favoreciendo la metalación. El disolvente también puede llegar a determinar la regioselectividad de una reacción como se observa en el ejemplo siguiente<sup>[25]</sup>:

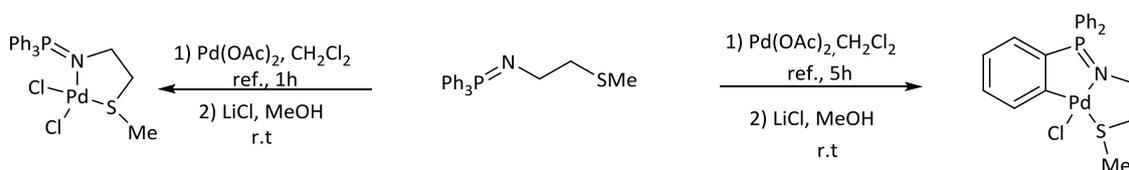
Fig. 18



## D. Temperatura y tiempo de reacción

El tiempo de reacción y la temperatura no son directamente proporcionales al incremento de la eficacia de la ciclometalación. Es decir, aumentar el tiempo y la temperatura no tiene porqué mejorar la reacción. Es más, aumentar esas variables puede provocar la reducción del Pt(II) a Pt(0) o de Pd(II) a Pd(0) o, incluso, provocar la descomposición del compuesto ciclometalado. Un tiempo de reacción bajo puede provocar que no le dé tiempo al ciclometalado a formarse y, por tanto, no se consiga el producto deseado. Se presenta el efecto del tiempo de reacción en el siguiente ejemplo<sup>[26]</sup>:

Fig. 19



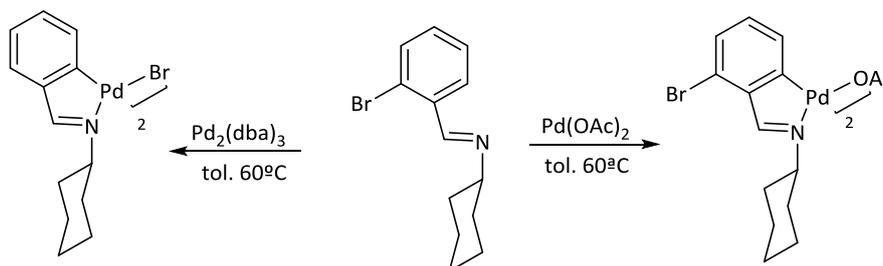
<sup>25</sup> R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

<sup>26</sup> R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.

## 3.2 REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE

Este tipo de reacciones permite activar selectivamente un enlace entre un carbono y un halógeno, pudiéndose preparar de esta manera compuestos en los que la activación directa del enlace C-H sería inviable <sup>[27]</sup>. Las siguientes reacciones <sup>[28]</sup> son el ejemplo que ilustra la selectividad de ambas vías: con la activación del enlace C-H se obtendría el compuesto metalado en la posición C<sub>6</sub>; sin embargo, mediante la reacción de adición oxidante se obtiene el compuesto ciclometalado en la posición C<sub>2</sub> del anillo aromático.

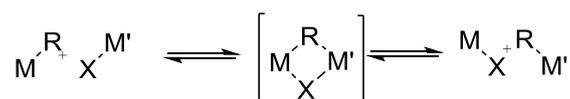
Fig. 20



## 3.3 REACCIONES DE TRANSMETALACIÓN

Consiste en un intercambio de metales entre un compuesto organometálico (normalmente organolítico y organomercurio), y un complejo del metal con el que se quiere hacer la metalación; es decir, el ligando se transfiere desde un metal M a otro metal M' y desde ese M' se transfiere un ligando X (que suele ser un haluro) a M.

Fig. 21



Este tipo de reacciones se utilizan cuando la síntesis directa del ciclometalado no es factible y es necesario activar el ligando para que se produzca la reacción y origine el producto deseado.

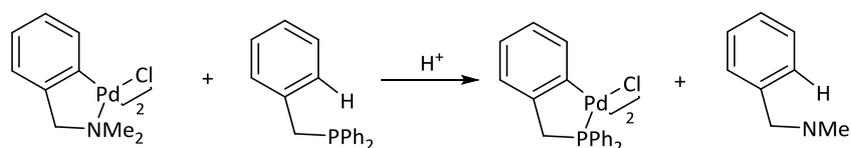
<sup>27</sup> A. Fernández, J.J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, J. *Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85.

<sup>28</sup> H.P. Dijkstra, M. Albrecht, G. Van Koten, *Chem. Commun.*, **2002**, 126.

## 3.4 REACCIONES DE INTERCAMBIO DE LIGANDOS

La reacción de un compuesto ciclometalado con otro ligando en medio ácido puede dar lugar a un nuevo compuesto ciclometalado mediante intercambio de ambos ligandos. La reacción transcurre con la coordinación del metal al ligando entrante y, después, la acidólisis del enlace M-C del ligando saliente<sup>[29]</sup>.

Fig. 22



## 4. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Existen numerosas reacciones que experimentan los compuestos ciclometalados y se pueden clasificar en tres tipos:

- ✚ Reacciones que afectan al enlace  $\sigma$  metal-carbono. (4.1)
- ✚ Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.(4.2)
- ✚ Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal.(4.3)

### 4.1 REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE $\sigma$ METAL-CARBONO

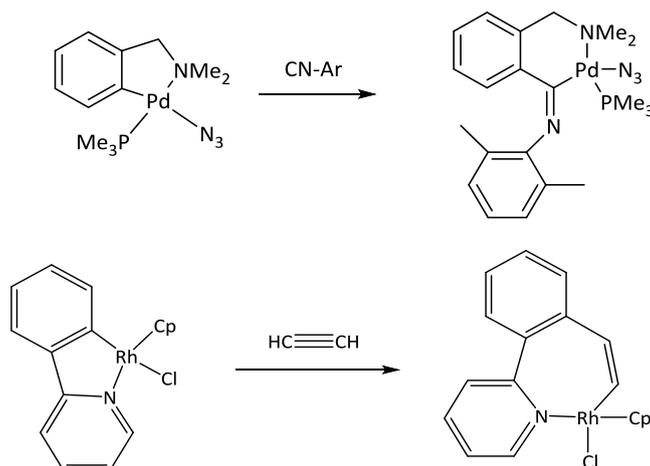
A pesar de que este enlace es relativamente inerte, existen condiciones (con diversos electrófilos y nucleófilos) con las que se puede hacer reaccionar. Esto permite la funcionalización regioselectiva del sustrato orgánico, convirtiendo a los compuestos ciclometalados en intermediarios interesantes para la síntesis orgánica. Este tipo de reacciones pueden ser:

<sup>29</sup> M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Konten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11822

## A. Reacciones de inserción

Muchos compuestos ciclometalados son reactivos frente a una variedad de compuestos insaturados, como carbonilos, aminas o algunos tipos de moléculas orgánicas saturadas, que se insertan en el enlace  $\sigma$  metal-carbono.<sup>[30][31][32]</sup>

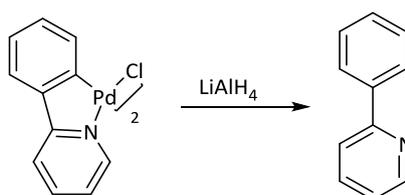
Fig. 23



## B. Reacciones de reducción

La reducción de un complejo ciclometalado de Pt (II) Pd (II) se puede llevar a cabo con LiAlH<sub>4</sub> o con NaBH<sub>4</sub> originándose el ligando de partida y Pt (0) o Pd (0)<sup>[33]</sup>

Fig. 24



<sup>30</sup> S. Chen, S. A. Pullarkat, Y. Li, P-H. Leung, *Organometallics*, **2011**, 30, 1530.

<sup>31</sup> L. Li, Y. Jiao, W.W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics*, **2010**, 29, 4593.

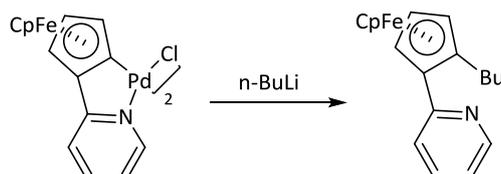
<sup>32</sup> K-E. Lee, H-T. Jeon, S-Y. Han, J. Ham, Y-J. Kim, S. W. Lee, *Dalton Trans.*, **2009**, 6578.

<sup>33</sup> A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41, 127

## C. Reacciones con organolíticos y reactivos de Grignard

La reacción de los compuestos ciclometalados con este tipo de reactivos da lugar a derivados alquílicos en posición orto <sup>[34]</sup>

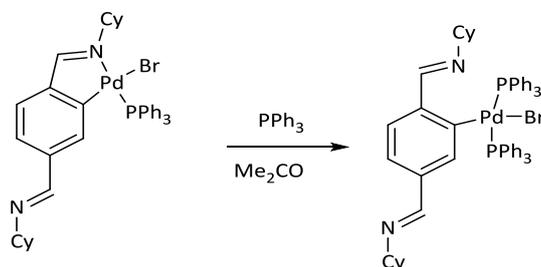
Fig. 25



## 4.2 REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE METAL-ÁTOMO DONADOR

Este tipo de enlaces suelen ser más lábiles que los enlaces metal-carbono, pudiendo romperse por acción de diversos ligandos. Por ejemplo, en la siguiente reacción se observa que la entrada en la esfera de coordinación del metal de una segunda molécula de trifenilfosfina vence la interacción Pd-N, rompiendo el quelato <sup>[35]</sup>.

Fig. 26



## 4.3 REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE ENTRE EL METAL Y OTROS COLIGANDOS DE LA ESFERA DE COORDINACIÓN DEL METAL

El anillo quelatante ciclometalado es apreciablemente estable, permaneciendo intacto ante diferentes reacciones que se pueden llevar a cabo entre el metal y los otros coligandos de su esfera de coordinación.

Los derivados de Pt (II) (aunque estos complejos son bastante inertes) y Pd (II) son electrófilos, lo que implica que reaccionan con especies ricas en electrones como son los ligandos neutros (fosfinas, arsinas, carbenos...) o aniónicos (haluros), dando lugar a reacciones de intercambio de ligandos que transcurren a través de un mecanismo con un intermedio pentacoordinado. Esto es posible ya que, los complejos planocuatros tienen dos posiciones (por encima y por debajo del plano de la molécula) en las que se puede producir, rápidamente,

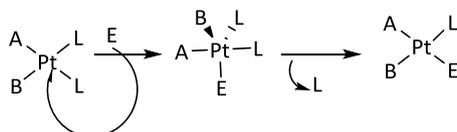
<sup>34</sup> T. Izumi, M. Maemura, K. Endoh, T. Oikawa, S. Sakozi, A. Kasahara, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1981**,54.

<sup>35</sup> J.M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López- Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J.J. Fernández, A. Fernández, J. Organomet. Chem., **1998**, 556, 31.

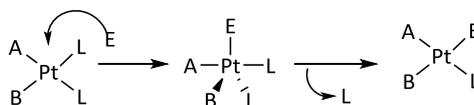
el ataque de un ligando entrante sobre el metal para formar un intermedio pentacoordinado. La sustitución de ligandos a través de un mecanismo asociativo de complejos planocuatros, como sucede en este caso, se puede describir de la siguiente manera:

Fig. 27

Reacción 1:



Reacción 2:



Esta reacción se rige mediante la cinética del efecto trans en el que el ligando entrante (E) puede desplazar a cualquiera de los dos ligandos salientes (L) dependiendo de la capacidad orientadora trans de los ligandos no lábiles (A y B). Si A es mejor orientador trans que B tiene lugar la reacción 1. Si B es mejor orientador trans que A, se produce la reacción 2.

La reacción ocurre de la siguiente manera: el ligando entrante ataca al metal M perpendicularmente al plano de coordinación, dando lugar a un intermedio pentacoordinado de geometría de bipirámide trigonal, que sitúa al ligando entrante y al saliente en el plano ecuatorial. La rotura del enlace con el ligando saliente origina de nuevo una especie tetracoordinada con estructura planocuadrada.

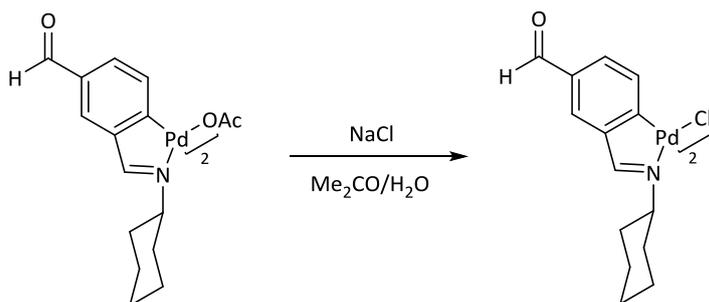
En los compuestos ciclotalados estudiados en el ligando con mayor efecto trans es el carbono  $sp^2$  del areno. Sin embargo, generalmente se observa la sustitución de ligandos en trans al nitrógeno imínico. Esto se debe a que el efecto trans es un efecto cinético, por lo tanto, cuando la sustitución de ligandos se lleva a cabo con el tiempo suficiente el producto mayoritario no es el cinético si no el más estable termodinámicamente.

Dentro de las reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal tenemos:

## A. Reacción de metátesis

Los complejos ciclometalados dímeros con ligandos puente sufren con facilidad reacciones de sustitución en las que se intercambia el ligando que actúa como puente entre los dos átomos metálicos. Como ejemplo se observa la siguiente reacción en la que los ligandos acetato puente pueden ser sustituidos por haluros y viceversa <sup>[36]</sup>

Fig. 28



## B. Reacción con fosfinas terciarias

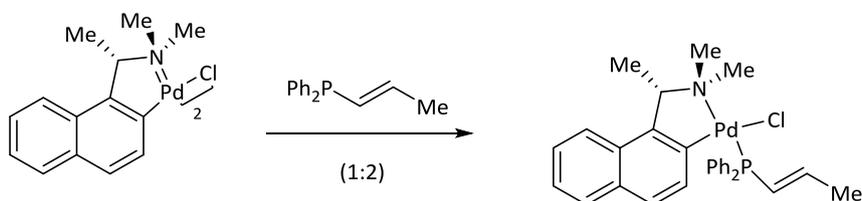
Las fosfinas terciarias son ligandos nucleófilos capaces de provocar la ruptura de los enlaces metal-coligando. Este ligando actúa como dador sigma (a través del par electrónico solitario que está situado en un orbital híbrido  $sp^3$ ) y aceptores  $\pi$  (a través de un orbital 3d vacante de baja energía). La magnitud de la cesión  $\sigma$  y la aceptación  $\pi$  depende de los sustituyentes; por ejemplo,  $PR_3$  (R=alquilo) es un mal aceptor, mientras que  $PF_3$  es un mal dador sigma y tan buen aceptor  $\pi$  como un CO. Este tipo de ligandos coordina a muchos metales de transición en estado de oxidación bajo, a menudo a través de enlaces muy fuertes, por lo que son utilizados con frecuencia para estabilizar complejos organometálicos e hidruros metálicos o como intermedios en catálisis heterogénea y homogénea.

Existen varias clases de fosfinas atendiendo a su denticidad: monofosfinas, difosfinas, trifosfinas.

<sup>36</sup> J.M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22, 241.

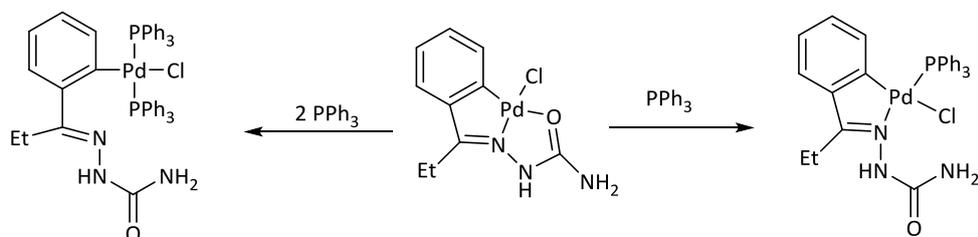
Las MONOFOSFINAS terciarias tales como la trifenilfosfina actúan como ligandos monodentados coordinándose al metal a través del átomo de fósforo y desplazando otros coligandos de su esfera de coordinación<sup>[37]</sup>:

Fig. 29



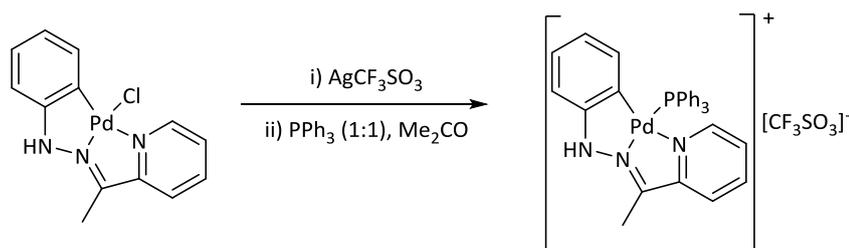
La trifenilfosfina, en relación molar adecuada puede conducir a la ruptura de uno de los enlaces metal-átomo dador con la consecuente apertura del anillo quelato inorgánico. Si se emplea en exceso se produce la ruptura del anillo ciclometalado<sup>[38]</sup>.

Fig. 30



Sin embargo, es posible mantener la tricoordinación del ligando ciclometalado si previamente, al ataque con la fosfina, se extrae el ligando aniónico de la esfera de coordinación del metal, por ejemplo, por precipitación con una sal de Ag(I)<sup>[39]</sup>:

Fig. 31



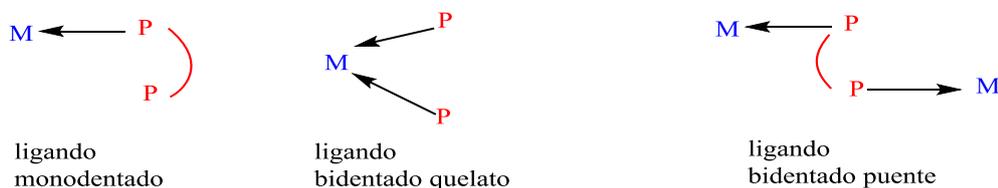
<sup>37</sup> M. L. Bungabong, K. W. Tan, Y. Li, S.V. Selvaratnam, K. G. Dongol, P-H. Leung, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4733.

<sup>38</sup> A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J.M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

<sup>39</sup> A. Fernández, D. Vázquez García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669.

Las DIFOSFINAS y TRIFOSFINAS al tener más de un átomo de fósforo presentan un número mayor de posibilidades de coordinación. Por ejemplo, las difosfinas lo pueden hacer de tres maneras diferentes:

Fig. 32

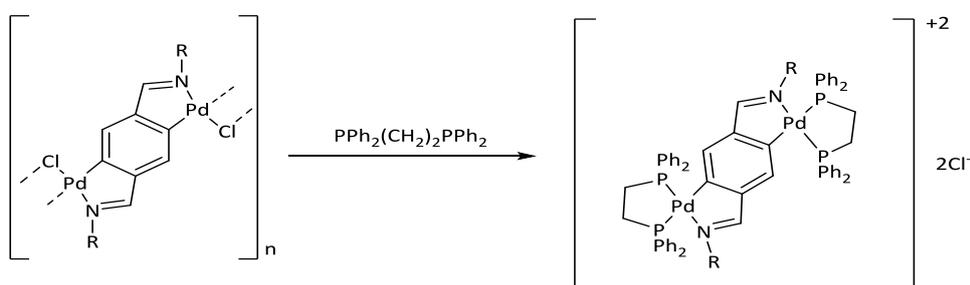


La preferencia de cada una de las fosfinas por un tipo de coordinación depende de los sustituyentes de los ligandos y de los ligandos auxiliares del átomo metálico, así como de la longitud de la cadena carbonada de unión entre los dos átomos de fósforo.

La mayor o menor longitud de la cadena situada entre los átomos de fósforo, es uno de los factores que determina la quelatación.

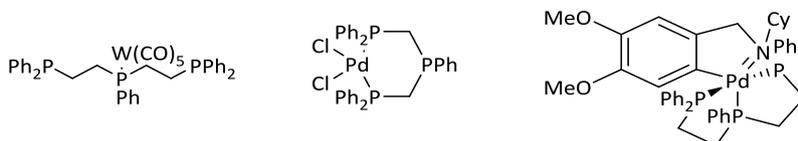
En el siguiente ejemplo se observa que, con los ligandos difosfina de longitud de cadena adecuada, es posible la formación de quelatos, desplazándose los dos ligandos puentes pero conservándose el anillo ciclometalado<sup>[40]</sup>:

Fig. 33



Las fosfinas tridentadas, al tener tres átomos de fósforo unidos por cadenas carbonadas, presentan teóricamente un número mayor de posibilidades de coordinación. En la práctica, sólo se observan algunas de ellas como por ejemplo<sup>[41][42][43]</sup>:

Fig. 34



<sup>40</sup> M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro- Juíz, M. T. Pereira y J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655, 127.

<sup>41</sup> A. L. Balch, R. R. Guimaran y R.R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **1985**,24, 290.

<sup>42</sup> A. L. Balch, R. R. Guimaran y R.R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **1985**,24, 290. B) J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colqhoun y M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1988**,354, 313.

<sup>43</sup> J.M. Vila, M<sup>a</sup> T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López Torres; *Organometallics*, **1999**,18,5484.

## 5. APLICACIONES

En los últimos años, el interés por el estudio de los compuestos ciclotmetalados se ha visto incrementado debido tanto a, sus propiedades estructurales y electrónicas, como a la facilidad de preparación y su estabilidad. También influye la potencia de aplicación que se han mostrado en campos como la química médica, la síntesis orgánica, la catálisis homogénea, química supramolecular o la fotoquímica (obtención de OLEDs)<sup>[44]</sup> entre otros.

## A. Química médica

El descubrimiento del *cis*-platino<sup>[45][46]</sup> [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] como agente antitumoral ha llevado a los investigadores a trabajar en este campo para encontrar nuevos candidatos potencialmente activos y con menos efectos secundarios. Además, algunos compuestos de Pt(II) y Pd(II) con ligandos como bases de Schiff<sup>[47]</sup>, tiosemicarbazonas<sup>[48]</sup> o ferroceno<sup>[49]</sup>, se han mostrado activos frente a células tumorales<sup>[50]</sup> humanas para las que el *cis*-platino no resulta efectivo, presentando la ventaja adicional de ser menos tóxico.

La actividad específica de este tipo de compuestos depende de los sustituyentes del ligando, de la naturaleza del metal y de los coligandos de su esfera de coordinación<sup>[51]</sup>

## B. Síntesis orgánica

También son muy utilizados, los complejos ciclotmetalados, en reacciones como la de Heck<sup>[52]</sup>, en el acoplamiento de Stille o la reacción de Suzuki<sup>[53]</sup>. De todos los metales, el más estudiado es el paladio ya que sus complejos actúan como catalizadores en muchas reacciones de acoplamiento C-C, de activación del enlace C-H y de reacciones de oxidación de hidrocarburos.

<sup>44</sup> C.-K. Koo, K.-L. Wong, C. W.-Y. Man, U. -W. Lam, L. K. -Y. So, H.-L. Tam, S.-W. Tsao, K.-W. Cheah, K.-C. Lau, Y.-Y. Yang, J.-C. Chen, M. H.-W. Lam, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 872

<sup>45</sup> B. Rosenberg, L. Vancamp, T. Krifas, *Nature*, **1965**, 205, 698

<sup>46</sup> B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385

<sup>47</sup> C. Navarro-Ranniger, J. López-Solera, J. M. Pérez, J. Rodríguez, J. L. García- Ruano, P. R. Raithby, J. R. Masaguez, C. Alonso, *J. Med. Chem.*, **1998**, 9, 1399.

<sup>48</sup> A. G. Quiroga, J. M. Pérez, E.I. Montero, D. X. West, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 4, 293.

<sup>49</sup> X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2549.

<sup>50</sup> L. Leyva, C. Sirlin, L. Rubio, C. Franco, R. Le. Lagadec, J. Spencer, P. Bischoff, C. Gaidon, J.-P. Loeffler, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3055

<sup>51</sup> C. Navarro-Ranniger, J. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez- Valdés, A. Martín, P.R. Raithby, J. R. Masaguez, C. Alonso; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181.

<sup>52</sup> A) A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1287. B) E. Diez-Barra, J. Guerra, V. Hornillos, S. Merino, J. Tejada, *Organometallics*, **2003**, 22, 4610

<sup>53</sup> Jonathan Clayden et al., *Organic Chemistry*, cap. 48, Oxford: Oxford University Press, **2001** (reimp. **2008**)

## C. Química supramolecular

Los compuestos ciclotalados usados como bloques de construcción de supramoléculas han suscitado interés en los últimos años<sup>[54]</sup> dado que las supramoléculas resultantes pueden intervenir en fenómenos de reconocimiento molecular. También pueden emplearse como sensores (por ejemplo: de SO<sub>2</sub> gas).

---

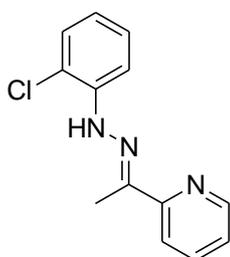
<sup>54</sup> M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750

## **2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

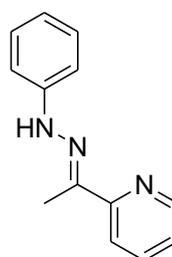
El grupo de investigación en el cual se desarrolló este trabajo se dedica, desde sus comienzos, al estudio de la síntesis, caracterización estructural y reactividad, de una amplia variedad de compuestos organometálicos, en particular compuestos ciclotalados fundamentalmente de Pd(II) y Pt(II). Para ello se han utilizado ligandos orgánicos de muy diversa naturaleza, principalmente bases de Schiff, hidrazonas y tiosemicarbazonas.

Amparado por la experiencia de dicho grupo, para el presente trabajo se han formulado los siguientes objetivos:

- Estudio de la reacción de ciclotalación, con agentes metalantes de Pd y Pt, de los ligandos tridentados [C, N, N] de tipo fenilhidrazonas **a** y **b**.



**(a)**



**(b)**

- Estudio de la reactividad de los complejos ciclotalados obtenidos frente a ligandos nucleófilos como son las monofosfinas.

Con este Trabajo de Fin de Grado se pretenden una serie de objetivos relacionados con el repaso y afianzamiento de muchas de las competencias adquiridas a lo largo de la carrera, tanto específicas, como transversales y nucleares, todas ellas competencias fundamentales para un correcto desarrollo de la actividad profesional y aprendizaje continuado a lo largo de la vida.

# 3. EXPERIMENTAL

1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.
2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS
3. ESQUEMAS

## 1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

### 1.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

#### A. Disolventes

Se han empleado los disolventes listados a continuación durante el desarrollo del presente trabajo:

- ✚ Acetona (Panreac, 99.5%)
- ✚ Agua ultrapura (Milli-Q)
- ✚ 1-Butanol (Panreac, 99.5%)
- ✚ Diclorometano (Panreac, 99.5%)
- ✚ Etanol absoluto (Panreac, 99.5%)
- ✚ Tolueno<sup>1</sup> (Panreac, 99.5%)
- ✚ Dietiléter (Panreac, 99.7%)
- ✚ Hexano (Panreac, 95%)

<sup>1</sup> Se empleó previa deshidratación por reflujo sobre hilo de sodio y destilación bajo atmósfera de argón.

Para la realización de los espectros de RMN de los compuestos obtenidos se han utilizado: cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$  (SDS, 99.8%) y dimetilsulfóxido deuterado  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (SDS, 99.8%)

#### B. Reactivos

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

##### Reactivos orgánicos

- ✚ Hidrocloruro de 2-clorofenilhidracina (Aldrich, 97%)
- ✚ 2-Acetilpiridina (Aldrich, 99%)
- ✚ Fenilhidracina (Aldrich, 97%)
- ✚ Trifluorometanosulfonato de plata (Aldrich, 99%)

Fosfinas

- ✚ Trifenilfosfina (Fluka, 97%)

Sales de metales de transición

- ✚ Tetracloroplatinato potásico (Johnson Matthey, assay 46.7%)
- ✚ Hexaquis (acetato)tripaladio (II) (Johnson Matthey, 47,05% Pd)

Reactivos inorgánicos

- ✚ Acetato sódico trihidratado (Panreac, assay 99-101%)
- ✚ Cloruro sódico (Scharlau, 99.8%)

## 1.2. 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.

## A. Espectroscopia de RMN

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

Para el procesamiento de los espectros se usó el programa MestRe Nova.

## B. Espectroscopia de IR

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

## C. Espectrometría de masas

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

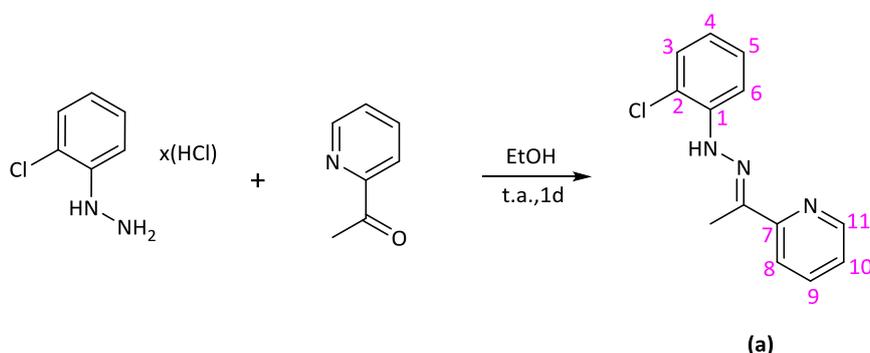
## 2. SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

## 2.1. SINTESIS DEL LIGANDO a Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS.

## A. Síntesis del ligando a

2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(H)N=C(Me)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) (a)

Fig.1



En un vaso de precipitados de 50 mL se añaden 0,9705 g (5,42 mmol) de hidrocloruro de 2-clorofenilhidracina y 0,6777 g (5,60 mmoles) de 2-acetilpiridina, junto con *ca.* 25 cm<sup>3</sup> de etanol y 4 gotas de ácido acético. Tras 24 horas de agitación a temperatura ambiente, se filtra a vacío el precipitado obtenido.

**a:** color: amarillo intenso. Rend.: 87%.

**IR:**  $\nu$  (C=N) 1613 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-H) 3251 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>HRMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  8.78 [s, 1H, NH]; 8.74 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)=4.8]; 8.32 [d, 2H, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>]; 7.88 [dd, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>) = 8.3, <sup>4</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)= 1.5]; 7.64 [t, 1H, H<sub>3</sub>]; 7.44 [dd, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) = 8.0, <sup>4</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)=1.4]; 7.35 [td, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)=7.7, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)= 1.4]; 6.98 [td, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)= 7.7, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)=1.4]; 2.47 [s, 3H, Me].

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$ = 151.2 [s, C<sub>7</sub>]; 144.9 [s, C<sub>11</sub>]; 143.3 [s, C=N]; 140.5 [s, C<sub>1</sub>]; 129.9 [s, C<sub>9</sub>]; 128.6 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>]; 124.9 [s, C<sub>10</sub>]; 122.9, 122.6 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>]; 119.1 [s, C<sub>2</sub>]; 116.9 [s, C<sub>6</sub>]; 11.7 [s, Me].

## B. Síntesis de los compuestos derivados del ligando a

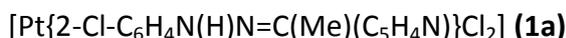
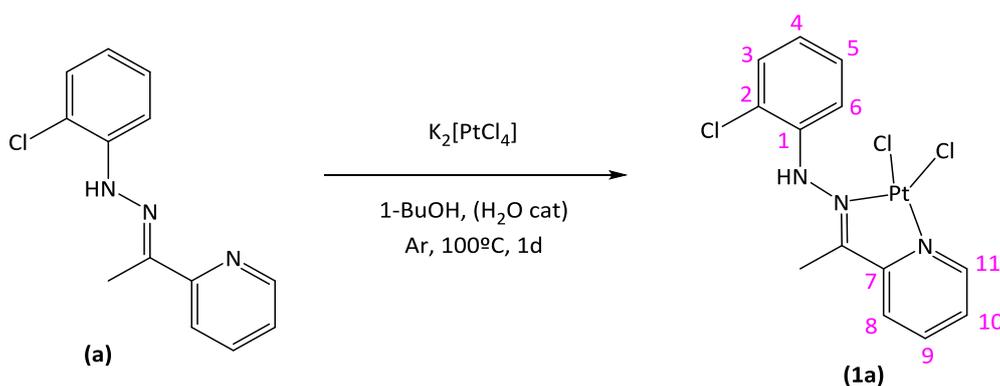


Fig.2



Se introducen en un tubo Schlenk de 50 mL 0.0345 g (0.14 mmol) del ligando **a** y 0.0519 g (0.12 mmol) de tetracloroplatinato potásico, con *ca.* 12 cm<sup>3</sup> de 1-butanol. Se añaden además 4 gotas de agua. A continuación se burbujea una corriente de Ar a través de la suspensión durante 2 minutos, se sella el tubo y se calienta a 100° C durante un día bajo agitación magnética. Al día siguiente, se deja enfriar y se filtra a vacío, triturándose el sólido obtenido con Et<sub>2</sub>O.

**1a:** color: naranja. Rend.: 85%.

**IR:**  $\nu$  (C=N) 1588 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-H) 3286 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>HRMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm, *J* Hz):  $\delta$  9.73 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>11</sub>Pt)=13.6, <sup>3</sup>*J*(H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)= 5.7 <sup>4</sup>*J*(H<sub>11</sub>H<sub>9</sub>)= 1.3]; 9.24 [s, 1H, NH <sup>3</sup>*J*(NHPt)= 5.2]; 8.35 [td, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) = 7.9, <sup>4</sup>*J*(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)=1.3]; 8.07 [dd, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)= 8.1, <sup>4</sup>*J*(H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)= 1.0]; 7.97 [m, 1H, H<sub>10</sub>]; 7.49 [dd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 8.1, <sup>4</sup>*J*(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)=1.5]; 7.21 [m, 3H, H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>]; 2.63 [s, 3H, Me, <sup>4</sup>*J*(MePt)= 3.9].

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, *J* Hz):  $\delta$ = 176.8 [s, C=N]; 156.6 [s, C<sub>7</sub>]; 148.9 [s, C<sub>11</sub>]; 141.0 [s, C<sub>9</sub>]; 140.3 [s, C<sub>1</sub>]; 130.4, 129.2, 128.3, 123.8 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>]; 120.8 [s, C<sub>2</sub>]; 16.9 [s, Me].

**Masas-FAB:** *m/z* = 533.6 [(L)PtCl<sub>2</sub>Na]<sup>+</sup>, 498.5 [(L)PtClNa]<sup>+</sup>, 476.0 [(L)PtCl]<sup>+</sup>, 439.2 [(L)Pt]<sup>+</sup>

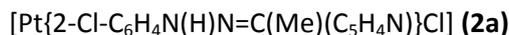
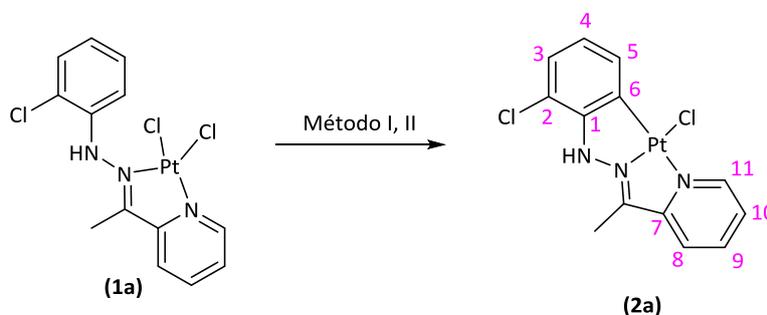


Fig.3



### Método I

Se introducen en un tubo Schlenk de 100 mL 0.0530 g (0.10 mmol) del compuesto **1a** y 0.015 g (0.11 mmol) de acetato sódico trihidratado, con ca. 25 cm<sup>3</sup> de 1-butanol. A continuación se burbujea una corriente de Ar a través de la suspensión durante 2 minutos, se sella el tubo y se calienta a 100° C durante un día bajo agitación magnética. Al día siguiente, se deja enfriar y se filtra a vacío, triturándose el sólido obtenido con Et<sub>2</sub>O.

### Método II

Se introducen en un tubo Schlenk de 50 mL 0.022 g (0.08 mmol) del ligando a, 0.0158 g (0.11 mmol) de acetato sódico trihidratado y 0.033 g (0.08 mmol) de K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] con ca. 10 cm<sup>3</sup> de 1-butanol además de 5 gotas de agua. A continuación se burbujea una corriente de Ar a través de la suspensión durante 2 minutos, se sella el tubo y se calienta a 100° C durante dos horas bajo agitación magnética. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar y se filtra a vacío. El sólido obtenido se tritura con Et<sub>2</sub>O.

**2a:** color: marrón oscuro. Rend.: 82% (Método I) Rend.: 47% (Método II).

IR:  $\nu$  (C=N) 1596 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-H) 3065 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>HRMN (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  10.16 [s, 1H, NH, <sup>3</sup>J(NHPt) = 33.2]; 8.59 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>11</sub>) = 4.9, <sup>4</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) = 1.6]; 8.14 [dt, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) = 7.9, <sup>4</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) = 1.6]; 7.78 [m, 2H, H<sub>8</sub>/H<sub>10</sub>] 7.04 [dd, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>Pt) = 18.0, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) = 7.7, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) = 1.3]; 6.93 [dd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 7.7, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) = 1.3]; 6.67 [t, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>) = 7.7]; 2.32 [s, 3H, Me].

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}RMN (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  = 160.21 [s, C=N]; 153.94, 152.68 [s, C<sub>1</sub>/C<sub>7</sub>]; 148.04 [s, C<sub>11</sub>]; 141.31 [s, C<sub>9</sub>]; 132.29 [s, C<sub>4</sub>]; 128.12, 125.44, 125.31 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>]; 127.43 [s, C<sub>6</sub>]; 122.15 [s, C<sub>5</sub>]; 112.54 [s, C<sub>2</sub>]; 14.20 [s, Me].

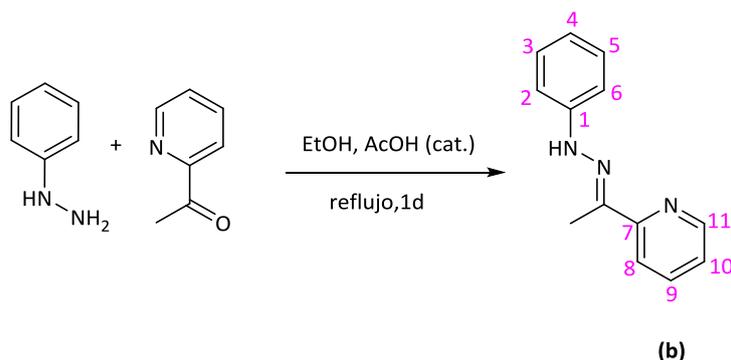
Masas-FAB: m/z = 476.0 [(L)PtCl]<sup>+</sup>, 498 [(L)PtClNa]<sup>+</sup>.

## 2.2 SINTESIS DEL LIGANDO **b** Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS.

### A. Síntesis del ligando **b**.



Fig.4



En un balón de 100 mL se introducen 1.04 g (9.6 mmol) de fenilhidracina, 1.11 g de acetilpiridina, 50 cm<sup>3</sup> de etanol y 5 gotas de ácido acético. La disolución se mantiene a reflujo durante un día. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar, se elimina el disolvente a presión reducida hasta la aparición de un precipitado que se filtra al succión y se tritura con éter etílico.

**b:** color: amarillo pálido. Rend.: 62%.

**IR:**  $\nu$  (N-H) 3165 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=N) 1598 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>HRMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  9.49 [s, 1H, NH]; 8.53 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)=4.9, <sup>4</sup> $J$ (H<sub>11</sub>H<sub>9</sub>)=1.0]; 8.13 [td, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)=8.1, <sup>4</sup> $J$ (H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)=1.1]; 7.76 [dd, 2H, H<sub>8</sub>/H<sub>10</sub>]; 7.4 [m, 5H]; 6.81 [t, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>) = 7.0]; 2.37 [s, 3H, Me].

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 156.68 [s, C<sub>7</sub>]; 148.74 [s, C<sub>11</sub>]; 146.00 [s, C=N]; 141.83 [s, C<sub>1</sub>]; 136.55 [s, C<sub>9</sub>]; 129.41 [s, C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>]; 122.67 [s, C<sub>10</sub>]; 119.86, 119.65 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>]; 113.49 [s, C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>]; 11.50 [s, Me].

## B. Síntesis de los compuestos de platino derivados del ligando **b**.

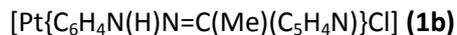
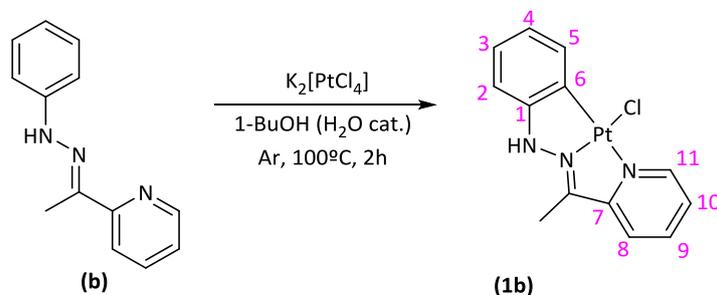


Fig.5



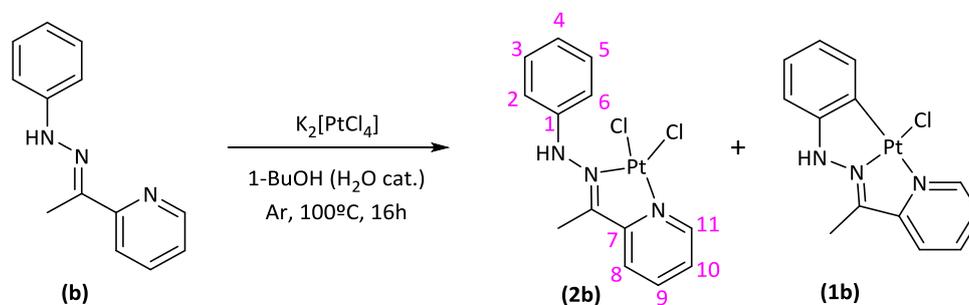
Se introducen en un tubo Schlenk de 50 mL 0.0373 g ( 0.09 mmol) de tetracloroplatinato potásico, con seis gotas de agua. Se agita hasta que se disuelve y se añaden aproximadamente 2 cm<sup>3</sup> de 1-BuOH. Se agita durante unos 10 minutos hasta que se observa la formación de una suspensión y, a continuación, se añaden 0.0200 g (0.09 mmol) del ligando **b**. Se adicionan unos 5 cm<sup>3</sup> más de 1-Butanol y a continuación se burbujea una corriente de Ar a través de la suspensión durante 2 minutos, se cierra el tubo y se calienta a 100° C durante dos horas bajo agitación magnética. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar y se filtra a vacío. El sólido obtenido se tritura con Et<sub>2</sub>O.

**1b**: color: marrón. Rend.: 77%.

<sup>1</sup>HRMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 10.94 [s, 1H, NH, (<sup>3</sup>J(NHPt)= 42.3)]; 8.50 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>) = 5.6, <sup>4</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) = 1.8]; 8.06 [td, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) = 7.9, <sup>4</sup>J(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) = 1.8]; 7.64 [m, 2H, H<sub>8</sub>/H<sub>10</sub>]; 7.03 [dd, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>Pt)= 21.4, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)= 7.5, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)= 1.4]; 6.81 [td, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 7.6, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)= 1.3]; 6.55 [m, 2H, H<sub>2</sub>/H<sub>4</sub>]; 2.36 [s, 3H, Me].



Fig.6



A partir del método de síntesis que se detalla a continuación, se ha obtenido una mezcla de los compuestos **1b** (ya sintetizado con anterioridad y debidamente caracterizado) y del compuesto **2b**, que no se ha podido aislar de la mezcla de reacción.

Se introducen en un tubo Schlenk de 50 mL 0.0248 g (0.12 mmol) del ligando **b**, 0.0670 g de tetracloroplatinato potásico, con cinco gotas de agua y *ca.* 9 cm<sup>3</sup> de 1-butanol. A continuación se burbujea una corriente de Ar a través de la suspensión durante 2 minutos, se cierra el tubo y se calienta a  $100^\circ\text{C}$  durante 16 horas bajo agitación magnética. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar y se filtra a vacío. El sólido obtenido se tritura con  $\text{Et}_2\text{O}$ .

**Mezcla:** color: marrón. Rend.: 43%.

<sup>1</sup>HRMN **2b** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  9.42 (dd, 1H,  $\text{H}_{11}$ ); 9.01 [s, 1H, NH]; 8.43 [d, 1H,  $\text{H}_9$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_9\text{H}_{10}) = 7.7$ ]; 8.21 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ]; 7.95 [d, 1H,  $\text{H}_{10}$ ]; 7.30m, 7.07m [5H,  $\text{H}_2/\text{H}_3/\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6$ ]; 2.28 [s, 3H, Me].

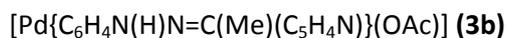
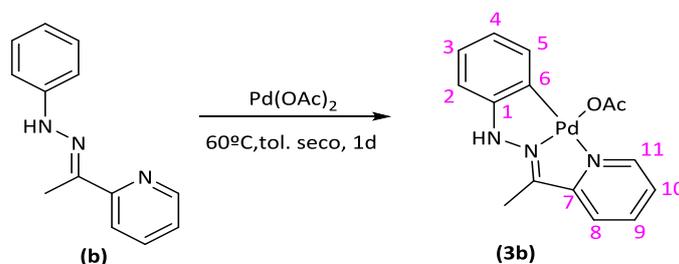
C. Síntesis de los compuestos de paladio derivados del ligando **b**.

Fig.7



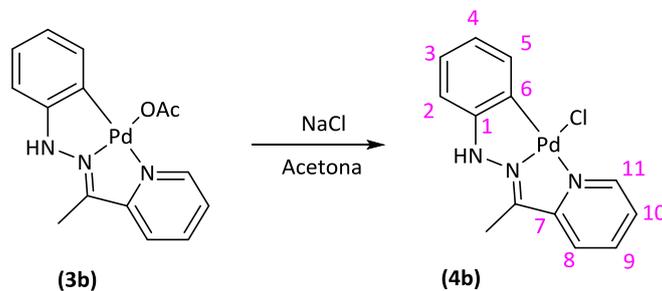
Se introducen en un tubo Schlenk de 100 mL 0.1445 g ( 0.68 mmol) del ligando **b**, 0.1685 g de acetato de paladio y *ca.* 25 cm<sup>3</sup> de tolueno seco. A continuación se burbujea una corriente de Ar a través de la suspensión durante 2 minutos, se cierra el tubo y se calienta a 60° C durante un día bajo agitación magnética. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar y se filtra a vacío, triturándose el sólido obtenido con Et<sub>2</sub>O.

**3b:** *color:* amarillo ocre.

**IR:**  $\nu$  (N-H) 3125 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=N) 1592 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{as}}$  (COO) 1570 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}$  (COO) 1290 cm<sup>-1</sup>.



Fig.8



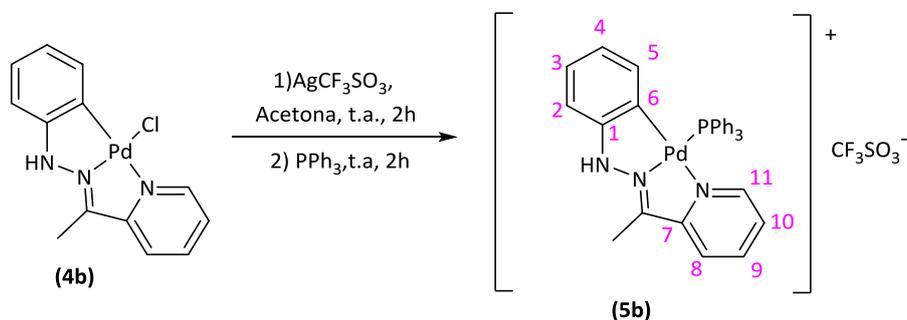
Se introducen en un Erlenmeyer de 100 mL 0.1105 g ( 0.30 mmol) del compuesto **3b** y se disuelve en *ca.* 15 cm<sup>3</sup> de acetona . Una vez disuelto se añade lentamente una disolución saturada de cloruro sódico hasta que se observa la aparición de un precipitado. Tras agitar la mezcla durante un día, se filtra a vacío y el precipitado obtenido lava con agua y se seca a vacío.

**4b:** *color:* marrón claro. *Rend:* 76%.

<sup>1</sup>HRMN (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  10.69 [s, 1H, NH]; 8.37 [d, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)=5.1]; 8.02 [td, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>H<sub>9</sub>)=7.9, <sup>4</sup>J(H<sub>11</sub>H<sub>9</sub>)=1.8]; 7.73 [d, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)=7.9]; 7.52 [m, 1H, H<sub>10</sub>]; 7.12 [dd, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)=7.5, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)=1.4]; 6.84 [td, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)=7.6, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)=1.5]; 6.64 [m, 2H, H<sub>2</sub>/H<sub>4</sub>] 2.34[s, 3H, Me].



Fig.9



Se introducen en un Erlenmeyer de 100 mL 0.1019 g (0.31 mmol) del compuesto **4b** y se disuelve en *ca.* 25 cm<sup>3</sup> de acetona. Se añaden 0.0832 g (0.32 mmol) de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> se agita durante dos horas y se filtra la suspensión a través de celita para eliminar el precipitado de AgCl formado. Al filtrado obtenido se le añaden 0.085 g (0.32 mmol) de PPh<sub>3</sub>. Se deja agitando 2h, se elimina el disolvente en el rotavapor y, el residuo obtenido, se recristaliza en acetona/hexano obteniéndose el producto final.

**5b:** *color:* rojo.

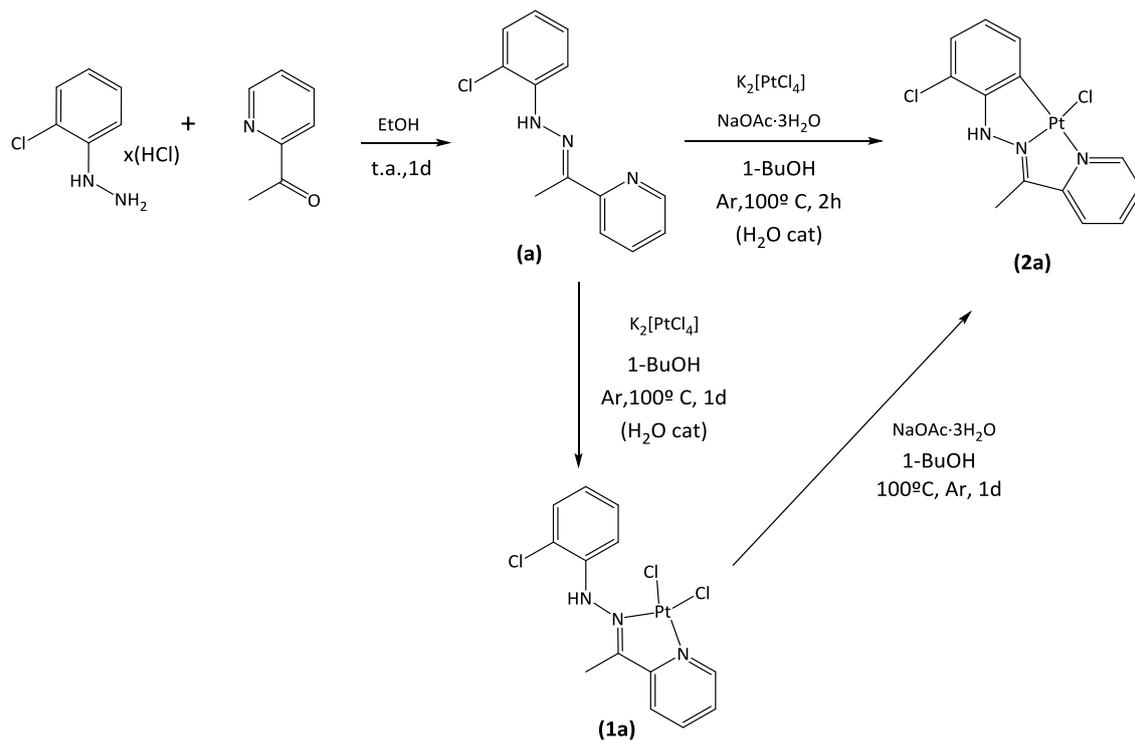
<sup>1</sup>HRMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, *J* Hz): δ 10.31 [d, 1H, NH <sup>4</sup>*J*(PdNH)=4.4]; 6.95 [d, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)=7.8]; 6.75 [m, 2H]; 6.05 [m, 2H, H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>]; 5.90 [d, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>*J*(H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)=4.5]; 2.49 [s, 3H, Me].

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H RMN (80.96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm, *J* Hz): 42.02.

3. ESQUEMAS

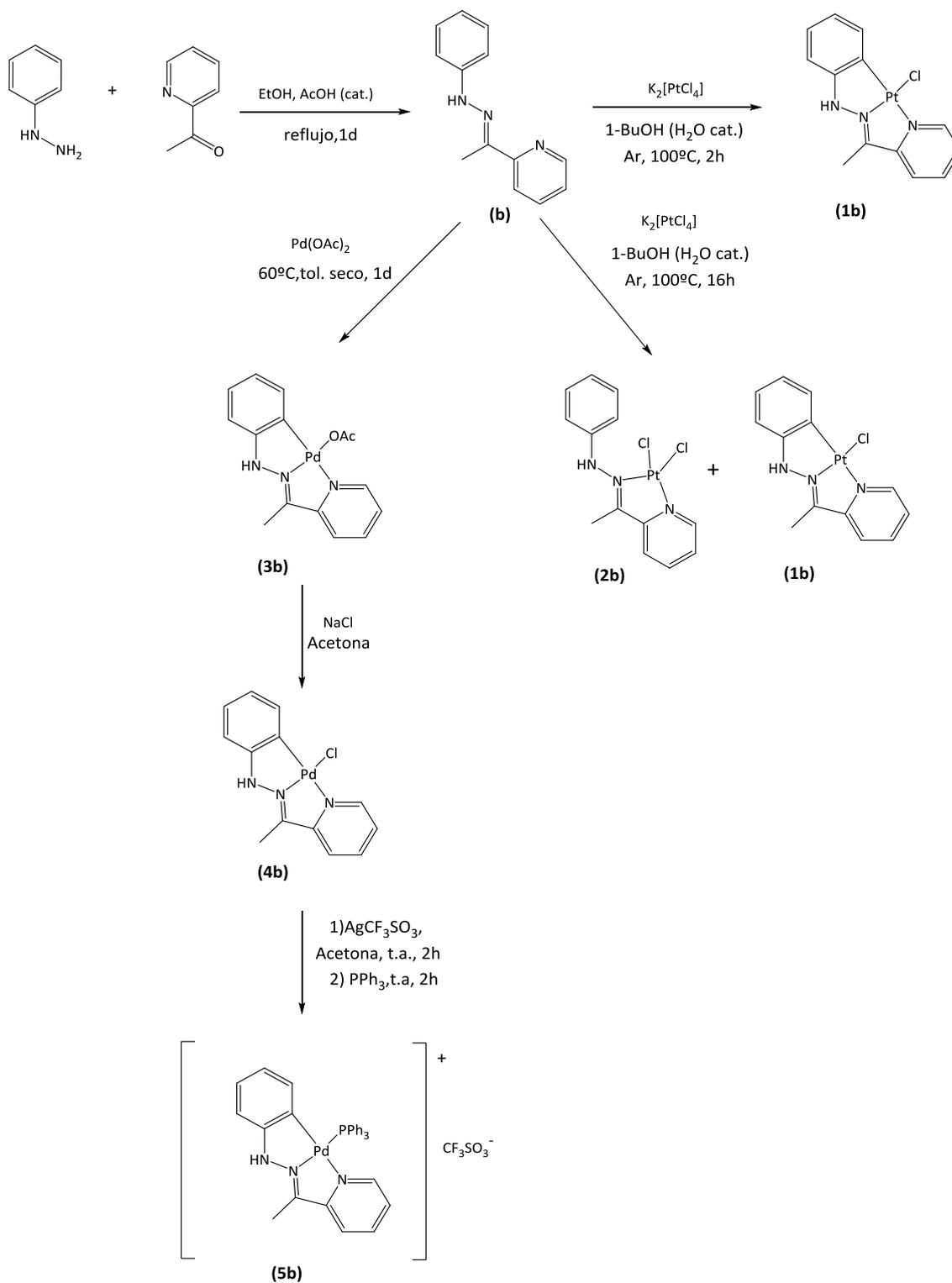
Esquema de la síntesis del ligando a y sus derivados

Fig.10



## Esquema de la síntesis del ligando **b** y sus derivados

Fig.11



# 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 1.1 CONSIDERACIONES GENERALES

### 1.2 ESTUDIO DE LOS LIGANDOS **a** Y **b** Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS

## 1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 1.1 CONSIDERACIONES GENERALES

A continuación se aborda la información más relevante que puede ser extraída de las técnicas empleadas para la elucidación estructural de los complejos sintetizados en esta memoria.

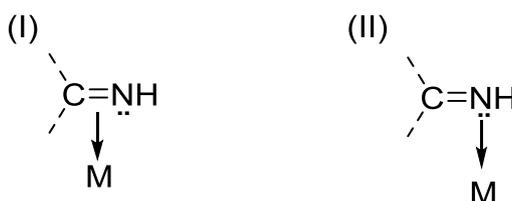
#### A. ESPECTROSCOPIA IR

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

Esta es la banda más importante de cara al estudio de la coordinación de los ligandos hidrazona **a** y **b**. El estudio de dicha banda permite corroborar si existe o no enlace entre el grupo imino  $\text{C}=\text{N}$  y el metal. La banda para un grupo imino monoconjugado libre  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$  aparece entre  $1656$  y  $1629 \text{ cm}^{-1}$  y, cuando se coordina al metal, el enlace imínico se ve afectado de modo que se debilita, por lo que es de esperar que la banda se desplace hacia números de onda más bajos.

La posición de dicha banda depende también del modo de unión del grupo imino al átomo metálico, unión que puede efectuarse a través del doble enlace (I) o a través del par no enlazante del nitrógeno (II):

Fig.1



En la situación (I), la donación de carga al metal se produce por parte del orbital  $\pi(\text{C}=\text{N})$  enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace con lo que la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplazará hacia números de onda inferiores. Este efecto se ve incrementado si existe retrodonación del metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  antienlazante.

En 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 molecular no enlazante, por lo que, en principio, no debería influir apreciablemente en la constante de fuerza del enlace  $\text{C}=\text{N}$ . Sin embargo, es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  lo que se

traduce en un desplazamiento hacia número de onda menores en la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , aunque esta situación no debe ser tan acusada como en el caso (I).

Es decir, que aunque la unión del átomo metálico a la agrupación  $\nu(\text{C}=\text{N})$  produce el mismo efecto, disminución en la frecuencia de vibración, este desplazamiento resulta más importante en el caso (I) (ca.  $150\text{ cm}^{-1}$ ) que en el caso (II) (ca.  $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ ).

## Estudio de la banda $\nu(\text{N-H})$

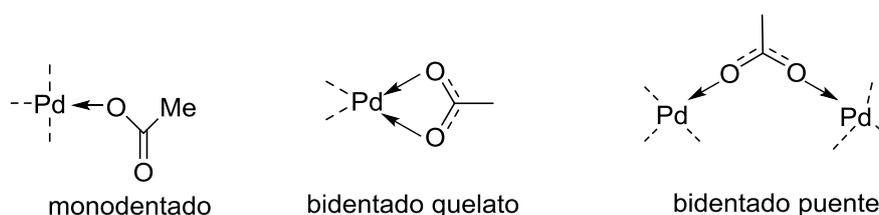
A menudo el estudio de esta banda puede resultar complejo, ya que suele ser una banda ancha y poco definida debido a que pequeñas cantidades de agua que pueda contener la muestra o la matriz sobre la que se realiza el análisis puede llegar a oscurecer la zona del espectro entre  $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , zona que corresponde a la tensión de vibración del enlace N-H.

El estudio de esta banda podría ser muy útil para determinar si se ha desprotonado el protón NH de los ligandos hidrazona para dar lugar a complejos hidrazonato, ya que esta desprotonación haría desaparecer la banda  $\nu(\text{N-H})$  del espectro IR.

## Estudio de la banda $\nu(\text{COO})$ del ligando acetato

El ligando acetato puede coordinarse al metal de tres modos distintos, que se pueden distinguir por espectroscopia IR analizando la diferencia de posición de las bandas  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  del compuesto respecto al ligando acetato libre<sup>1</sup>

Fig.2



<sup>1</sup> N. Nakamoto; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, 1997, Nueva York.

En la siguiente tabla podemos ver la diferencia de números de onda entre ambas bandas en función del tipo de coordinación del ligando:

Enlace	$\nu_{as}(\text{COO})(\text{cm}^{-1})$	$\nu_s(\text{COO})(\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu(\text{as-s})(\text{cm}^{-1})$
Libre	1560	1416	144
Monodentado	-	-	230-290
Bidentado quelato	-	-	40-80
Bidentado puente	-	-	140-170

## B. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^1\text{H}$

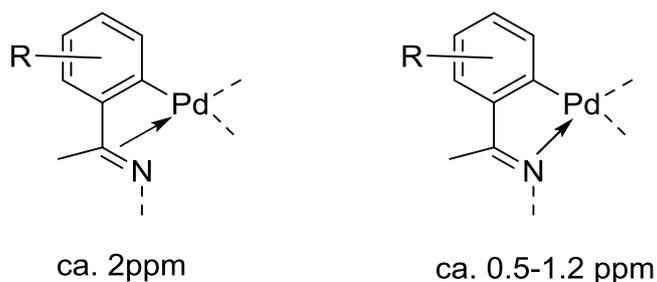
La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica que resulta, en general, de gran utilidad para la elucidación estructural de los compuestos organometálicos, convirtiéndose, por ello, en una herramienta clave para el estudio de los complejos ciclometalados de Pd (II) y Pt (II) obtenidos en el presente trabajo.

Mediante esta técnica podemos corroborar, por ejemplo, la formación de los ligandos hidrazona que se observa en la ausencia de la señal correspondiente al grupo  $\text{NH}_2$ , ya que se ha transformado en un grupo  $\text{C}=\text{N}$ .

También, al producirse la ciclometalación del ligando, este ve modificada su densidad electrónica, de modo que varía la posición de las señales de su espectro. El estudio se basa, principalmente, en las modificaciones experimentadas en las señales del protón imínico y en las señales del anillo aromático del ligando orgánico.

Cuando se produce la unión del metal a este grupo  $\text{C}=\text{N}$ , dicha señal se desplaza hacia campo alto con respecto al ligando sin coordinar y, de acuerdo con Ustynyuk et al.<sup>2</sup>, la magnitud de dicho desplazamiento permite determinar si, tal como se representa en la figura que sigue, la unión ha tenido lugar a través del doble enlace, en cuyo caso el desplazamiento es del orden de 2ppm, o a través del átomo de nitrógeno, lo que se manifiesta en desplazamientos de 0.5 a 1.2 ppm:

Fig.3



<sup>2</sup> Y.A. Ustynyuk, V.A. Chertov y I.V. Barinov; *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, C53

Por otra parte, en cuanto a la metalación del ligando, la formación del enlace  $\sigma$  M-C a expensas de un enlace C-H, conlleva a la desaparición de la señal correspondiente a dicho protón, y a un cambio en la multiplicidad de los protones que estaban acoplados con él, mientras que los patrones de acoplamiento de los restantes protones del ligando no se verán modificados, al menos, apreciablemente<sup>[3]</sup>. De este modo, el análisis del espectro no solo evidencia la metalación del ligando, si no que permite analizar la regioselectividad de dicha metalación.

Además, dado que tanto Pd (II) y el Pt (II), ambos  $d^8$ , son especies ricas en electrones, es de esperar que puedan retrodonar carga  $\pi$  al anillo metalado, lo que se traduce en un desplazamiento de la posición de dichas señales hacia campo más alto que en correspondiente ligando libre.

En el caso de los complejos de Pt (II), la elevada abundancia del isótopo magnético  $^{195}\text{Pt}$  (ca. 34%) puede provocar la aparición de señales satélite debidas al acoplamiento entre el momento de espín nuclear de los protones del ligando y dicho isótopo del platino. En general, resultarán más acusados cuanto más próximos se encuentren los protones del centro metálico.

Este acoplamiento es indicativo de la coordinación del platino al ligando, pudiendo dar información de la denticidad con la que actúa.

En el caso de los compuestos derivados con ligando fosfina, la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  nos aporta información sobre la coordinación de dicho ligando al paladio, tanto por la aparición de numerosas señales en la zona aromática, correspondientes a los hidrógenos de los anillos fenílicos de las fosfina, como por el desdoblamiento que experimentan algunas señales del ligando hidrazona por acoplamiento con el átomo de fósforo. Además, la proximidad de los anillos fenílicos de la fosfina con respecto a determinados protones del ligando, pueden provocar un desplazamiento de las señales de estos hacia campo alto, como consecuencia del apantallamiento originado por las corrientes de anillo de los grupos fenílicos de la fosfina.

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

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  resultan muy útiles en la caracterización estructural de especies organometálicas. La asignación de las señales suele ser sencilla por comparación con las especies precursoras y por la posibilidad de realizar experimentos DEPT-135, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, se invierten las de los carbonos secundarios y no sufren alteración alguna las señales de los carbonos primarios o terciarios.

La ciclometalación del ligando hace variar la densidad electrónica del mismo, de modo que las señales de su espectro ven modificadas sus posiciones con respecto al ligando libre. En particular, se observa un desplazamiento de entre 20-30 ppm hacia campo bajo<sup>[4]</sup> del carbono

<sup>3</sup> Dyke, S.F.; Quessy, S.N., *Transition Met. Chem.*, **1982**, 7, 233

<sup>4</sup> Albinati, A.; Affolter, S.; Pregosin, P.S., *Organometallics*, **1990**, 9, 379.

$C_6$ , en donde se produce la metalación, ya que este carbono pierde densidad electrónica y por lo tanto se desapantalla. Dicho desplazamiento también puede observarse en los carbonos adyacentes así como en el carbono imínico (en menor medida). Por otro lado, el espectro DEPT nos permite confirmar la metalación en el  $C_6$ , puesto que esta señal desaparece como consecuencia de que el carbono pasa de ser secundario, en el ligando libre, a cuaternario en el compuesto ciclometalado.

Por otra parte, del mismo modo que sucedía en RMN de  $^1H$ , las señales de los carbonos próximos al platino pueden tener señales satélite por acoplamiento con el isótopo paramagnético  $^{195}Pt$ , lo que resulta ser indicativo de la unión del ligando al metal. Debido a la baja sensibilidad de esta técnica (por la baja abundancia del isótopo  $^{13}C$ , estas señales satélite son muy débiles y habitualmente no se distinguen del ruido de fondo de los espectros de RMN  $^{13}C$ .

## D. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^{31}P\{-^1H\}$

El estudio del espectro de RMN de  $^{31}P\{-^1H\}$  para el compuesto derivado con ligando fosfina permite confirmar la coordinación de dicho ligando al paladio mediante la evaluación del desplazamiento a campo bajo de la señal de resonancia del átomo de fósforo con respecto al ligando sin coordinar<sup>[5]</sup>.

## E. ESPECTROMETRIA DE MASAS

A pesar de que es una técnica de uso extendido en Química Inorgánica, no se conocen muchos trabajos en los que se aplique a compuestos ciclometalados. Sin embargo, nos aporta información acerca de la composición y estructura de los complejos a analizar y las relaciones isotópicas de los átomos que los conforman.

Los espectros de masas de este trabajo han sido obtenidos mediante bombardeo por átomos rápidos seguido de detección de los iones positivos. La determinación estructural se lleva a cabo por la identificación de los iones moleculares  $[M]^+$  y pseudomoleculares  $[MH]^+$ , además de otros fragmentos característicos generados en el proceso del bombardeo.

La identificación de los picos registrados se lleva a cabo por comparación con los picos obtenidos por simulación a partir de fórmulas propuestas.

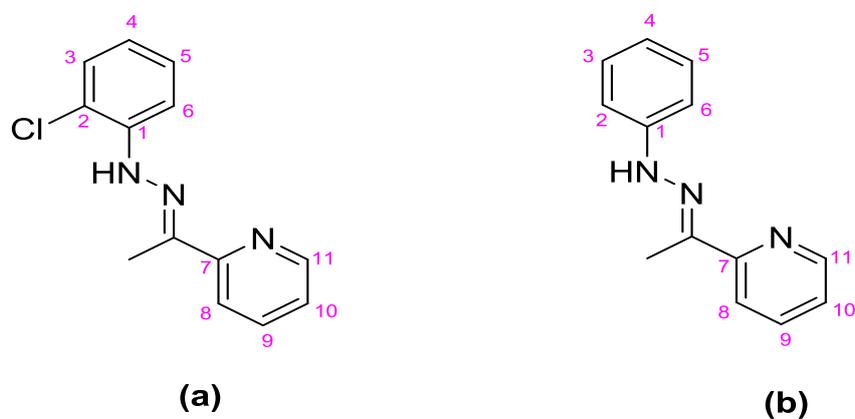
<sup>5</sup> Garrou, P.E., *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229

## 1.2 ESTUDIO DE LOS LIGANDOS a Y b Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS

### A. Ligandos a y b

Los ligandos **a** y **b** son el resultado de la reacción de condensación de la 2-acetilpiridina con hidrocloreuro de 2-clorofenilhidracina y con fenilhidracina, respectivamente. Para la formación del ligando **a**, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con agitación, mientras que para la obtención de **b** es necesario calentar a reflujo.

Fig.4



En los espectros IR se pueden observar dos bandas, para cada compuesto, características de la vibración de tensión  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C=N})$ . Sus posiciones, para cada ligando, se presentan en la siguiente tabla:

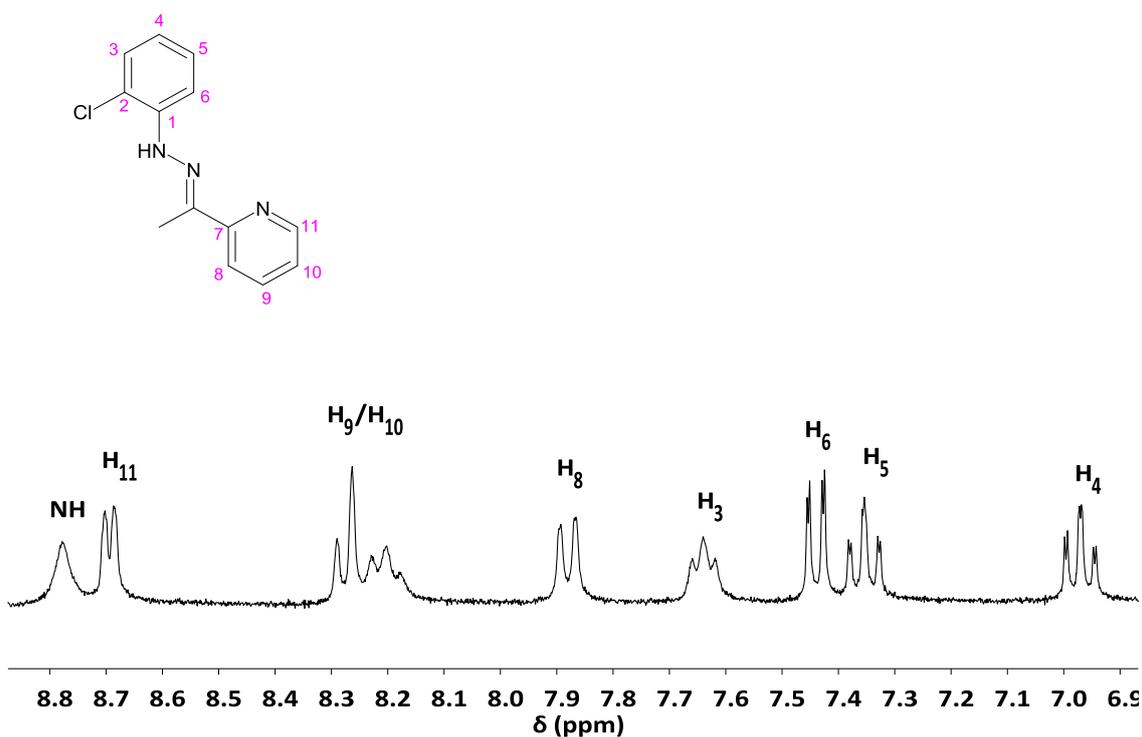
Ligando	$\nu(\text{C=N})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{N-H})(\text{cm}^{-1})$
a	1613	3251
b	1598	3165

La desaparición de la señal correspondiente a los protones del grupo  $\text{NH}_2$  en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirma, también, la condensación de las hidracinas con la 2-acetilpiridina y, por lo tanto, la formación de ambos ligandos.

Las diferencias más notables en el espectro de ambos ligandos se encuentran en la zona aromática, en donde la multiplicidad y el desplazamiento de las señales varía como consecuencia de la diferente sustitución del anillo aromático en el ligando **a** en el que, al tener un cloro en la posición 2, los hidrógenos sufren desapantallamiento desplazándose sus señales a campo notablemente más bajo.

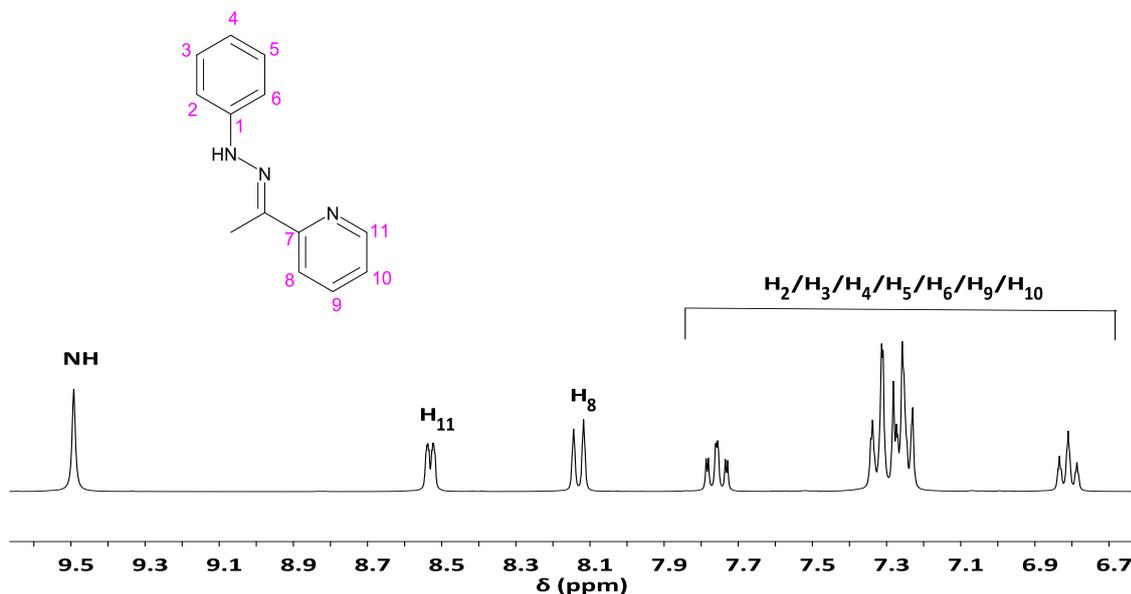
Cabe destacar que para el ligando **a** ha podido identificarse la señal correspondiente al protón  $H_6$ , que aparece en el espectro de RMN de  $^1H$  como un doble doblete a 7.44 ppm. Para el ligando **b**, dicha señal aparece incluida en un multiplete en torno a 7.27 ppm. Esta señal resulta de gran interés puesto que, cuando se lleve a cabo la metalación en dicha posición generándose el compuesto ciclometalado correspondiente, no se observará en el espectro de RMN de  $^1H$ .

Fig.5



Espectro de RMN de  $^1H$  del ligando **a** (DMSO)

Fig.6



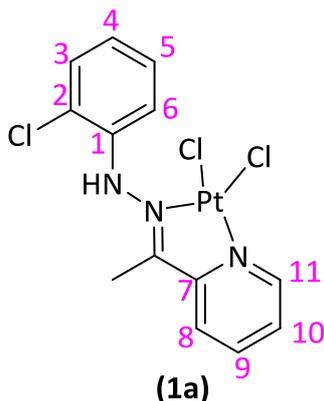
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **b** (DMSO)

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  están muy diluidos para ambos ligandos, por lo que no se observan con precisión las señales. Sin embargo, hay una serie de señales interesantes que si podemos identificar y que comentamos a continuación. Una de esas señales aparece en los espectros de ambos ligandos *ca.* 145 y corresponde a los carbonos imínicos, señal que no aparece en el espectro DEPT debido a su carácter cuaternario. También es interesante en el ligando **b** que los carbonos C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub> tienen el mismo entorno químico, por lo que son equivalentes y aparecerían como una única señal a 113 ppm y, sin embargo, para el ligando **a** se observarían dos señales diferenciadas debido a la sustitución en el C<sub>2</sub> del ligando **a** con Cl. Por último, en el caso del ligando **a**, el carbono C<sub>2</sub> es cuaternario lo que implica la desaparición de esa señal en el espectro DEPT.

## B. COMPLEJO DE COORDINACIÓN 1a.

La reacción del ligando **a** con la sal de Pt(II) y en diferentes condiciones de reacción genera el complejo de coordinación con ligando cloro **1a**.

Fig.7



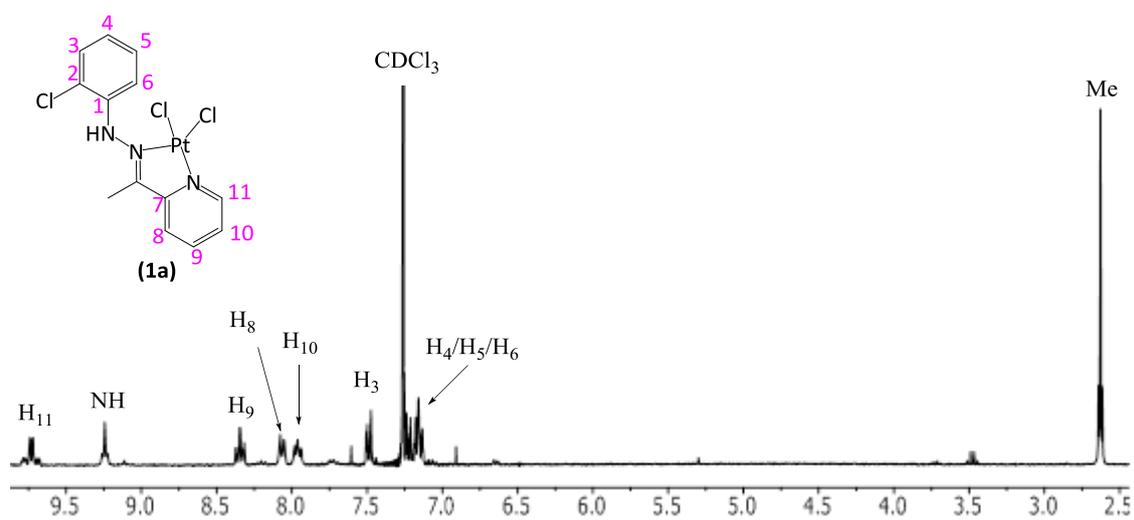
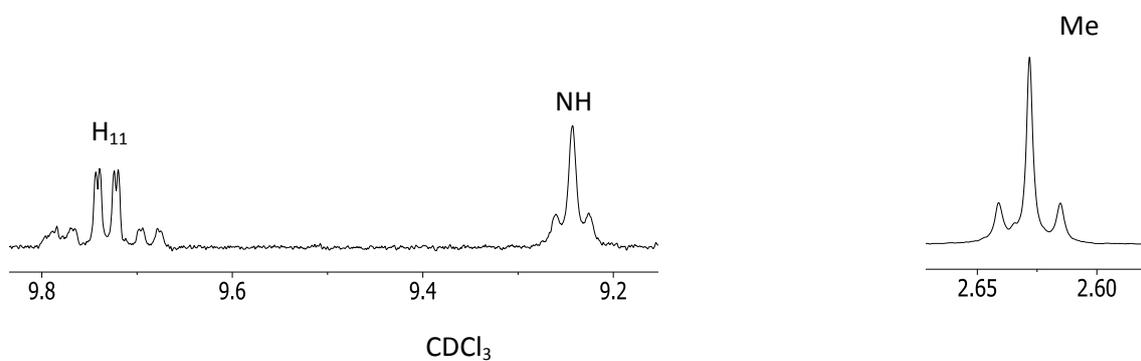
El espectro de IR de este compuesto muestra la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1588\text{ cm}^{-1}$ ; por tanto, aparece a números de onda más bajos que el ligando libre ( $\Delta\nu=25\text{ cm}^{-1}$ ) lo que es indicativo, tal y como se comentó en los apartados anteriores, de la coordinación del nitrógeno con el platino  $-\text{C}=\text{N}:\rightarrow\text{Pt}$  mediante el par no enlazante del nitrógeno ya que la diferencia entre los números de onda está entre  $15$  y  $35\text{ cm}^{-1}$ .

El acoplamiento de la señal de los protones metílicos con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^4J(\text{MePt})= 3.9\text{ Hz}$ ) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  es indicativo de la coordinación del metal al nitrógeno imínico. Además, dicha señal se ha desplazado ligeramente, *ca.*  $0.15\text{ ppm}$ , hacia campo alto con respecto a su posición en el ligando sin coordinar fruto de una posible retirada de carga del Pt(II) al sistema  $\text{C}=\text{N}$ , lo que provoca un mayor efecto inductivo del Me y, por lo tanto, un desapantallamiento del mismo.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  también puede observarse el acoplamiento de la señal correspondiente al protón NH con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^3J(\text{NHPt})= 5.2\text{ Hz}$ ), lo que refuerza la idea de la unión del platino al ligando.

Por otra parte, la presencia de la señal asignada al protón  $\text{H}_6$  a  $6.86\text{ ppm}$ , implica que el ligando no se ha metalado y que, por tanto, está actuando como ligando bidentado e indicando que el platino está unido a los dos átomos de nitrógeno pero no ha llegado a unirse al anillo aromático y no ha formado el compuesto ciclometalado. Sin embargo, el acoplamiento del protón  $\text{H}_{11}$  con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^3J(\text{H}_{11}\text{Pt})= 13.6\text{ Hz}$ ) indica la coordinación del nitrógeno de la piridina al metal.

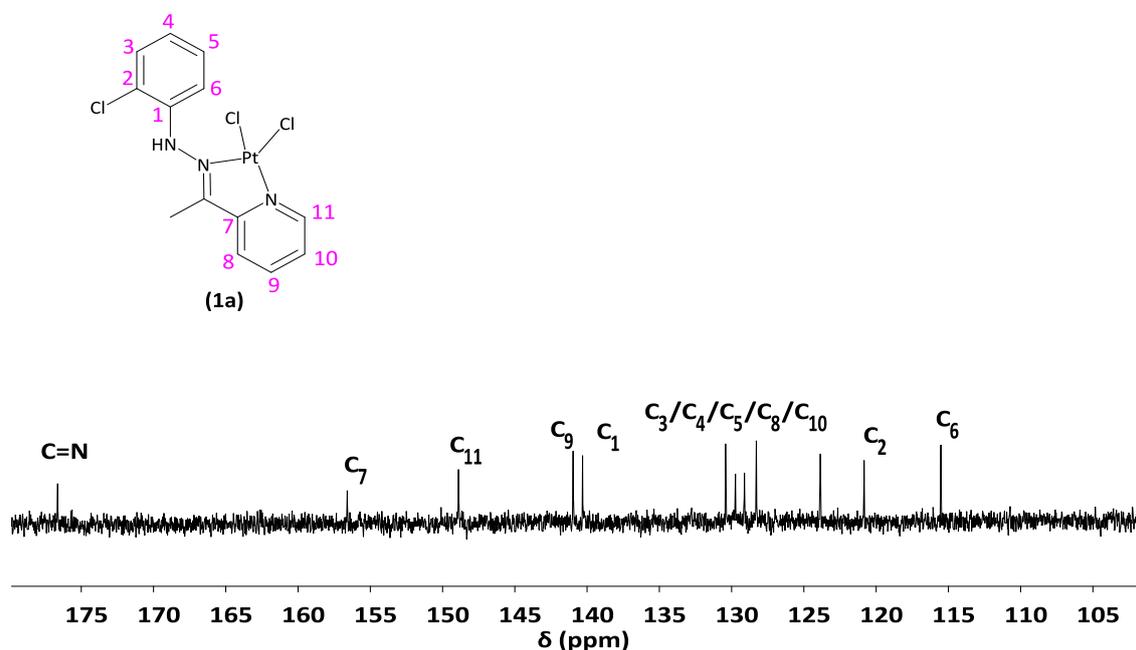
Fig.8



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **1a** ( $\text{CDCl}_3$ )

Los datos de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de RMN para el compuesto **1a** muestran que la señal asociada al carbono imínico se ve desplazada 33.5 ppm hacia campo bajo con respecto al ligando libre, lo que corrobora la unión del nitrógeno imínico al platino. Sin embargo, la señal de carbono correspondiente al  $\text{C}_6$  apenas se ha desplazado con respecto al ligando libre y continúa siendo un carbono secundario, a la vista del DEPT, indicando que no se ha producido la ciclometalación.

Fig.9



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **1a** (DMSO)

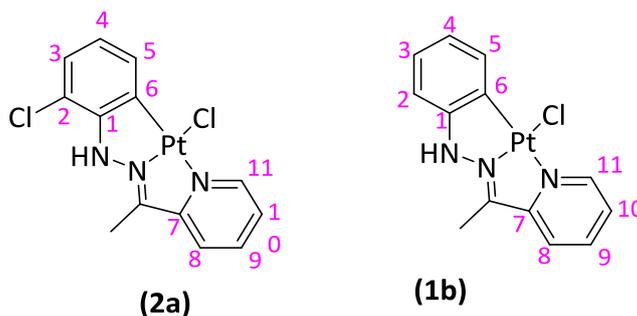
Además, a través del masas podemos confirmar que las otras dos posiciones de coordinación del platino están ocupadas por los ligandos cloruro, descartando así una hipotética estructura con dos ligandos hidrazona enlazados al platino y dos cloruros como contraión ya que se muestra un “cluster” de picos a  $m/z$  533.6 correspondiente a la especie  $[(\text{L})\text{PtCl}_2\text{Na}]^+$ . También se distinguen picos a  $m/z$  498.5 correspondiente a  $[(\text{L})\text{PtClNa}]^+$ , 476.0 perteneciente a  $[(\text{L})\text{PtCl}]^+$  y 439.2 de  $[(\text{L})\text{Pt}]^+$ .

## C. COMPLEJOS CICLOMETALADOS 2a y 1b

La síntesis del compuesto ciclometalado **1b** se ha llevado a cabo por vía directa partiendo del ligando **b**

La síntesis del compuesto ciclometalado **2a** se ha conseguido de dos formas: una partiendo del ligando **a** y, otra, partiendo del compuesto **1a**.

Fig.10

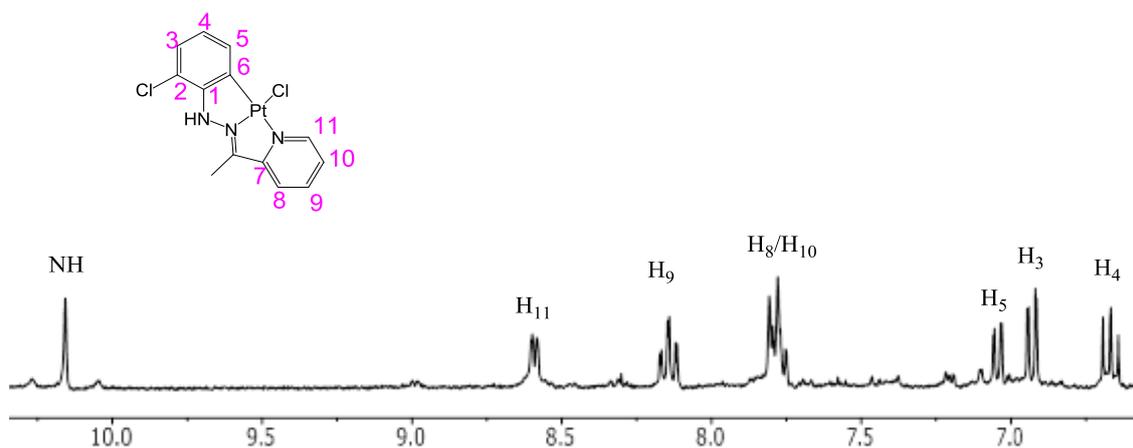


En el espectro de IR del compuesto ciclometalado **2a** se observa  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1596 \text{ cm}^{-1}$  que, comparándolo con el espectro de IR del compuesto **1a**, se ha desplazado a número de ondas más altos ya que, en el compuesto **1a** aparecía la banda a  $1588 \text{ cm}^{-1}$ . Esto corrobora la metalación ya que, la unión del platino al carbono del anillo implica el desplazamiento de las bandas a números de onda mayores.

Lo mismo ocurre en el caso de la banda de vibración del enlace N-H, que también se ha desplazado hacia un número de onda mayor, con una diferencia de  $\Delta\nu = 221 \text{ cm}^{-1}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto ciclometalado **2a** se observa la desaparición de la señal del protón  $\text{H}_6$  lo que implica que se ha llevado a cabo la metalación del ligando en esa posición. Dicha metalación se corrobora, por un lado, por el cambio de multiplicidad de la señal correspondiente al protón  $\text{H}_5$  que ahora es un doblete, y por otro, por su acoplamiento con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^3J(\text{H}_5\text{Pt}) = 18.0 \text{ Hz}$ ). Se observa, además, el acoplamiento del protón NH con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^3J(\text{NHPt}) = 33.2 \text{ Hz}$ ), con una constante mucho mayor que en el compuesto de coordinación precursor **1a**.

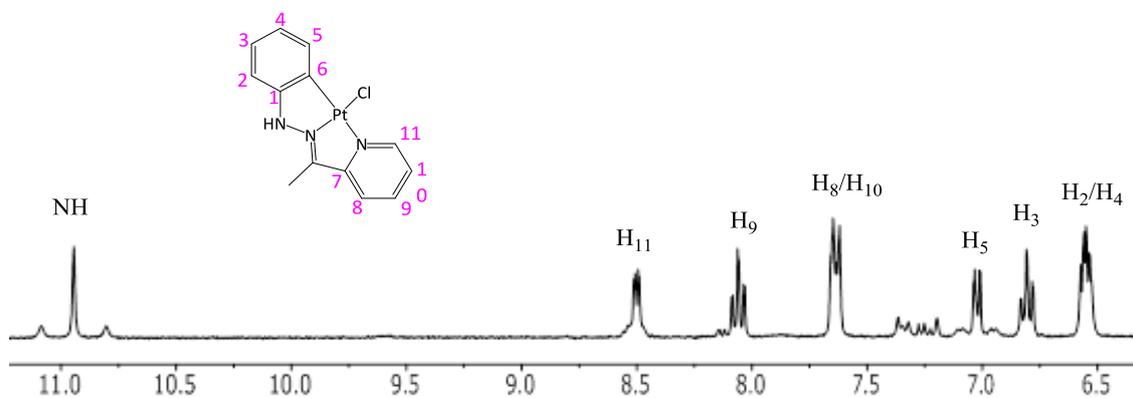
Fig.11



Spectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2a** (DMSO)

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **1b** muestra la desaparición de la señal del protón  $\text{H}_6$  además del acoplamiento de los protones NH con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^3J(\text{NHPt})= 42.3 \text{ Hz}$ ) y del  $\text{H}_5$  con el  $^{195}\text{Pt}$  ( $^4J(\text{H}_5\text{Pt})= 21.4 \text{ Hz}$ ) que, además, cambia su multiplicidad con respecto al ligando sin coordinar, lo que implica la formación del enlace C-Pt.

Fig. 12

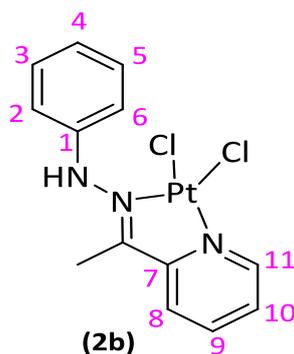


Spectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **1b** (DMSO)

## D. COMPLEJO DE COORDINACIÓN **2b**

El compuesto de coordinación **2b** se ha obtenido llevando a cabo la reacción del ligando **b** con tetracloroplatinato potásico en 1-BuOH usando agua como catalizador en atmosfera inerte y calentando a 100°C. Se han realizado varias pruebas con distintos tiempos de reacción, pero en ninguna de ellas se ha obtenido el compuesto de coordinación puro, en todas se obtuvo una mezcla del complejo de coordinación (**2b**) y el compuesto ciclometalado (**1b**).

Fig.13

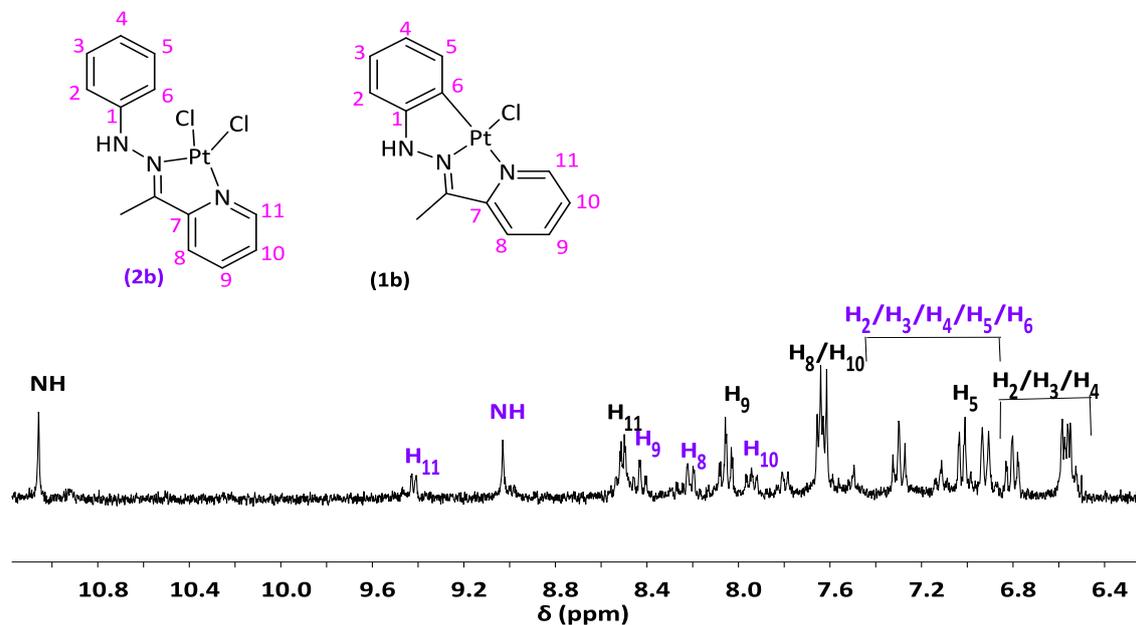


La identificación del derivado **2b** se ha realizado en base al espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de esta mezcla, que muestra la presencia de las señales correspondientes al compuesto ciclometalado caracterizado anteriormente y señales correspondientes al complejo de coordinación deseado.

Como se ha observado en el caso de los compuestos **1a** y **2a**, la señal correspondiente al protón NH aparece en posiciones distintas del espectro dependiendo si está formando parte del compuesto ciclometalado o del complejo de coordinación. Esto mismo ocurre en el espectro que se presenta donde se observan dos señales diferentes, una correspondiente al protón NH del compuesto ciclometalado a 11.26 ppm y otra correspondiente al compuesto de coordinación **2b** a 9.03 ppm.

Algo similar observamos en el caso del protón  $\text{H}_{11}$  que experimenta diferentes desplazamientos si forma parte de un compuesto ciclometalado o uno de coordinación; así es, que en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla se puede observar que aparece una señal a 9.43 ppm correspondiente a dicho hidrógeno en el compuesto ciclometalado y a 8.45 ppm para el mismo hidrógeno en el compuesto de coordinación.

Fig.14



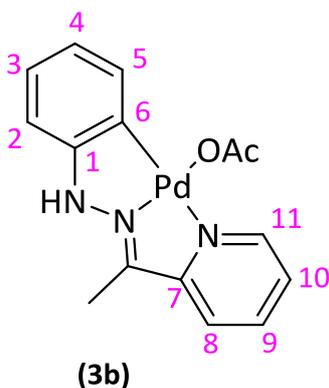
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de complejos **2b** y **1b** (DMSO)

(En morado se identifican las señales del compuesto **2b**)

## E. COMPUESTO CICLOMETALADO 3b

Para la obtención de este compuesto se hizo reaccionar el ligando **b** con acetato de paladio en tolueno seco a 60°C, durante un día y en atmósfera inerte.

Fig.15



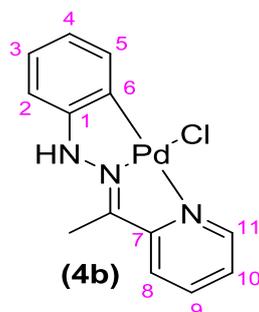
En el espectro IR de este compuesto se observan dos bandas pertenecientes al ligando acetato: una de ellas es la banda correspondiente a la vibración simétrica, que aparece a  $1290\text{ cm}^{-1}$ , y la otra asignada a la vibración asimétrica, a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , separadas por consiguiente una magnitud de  $280\text{ cm}^{-1}$  lo que implica, según lo visto en el apartado de consideraciones generales de ESPECTROSCOPIA IR, que el ligando acetato actúa como monodentado.

Debido a la elevada insolubilidad de este compuesto no se pudo caracterizar por RMN de  $^1\text{H}$  o de  $^{13}\text{C}$  pero mediante el estudio del espectro en IR, la reactividad de este compuesto, y caracterizando los complejos derivados correspondientes, podemos confirmar la formación de dicha especie.

## F. COMPUESTO CICLOMETALADO **4b**

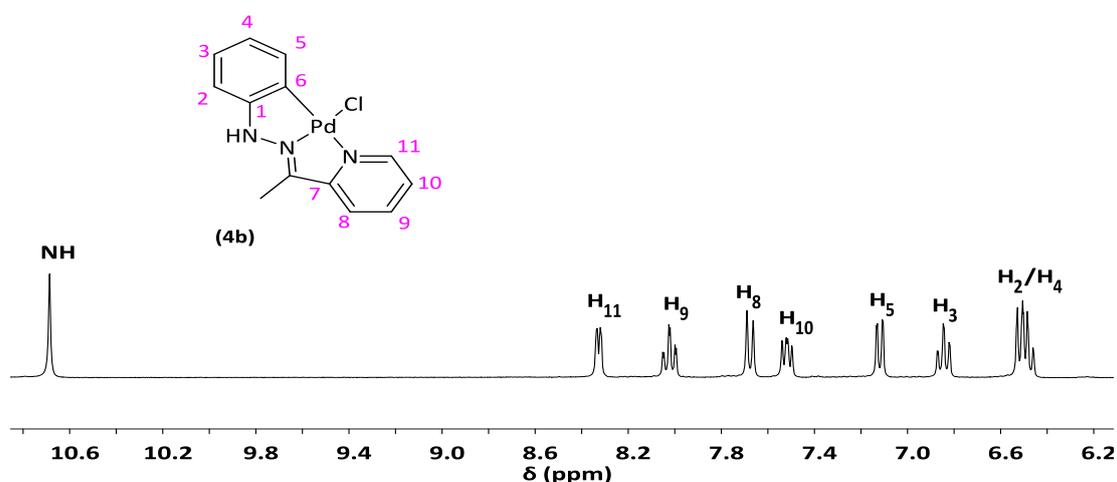
El compuesto derivado **4b** se obtuvo mediante una reacción de metátesis a partir del derivado **3b**.

Fig.16



La identificación de este compuesto se realiza comparándolo con el espectro del compuesto **3b** de la bibliografía ya que se observa, en el RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4b**, que no aparecen las señales que genera el sustituyente acetato del compuesto **3b**, y que debería estar a 2.04 ppm, y, por tanto, se concluye que la sustitución ha tenido lugar dando como producto el compuesto deseado. Además, este espectro se compara con su análogo de platino y se observa que presenta las mismas señales a excepción del  $\text{H}_{10}$  que, en el derivado de platino, está acoplada con el  $\text{H}_8$  y en el derivado de paladio se diferencian las señales para ambos hidrógenos. Señalar, además, la ausencia de satélites en el pico NH y en el  $\text{H}_5$  que sí se observaban en el espectro del derivado de platino.

Fig. 17

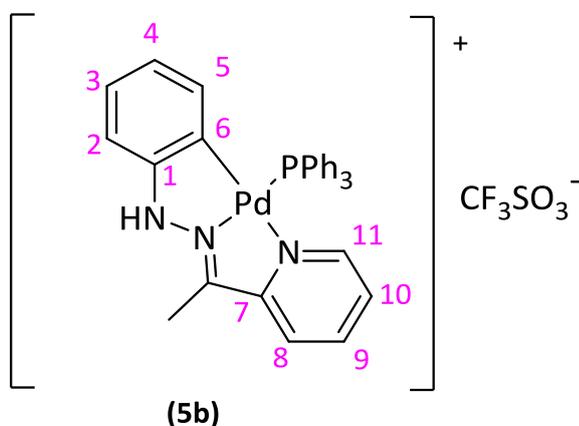


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **4b**

## G. COMPUESTO CICLOMETALADO **5b**

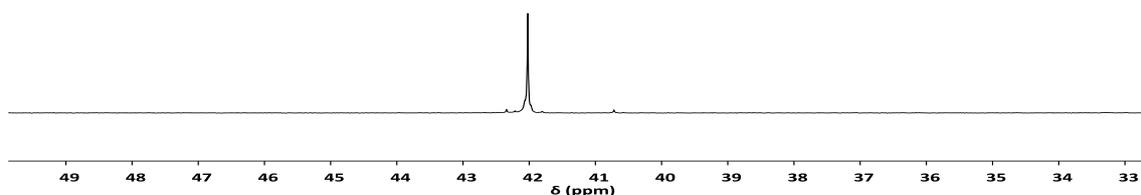
La síntesis del compuesto ciclometalado **5b** se realiza partiendo del complejo **4b** y reaccionando primero con trifluorometanosulfonato de plata y, después, con trifetilfosfina.

Fig.18



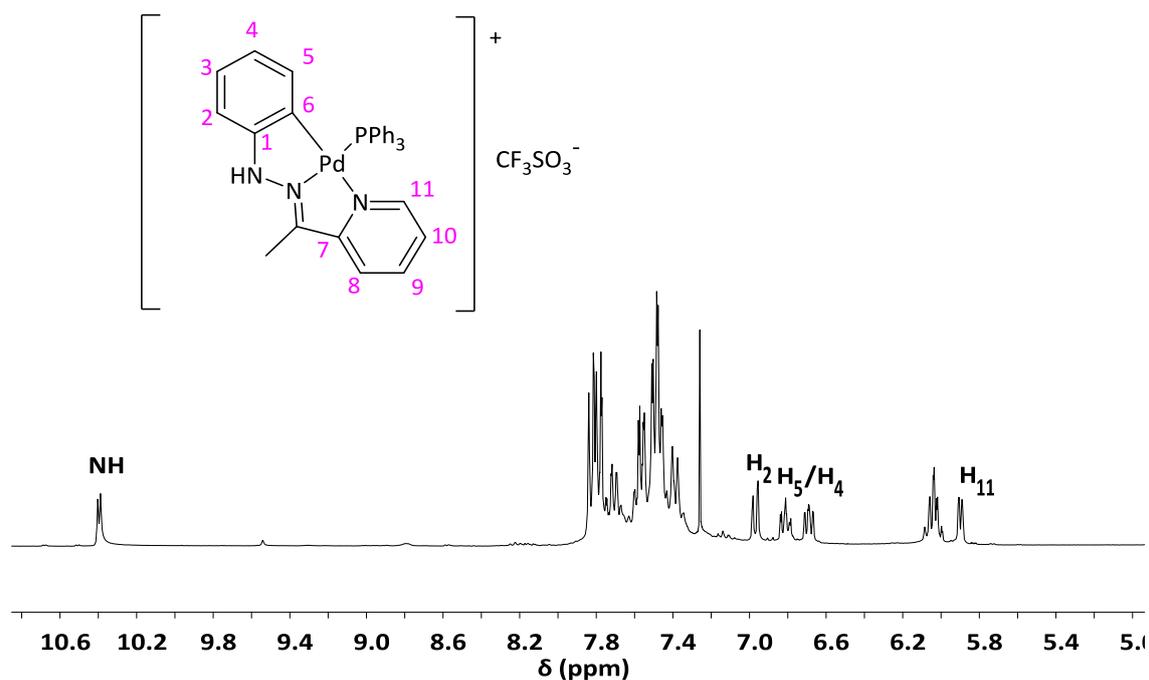
La coordinación de la fosfina al metal queda demostrada por el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , en donde se observa un único singlete a 42.0 ppm que indica que ha tenido lugar la coordinación de la fosfina al átomo de Pd (II) debido al desplazamiento, de dicha señal, a campo bajo con respecto a la fosfina libre (-4.8 ppm). La posición en 42.0 ppm, implica, además, que la fosfina se ha acoplado en *trans* al N- imínico ( en *trans* al átomo de carbono aparecería ca. 60 ppm)<sup>[6]</sup>

<sup>6</sup> H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita, M. Nonoyama, *Inorg.Chim. Acta*, **1992**, 202, 183.



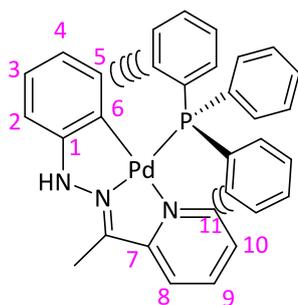
Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del complejo **5b**

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa el acoplamiento  $^{106}\text{Pd}$  ( $^3J(\text{NHPd})= 4.4$  Hz) y el desplazamiento a campo alto de algunas señales de los protones del anillo ciclotmetalado como es la señal del  $\text{H}_{11}$ , que en el derivado **4b** se situaba a 8.37 ppm y en el compuesto actual se presenta a 5.90 ppm, y la señal de  $\text{H}_5$ , que en el compuesto **4b** se presentaba 7.12 ppm y en el compuesto **5b** se presenta a 6.05 ppm.



## Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del complejo **5b**

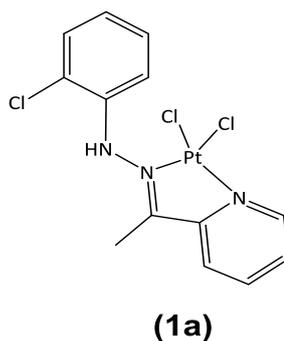
Este desplazamiento es debido al apantallamiento ejercido por las corrientes de anillo de los fenilos de la fosfina, como se observa en la siguiente figura. Ambos hechos afirman la formación del compuesto derivado **5b**.



## 5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

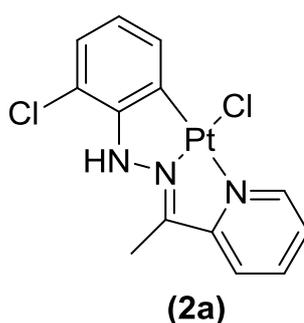
✚ El ligando hidrazona **a** reacciona con  $K_2[PtCl_4]$  para dar lugar al compuesto de coordinación **1a** en el que el ligando actúa como bidentado [N,N], enlazándose al metal a través del nitrógeno imínico y el nitrógeno del anillo piridínico, estando las otras dos posiciones de coordinación del platino ocupadas por dos ligandos cloro.

Fig.1



✚ Si se lleva a cabo la reacción anterior en presencia de una base, como es el acetato sódico, se activa el enlace C-H<sub>6</sub>, obteniéndose el compuesto ciclometalado **2a** en el que el ligando actúa ahora como tridentado [C,N,N] a través del carbono (C<sub>6</sub>) del anillo bencilidénico, del nitrógeno imínico y el nitrógeno del anillo piridínico, estando ocupada la cuarta posición de coordinación del platino por un ligando cloro.

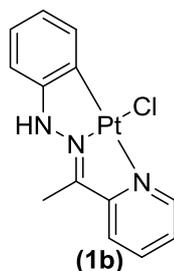
Fig.2



✚ El compuesto ciclometalado **2a** puede obtenerse también al hacer reaccionar el complejo de coordinación **1a** con acetato sódico.

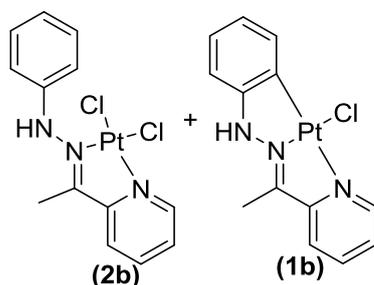
✚ El ligando hidrazona **b** reacciona con  $K_2[PtCl_4]$  para dar lugar al complejo ciclometalado **1b** en el que actúa como tridentado [C,N,N] a través del carbono- $(C_6)$  del anillo bencilidénico, del nitrógeno imínico y el nitrógeno del anillo piridínico, estando ocupada la cuarta posición de coordinación del platino por un ligando cloro.

Fig.3



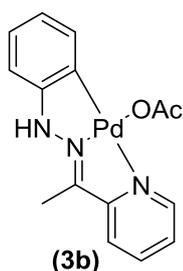
✚ Al emplear las mismas condiciones de reacción que en el proceso de obtención del compuesto ciclometalado **1b** pero con un tiempo de reacción mayor, se obtiene una mezcla de dicho compuesto ciclometalado y el complejo de coordinación **2b**, el cual no ha podido ser aislado de la mezcla de reacción.

Fig. 4



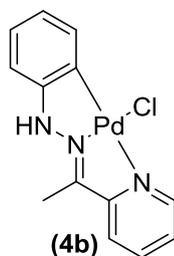
✚ La reacción del ligando hidrazona **b** con  $Pd(OAc)_2$ , conduce a la obtención del compuesto ciclometalado **3b** en el que el ligando actúa como tridentado [C,N,N] enlazándose al metal a través del carbono- $(C_6)$  del anillo bencilidénico, del nitrógeno imínico y el nitrógeno del anillo piridínico, estando ocupada la cuarta posición de coordinación del paladio por un ligando acetato.

Fig.5



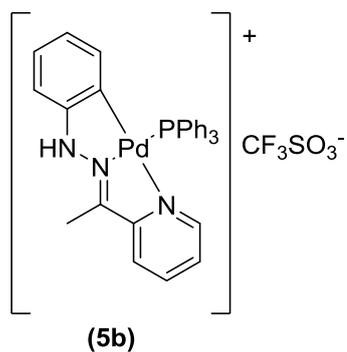
La reacción de metátesis del compuesto ciclometalado **3b** con cloruro sódico conduce a la obtención del compuesto **4b**, en el que el ligando acetato se ha sustituido por un ligando cloro.

Fig. 6



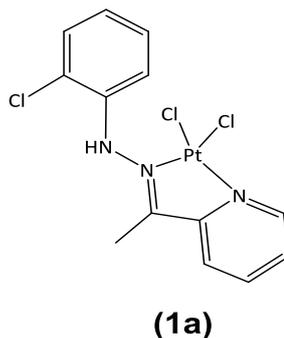
La reacción del compuesto **4b** con trifluorometanosulfonato de plata y posterior adición de trifenilfosfina genera el complejo iónico **5b**, en el que el ligando continúa actuando como tridentado [C,N,N] y el átomo de fósforo de la fosfina ocupa la cuarta posición de coordinación del metal.

Fig.7



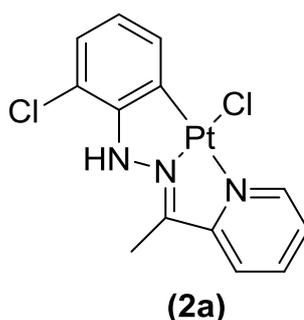
✚ O ligando Hidrazona reacciona con  $K_2 [PtCl_4]$  para obter o composto **1a** coordinación na que os actos de ligando como un bidentado [N, N], a través da conexión ao metal a través do nitróxeno da imina e o nitróxeno do anel de piridina, mentres que a outra dúas posicións de coordinación de platino ocupado por dous ligandos de cloro.

Fig.1



✚ Se se realiza a reacción anterior en presenza dunha base, como acetato de sodio, o C-H<sub>6</sub> actívase para dar o composto **2a** ciclometalado no que o ligando actúa agora como tridentado [C, N, N] a través do carbono (C<sub>6</sub>) do anel benzilidénico, do nitróxeno da imina e o nitróxeno do anel de piridina, estando a cuarta posición de coordinación do platino ocupada por un ligando de cloro

Fig.2

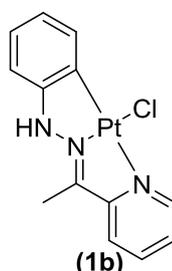


✚ O composto ciclometalado **2a** pode obterse tamén al facendo reaccionar o complexo de coordinación **1a** con acetato sódico.

✚ O ligando hidrazona **b** reacciona con  $K_2[PtCl_4]$  para dar lugar o complexo ciclometalado **1b** no que actúa como tridentado [C,N,N] a través do carbono-(C<sub>6</sub>)

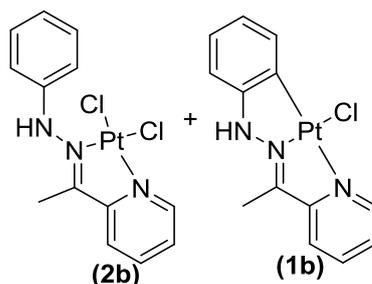
do anel bencilidénico, do nitróxeno imínico y o nitróxeno do anel piridínico, estando ocupada a cuarta posición de coordinación do platino por un ligando cloro.

Fig.3



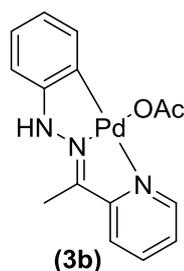
✚ O usar as mesmas condicións de reacción que no proceso de obtención do composto ciclometalado **1b** pero con un tempo de reacción maior, obtense unha mezcla de dito composto ciclometalado e o complexo de coordinación **2b**, o cal non foi aislado da mestura de reacción.

Fig. 4



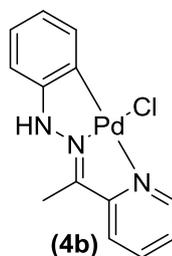
✚ A reacción do ligando hidrazona **b** con Pd(OAc)<sub>2</sub>, conduce a obtención do composto ciclometalado **3b** no que o ligando actúa como tridentado [C,N,N] enlazándose ó metal a través do carbono-(C<sub>6</sub>) do anel bencilidénico, do nitróxeno imínico e o nitróxeno do anel piridínico, estando ocupada a cuarta posición de coordinación do paladio por un ligando acetato.

Fig.5



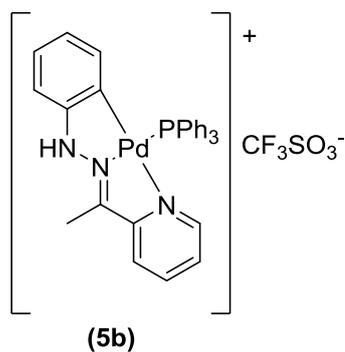
✚ A reacción de metátesis do composto ciclometalado **3b** con cloruro sódico conduce a obtención do compuesto **4b**, no que o ligando acetato foi substituído por un ligando cloro.

Fig. 6



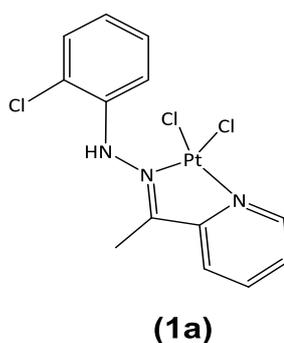
✚ A reacción do composto **4b** con trifluorometanosulfonato de prata e posterior adición de trifenilfosfina xenera o complexo iónico **5b**, no que o ligando continúa actuando como tridentado [C,N,N] e o átomo de fósforo da fosfina ocupa a cuarta posición de coordinación do metal.

Fig.7



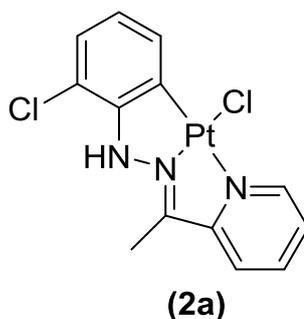
✚ The hydrazone ligand reacts with  $K_2[PtCl_4]$  to yield the coordination compound **1a** where the ligand acts as a bidentate [N, N], by binding to the metal via the imine nitrogen and the nitrogen of the pyridine ring, while the other two platinum coordination positions occupied by two chlorine ligands.

Fig.1



✚ If carried out above reaction in the presence of a base, such as sodium acetate, the C-H<sub>6</sub> is activated to give the cyclometallated compound **2a** where the ligand acts now as tridentate [C, N, N] through the carbon (C<sub>6</sub>) of the benzylidene ring of the imine nitrogen and the nitrogen of the pyridine ring, the fourth position being occupied platinum coordination by a chlorine ligand.

Fig.2

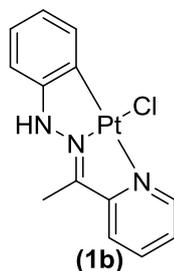


✚ The cyclometallated compound **2a** can also be obtained by reacting the coordination complex **1a** with sodium acetate.

✚ The ligand hydrazone **b** reacts with  $K_2PtCl_4$  to yield the complex cyclometallated **1b** where it acts as a tridentate [C, N, N] through carbon-(C<sub>6</sub>) of

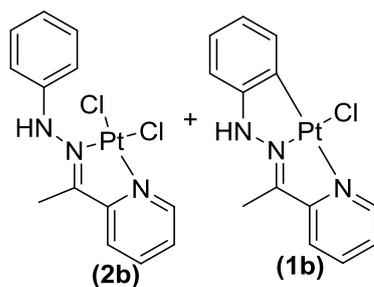
the benzylidene ring of the imine nitrogen and the ring nitrogen pyridine, being occupied fourth platinum coordination by a chlorine ligand.

Fig.3



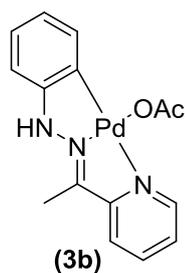
✚ By using the same reaction conditions as in the process of obtaining the compound cyclometallated **1b** but with a longer reaction time, a mixture of said compound cyclometallated complex coordination and **2b**, which could not be isolated from the mixture obtained reaction.

Fig. 4



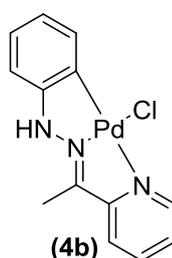
✚ The reaction of the ligand hydrazone **b** with  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , leads to obtaining the compound cyclometallated **3b** in which the ligand acts as a tridentate [C, N, N] by binding to the metal through the carbon- $(\text{C}_6)$  of the benzylidene ring, the imine nitrogen and the nitrogen of the pyridine ring, the fourth position being occupied coordination ligand palladium acetate.

Fig.5



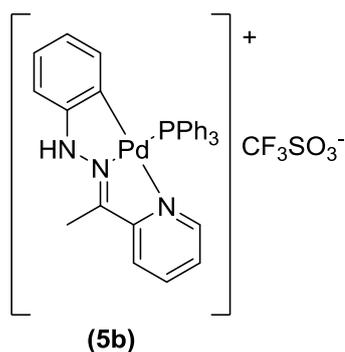
✚ The metathesis reaction of compound **3b** cyclometallated sodium chloride leads to obtaining the compound **4b**, in which the acetate ligand has been replaced by a chloro ligand.

Fig. 6



✚ Reaction of compound **4b** with silver trifluoromethanesulfonate and subsequent addition of triphenylphosphine generates ionic complex **5b**, in which the ligand continues acting as tridentate [C, N, N], and the phosphorus atom of the phosphine is fourth coordination metal.

Fig.7



## 6. APÉNDICE

## ABREVIATURAS

v	Número de onda (en $\text{cm}^{-1}$ )
$\delta$	desplazamiento químico (en ppm)
a	señal ancha
Ar	argon
as (en IR)	antisimétrica
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butil
Ca.	<i>circa</i>
cat.	catalizador
Cy	ciclohexil
d (RMN)	doblete
dba	dibencilidenacetona
dd	doblete de dobletes
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
FAB	Fast Atom Bombardement
Hz	Hertzio
<sup>i</sup> Pr	isopropyl
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento (en Hz)
L	ligando
M	metal
M <sup>+</sup>	ión molecular
Me	CH <sub>3</sub>
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga

mmol	milimol
OAc	acetato
Ph	fenil
Ppm	partes por millón
Py	piridina
Ref.	reflujo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rto	rendimiento
s (en RMN)	singlete
s (en IR)	simétrica
sa	singlete ancho
t.a.	temperatura ambiente
td	triplete de dobletes
tol	tolueno
Y	heteroátomo