

UNIVERSIDADE DA CORUÑA



FACULDADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

***COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE
METALES NOBLES***

Ismael Marcos Cives

A Coruña, Julio 2012

Trabajo de Fin de Grado presentado en la Facultad de Ciencias por D. Ismael Marcos Cives, bajo la tutorización de la Profesora Titular Dña. Digna Vázquez García y la codirección del Catedrático D. Alberto Fernández López para obtener el título de graduado en Química por la Universidade da Coruña.

Julio, 2012

ν	número de onda (en cm^{-1})
δ	desplazamiento químico (en ppm)
Λm	conductividad molar
a	señal ancha
Ac	acetil
ca.	<i>circa</i>
d (IR)	intensidad débil
d (RMN)	doblete
dd	doblete de dobletes
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
f	intensidad fuerte
FAB	Fast Atom Bombardement
h (IR)	hombro
Hz	Hertzio
i	ipso
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento (en Hz)
L	ligando
M	metal
M^+	ión molecular
m	meta
m (IR)	intensidad media
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga
o	orto
OAc	acetato
p	para
Ph	fenil
ppm	partes por millón
Py	piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singlete
sa	singlete ancho
ta	triplete aparente
td	triplete de dobletes
THF	tetrahidrofurano
uma	unidades de masa atómica

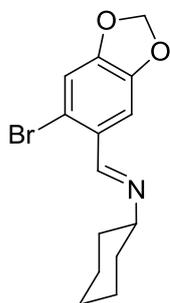
ÍNDICE

1. Resumen.....	1
Summary.....	2
2. Introducción.....	3
2.1. Definición de compuesto ciclometalado.....	3
2.2. Características estructurales de los compuestos ciclometalados	4
2.2.1. Naturaleza del metal.....	5
2.2.2. Naturaleza del grupo dador.....	7
2.2.3. Naturaleza del carbono metalado.....	8
2.2.4. Tamaño del anillo ciclometalado.....	9
2.3. Síntesis de los compuestos ciclometalados.....	10
2.3.1. Reacciones de ciclometalación	10
2.3.2. Otras vías de síntesis de compuestos ciclometalados.....	13
2.4. Reactividad de los compuestos ciclometalados.....	15
2.4.1. Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.....	15
2.4.2. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.....	17
2.4.3. Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal.....	17
3. Antecedentes y objetivos.....	27
4. Preparación y caracterización de los compuestos.....	29
4.1. Disolventes, reactivos y montajes.....	29
4.1.1. Disolventes.....	29
4.1.2. Reactivos	30
Reactivos Inorgánicos:	30
Reactivos Orgánicos:.....	30
4.1.3. Montajes	31
4.2. Técnicas de caracterización.....	32
4.2.1. Espectroscopía de RMN.....	32
4.2.2. Espectroscopía de IR.....	32
4.2.3. Espectrometría de masas.....	32

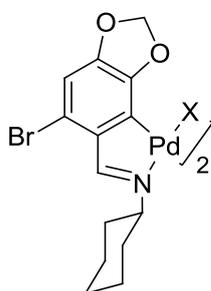
4.2.4. Medidas de conductividad.	32
4.3. Síntesis de los compuestos.	33
4.3.1. Síntesis del ligando a y sus compuestos derivados.	33
5. Discusión de resultados.	45
5.1. Consideraciones generales.....	45
5.1.1. Espectroscopía IR.	45
5.1.2. Espectroscopía de RMN de ^1H	46
5.1.3. Espectroscopía de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$	49
5.1.4. Espectroscopía de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$	49
5.1.5. Espectrometría de masas (FAB).	49
5.1.6. Conductividad.	50
5.2. estudio del ligando a y sus compuestos derivados.	51
5.2.1. Ligando a.....	51
5.2.2. Complejo dímero con ligando acetato puente 1a.	53
5.2.3. Complejo dímero con ligando cloro puente 2a.	55
5.2.4. Complejo mononuclear con trifos 3a.	56
5.2.5. Complejo mononuclear con carbeno Py_2Im 4a.	58
5.2.6. Complejo mononuclear con carbeno $\text{MeNC}_3\text{H}_2\text{S}$ 5a.....	61
6. Conclusiones.	65
Conclusions.	66

1. RESUMEN.

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y reactividad de compuestos ciclometalados de paladio, una pequeña parcela de los compuestos organometálicos dentro de la Química Inorgánica.

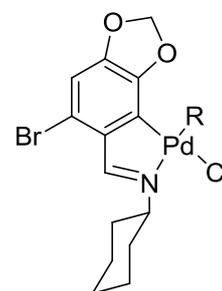


Base de Schiff **a**



X= OAc (**1a**), Cl (**2a**)

Compuestos ciclometalados
dímeros derivados de **a**



R= PR₃, NHC's

Compuestos ciclometalados
derivados de **1a** y **2a**

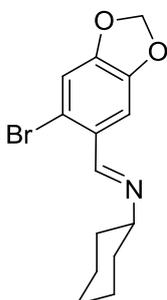
Para este proyecto se escogió como ligando de partida la base de Schiff de tipo [C,N] **a**. Una vez preparado el ligando **a** el primer paso ha sido estudiar el comportamiento frente a la reacción de ciclometalación, obteniéndose el compuesto ciclometalado dímero de Pd(II) con ligandos puente acetato (**1a**). A continuación se estudió la reactividad de dicho complejo, en particular en lo que se refiere a la reacción que puede sufrir el enlace puente intramolecular, obteniéndose el derivado **2a** con ligandos cloro puente.

Sintetizados los compuestos ciclometalados **1a** y **2a** estudiamos su reactividad frente a ligandos nucleófilos, en concreto frente a una fosfina terciaria tridentada y carbenos N-heterocíclicos derivados de imidazol y tiazol, obtenidos a partir de precursores estables como son las sales de imidazolio. Cabe destacar que debido a la inestabilidad de los NHC's se hace necesario trabajar en condiciones estrictas de exclusión de humedad y oxígeno.

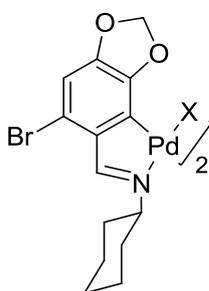
Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón seco, empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío convencional. Los disolventes fueron secados y destilados bajo atmósfera de argón antes de ser utilizados, empleando sodio (THF, Et₂O, hexano, tolueno) o hidruro de calcio (CH₂Cl₂, 1,2-dicloroetano) como agentes deshidratantes. Todos los compuestos obtenidos han sido debidamente caracterizados mediante espectroscopia IR, espectroscopia de RMN de ¹H, ³¹P-{¹H} y ¹³C-{¹H} y espectrometría de masas.

SUMMARY.

This project focuses on a small plot of inorganic chemistry: the chemistry of organometallic compounds, specifically in cyclometallated palladium compounds with bidentate Schiff base, type [C, N]

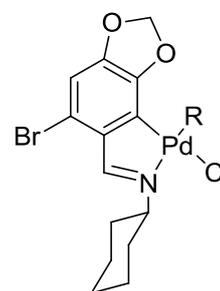


Schiff base a



X= OAc (**1a**), Cl (**2a**)

Cyclometallated dimer compounds derived from a



R= PR₃, NHC's

Cyclometallated compounds derived from 1a and 2a

Once prepared the ligand **a** the first step was the synthesis of cyclometallated dimer compounds of Pd(II) with acetate or chloride bridge ligands. Subsequently we studied their reactivity to ligand substitution, employing various ligands nucleophiles.

At first held the metal type reaction on compound coligand dimer of Pd (II) with chlorine bridge ligands against a tertiary phosphine tridentate. Then we studied the reactivity to various N-heterocyclic carbenes, imidazole and thiazole derivatives, obtained from precursors are stable and imidazolium salts. Importantly, due to the instability of the NHC's is necessary to work under conditions of strict exclusion of moisture and oxygen.

All reactions described in this work were performed under dry nitrogen atmosphere, using Schlenk techniques and conventional vacuum line. Solvents were dried and distilled under argon prior to use, using sodium (THF, Et₂O, hexane, toluene) or calcium hydride (CH₂Cl₂, 1,2-dichloroethane) as dehydrating agents. All compounds obtained were appropriately characterized by IR, ¹H, ³¹P-{¹H} and ¹³C-{¹H} NMR spectroscopy and mass spectrometry.

2. INTRODUCCIÓN.

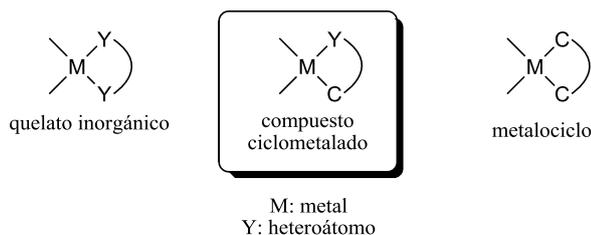
Los compuestos organometálicos se definen como especies que contienen al menos un enlace directo metal-carbono. La diversidad de la entidad orgánica es muy amplia, variando desde los sustituyentes alquílicos a los alquenos, alquinos, carbonilos, así como a los compuestos aromáticos y heterocíclicos. Además del interés académico este tipo de compuestos tienen aplicaciones importantes en diversos campos, siendo una de las más destacables su uso a nivel industrial como catalizadores.

2.1. DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO.

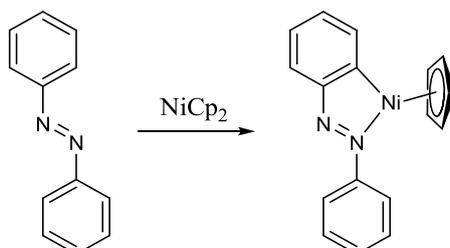
Un compuesto ciclometalado es un complejo organometálico, de acuerdo con la definición de Trofimenko^[1] que se caracteriza por presentar un anillo quelato que contiene dos enlaces contiguos:

- Un enlace entre el átomo central y un átomo de carbono.
- Un enlace covalente coordinado entre el ión central (generalmente un átomo metálico) y un átomo dador.

La característica fundamental de estos compuestos es que contienen un enlace σ metal-carbono, lo que permite diferenciarlos claramente de los quelatos inorgánicos en los que el ligando se une al metal mediante dos o más enlaces coordinados y de los compuestos metalocíclicos, donde el metal y el ligando están unidos a través de dos o más enlaces σ metal-carbono.



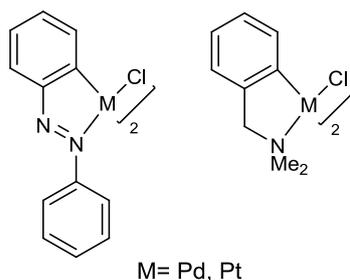
El primer compuesto ciclometalado conocido fue obtenido por Kleinman y Dubeck en 1963 a partir de azobenceno y niqueloceno^[2]:



¹ S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

² J.P. Kleinman y M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

Posteriormente, Cope *et al.* obtuvieron complejos diméricos ciclometalados con puentes cloro derivados del azobenceno ^[3] y de N,N-dimetilbencilamina ^[4] :



2.2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS ^[5] .

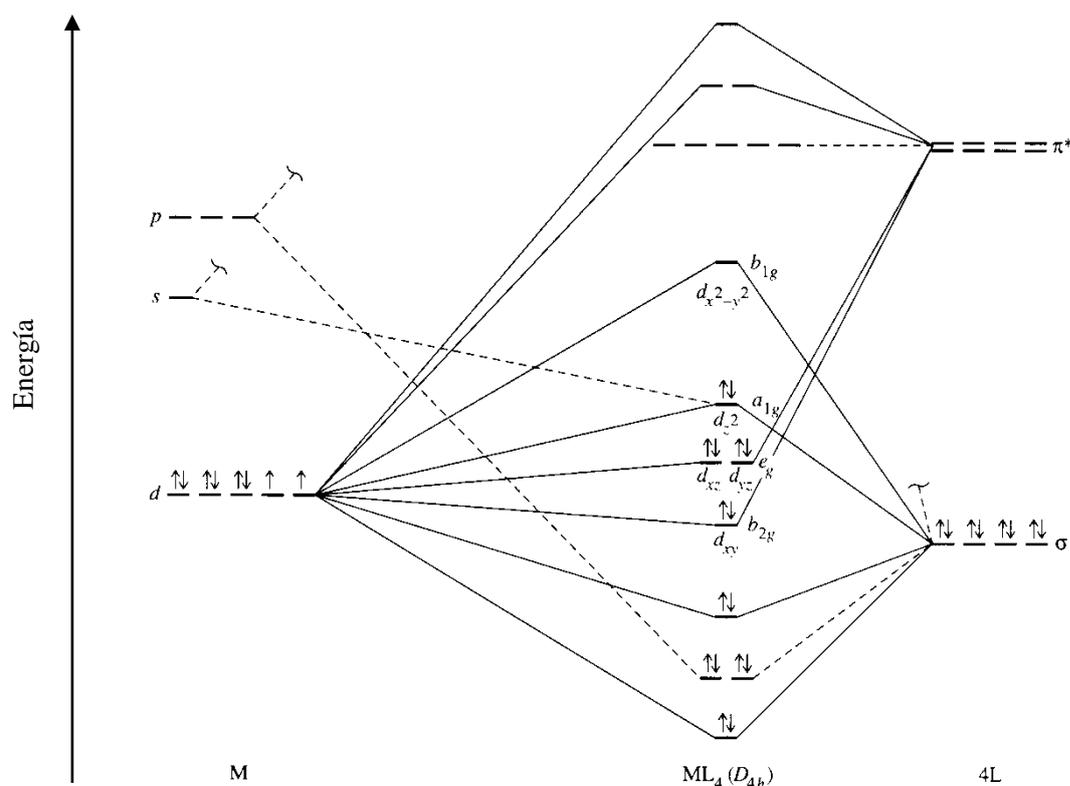
En el caso de los complejos ciclometalados de paladio, objeto del presente trabajo, se trata generalmente de compuestos con estructura planocuadrada que cumplen la regla de los 16 electrones, por lo que resultan ser especies estables. Para entender esto, podemos examinar el diagrama de orbitales moleculares para una molécula planocuadrada ML_4 . En orden ascendente de energía se distinguen:

- Cuatro OM procedentes de la combinación de los orbitales del grupo ligando.
- Tres orbitales ligeramente enlazantes procedentes de la combinación lineal de los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} del metal con orbitales π^* de los ligandos.
- Un orbital ligeramente no enlazante resultado de la combinación lineal del orbital d_z^2 del metal con un orbital σ del grupo de los ligandos.
- Un orbital no enlazante procedente de la combinación lineal del orbital $d_{x^2-y^2}$ del metal con un orbital σ del grupo de los ligando.

³A.C. Cope y R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87 3272.

⁴A.C. Cope y E.C. Friederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**,90, 909.

⁵ Organometallic Chemistry, Gary O. Spessard y Gary L.Miessler.



Todos estos orbitales pueden alojar un total de 18 electrones, pero debido a la elevada energía del orbital no enlazante b_{1g} , la situación más favorable energéticamente es la de mantener dicho orbital vacío, albergando un total de 16 electrones.

Vamos a ver a continuación algunas de las características estructurales y electrónicas de los compuestos ciclotmetalados como son la naturaleza del metal, del carbono metalado y del grupo dador, así como el tamaño del anillo ciclotmetalado.

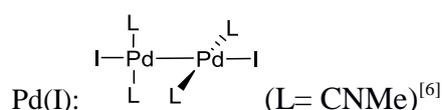
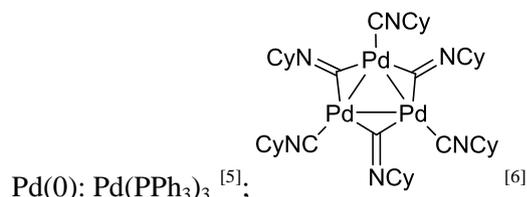
2.2.1. NATURALEZA DEL METAL.

La mayoría de los compuestos ciclotmetalados descritos en la bibliografía contienen un centro metálico procedente del grupo 10, siendo los ciclotmetalados de paladio, denominados comúnmente ciclopaladados, los compuestos más ampliamente estudiados. La popularidad del paladio se debe en gran medida a su elevado uso en síntesis orgánica y catálisis (como por ejemplo la reacción de Heck, acoplamiento de Stille, reacción de Suzuki...) ^[6].

⁶ Jonathan Clayden et al., *Organic chemistry*, cap. 48, Oxford: Oxford University Press, **2001** (reimp. 2008)

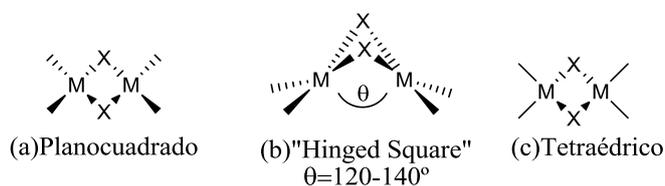
A continuación vamos a centrarnos un poco más en este metal, no solo por su importancia, sino por ser objeto de estudio del presente trabajo ^{[7], [8]}.

El paladio es un metal de transición del grupo 10 de la segunda serie cuyos estados de oxidación más estables son el II (d⁸) y el IV (d⁶), aunque también existe una química del paladio en estado de oxidación 0, I y III. También se conocen compuestos con estados de oxidación mayores (V y VI) e incluso negativos, pero son los menos habituales. A continuación se muestran algunos ejemplos de compuestos de paladio en estados de oxidación poco habituales ^[9]:



Con la configuración d⁸, que es la que nos ocupa, el paladio suele formar complejos planocuadrados o en mucha menor medida pentacoordinados diamagnéticos; en cuanto a los primeros son principalmente especies neutras de fórmula MXYL₁L₂, donde X e Y son mayoritariamente ligandos aniónicos (haluros, alquilo, arilo...) y L₁ y L₂ ligandos dadores neutros (NR₃, PR₃, carbenos, CO...). En algunos casos la geometría planocuada puede estar ligeramente distorsionada por la presencia de ligandos voluminosos.

El Pd(II) forma múltiples compuestos que contienen ligandos puente, en los que la estructura de los mismos puede ser plana, de libro semiabierto o tetraédrica:



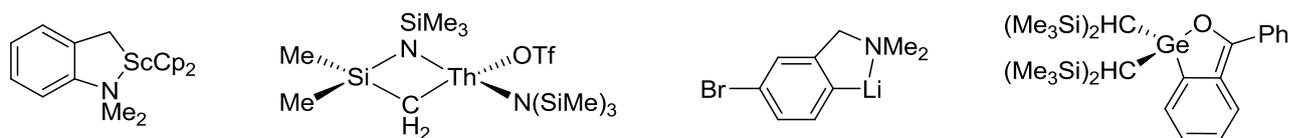
Estructura	$\mu\text{-X}$	d (M-M)
a,b	halógeno, S ⁻² , AcO ⁻	>c
c	PR ₂	<a,b

⁷ Louis S. Hegedus, Organopalladium Chemistry, Organometallics in synthesis a manual / edited by Manfred Schlosser, Chichester: John Wiley & Sons, [2002], 2nd edition.

⁸ F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Advanced inorganic chemistry a comprehensive text, 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.

⁹ Edward W. Abel, F. Gordon A. Stone, Geoffrey Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry II, A Review of the Literature 1982-1994, vol.9 Nickel, Palladium and Platinum. Pergamon.

A pesar de que los compuestos ciclopaladados son los más abundantes, se conocen complejos ciclometalados con otros metales de transición y de transición interna e incluso con metales de los grupos principales. A continuación se muestran algunos ejemplos ^[10] :

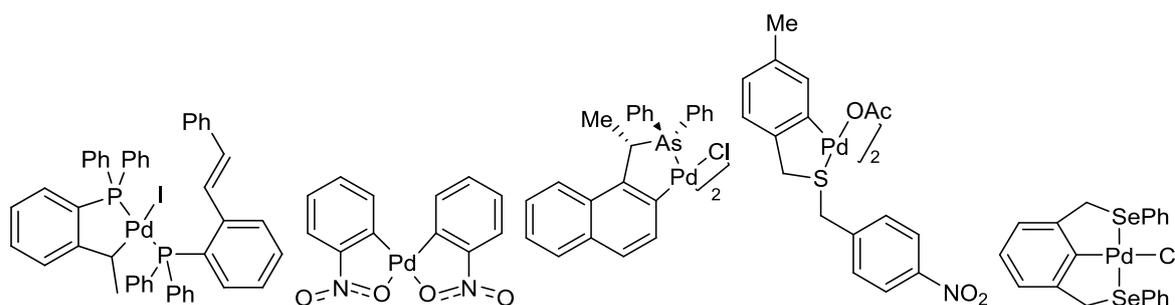


2.2.2. NATURALEZA DEL GRUPO DADOR.

La naturaleza del átomo donador influye en gran medida en la reacción de ciclometalación (*vide infra*), así como la estabilidad del compuesto resultante.

Los ligandos orgánicos que originan compuestos ciclometalados suelen contener átomos dadores pertenecientes por lo general a los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.

Se puede observar que los ligandos cuyo átomo dador es el nitrógeno son los más abundantes (especialmente derivados de aminas terciarias, piridina, azobenceno e iminas), y originan compuestos ciclometalados más fácilmente y con mayor rendimiento, seguidos por los ligandos con átomo dador de fósforo. Los compuestos de arsénico y antimonio como átomo dador son más difíciles de obtener y menos estables que los análogos de los anteriores. Esta tendencia se observa en este mismo orden para los elementos del grupo 16. A continuación se muestran algunos ejemplos donde el grupo dador no es N ^{[9], [11]}:



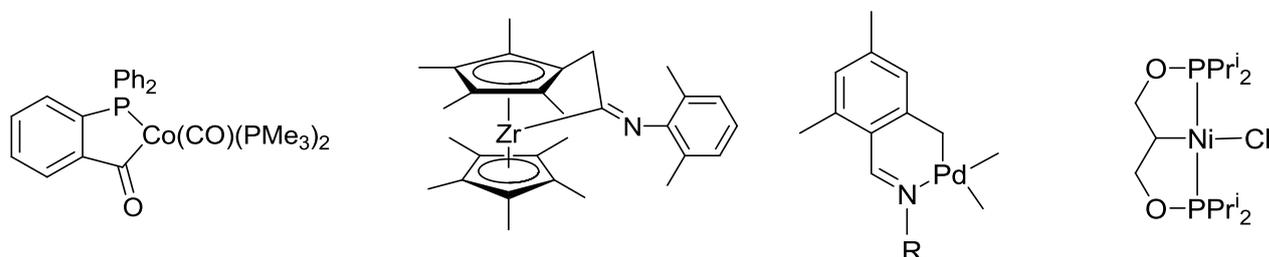
10

- **Sc**: L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8068.
- **Th**: R. J. Butcher, D. L. Clark, S.K. Grumbine, J. G. Watkin, *Organometallics*, **1995**, 14, 2779.
- **Ge**: R. D. Sweeder, Z.T. Cygan, M. M. B. Holl, J. W. Kampf, *Organometallics*, **2003**, 22, 4613; N. Kano, S. Goto, T. Kawashima, *Organometallics*, **2003**, 1524.
- **Li**: C.H. M. Amijs, G.P.M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **2005**, 24, 2944; S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. S. Hill, J. D. Smith, *Organometallics*, **2000**, 19, 3224.
- **Se**: J. Spencer, D. P. Sarta, J. Dupont, A. L. Monteiro, V. I. Reis, M. P. Stracke, F. Rominger, I. M. McDonald, *Organometallics*, **2005**, 24, 5665.
- **As**: J. Kok-Peng Ng, G-K. Tan, J. Vittal, P-H. Leung, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7674.
- Los ejemplos de compuestos que tienen O o P como átomo dador han sido extraídos de ^[9].

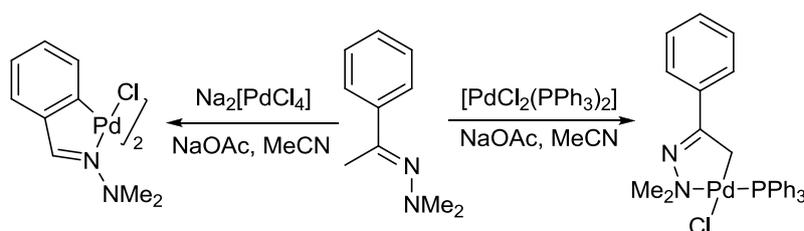
Esta variación en el comportamiento frente a la reacción de ciclometalación y la estabilidad del compuesto final que se observa al descender en el grupo, se puede racionalizar atendiendo a la basicidad del átomo dador: el metal tiende a enlazarse más fuertemente a aquellos átomos que se comportan como bases más fuertes, siguiendo por lo tanto el orden $N > P > As$. Al descender en el grupo aumenta el tamaño de los orbitales y por lo tanto desciende la densidad electrónica de los mismos, de modo que los enlaces en los que intervienen son más débiles. Dicho con otras palabras, los orbitales pueden donar densidad electrónica de forma menos eficaz, lo que los convierte en peores bases de Lewis. Sabiendo esto, el grado de basicidad del átomo dador puede modificarse cambiando su hibridación o sus sustituyentes.

2.2.3. NATURALEZA DEL CARBONO METALADO.

La mayor parte de los compuestos ciclometalados derivan de ligandos de naturaleza aromática donde el átomo de carbono metalado presenta hibridación sp^2 . Sin embargo se conocen también, aunque son más escasos, compuestos ciclometalados donde el carbono metalado sp^2 no es de origen aromático (carbonos carbonílicos^[12], imínicos^[13] u olefínicos) y compuestos donde el carbono presenta hibridación sp^3 de origen bencílico^[14] o alifático^[15].



La facilidad de metalación de un átomo de carbono decrece en el sentido $C_{\text{saturado}} < C_{\text{olefínico}} < C_{\text{aromático}}$, pero en función de las condiciones de reacción empleadas, esta tendencia de origen electrónico puede ser modificada, llegando a metalar preferentemente un átomo de carbono con hibridación sp^3 ^[16].



¹² L. Benhamou, V. César, N. Luga, G. Lavigne, *Organometallics*, **2007**, 26, 4673.

¹³ R. Fandos, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, 10, 2665.

¹⁴ R. Y. Mawo, D. M. Jonson, J. L. Wood, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 33.

¹⁵ V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics*, **2007**, 26, 4321.

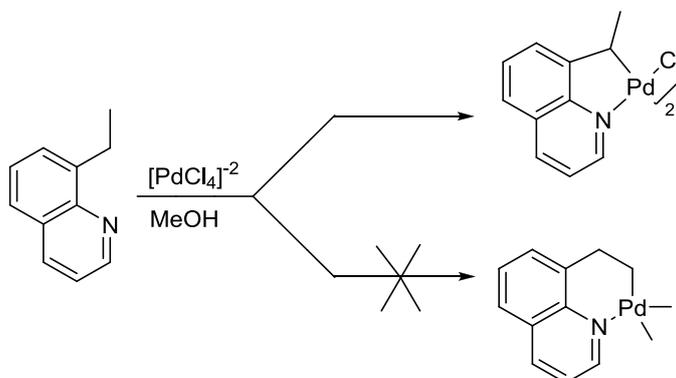
¹⁶ D. J. Cárdenas, A. M. Echavarrén, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882.

Pero no sólo los factores electrónicos influyen en la obtención del compuesto ciclometalado, ya que los factores estéricos también juegan un papel importante, observándose que la facilidad con la que se metala el átomo de carbono saturado decrece conforme aumenta el impedimento estérico de dicho carbono siguiendo la secuencia primario>secundario>terciario.

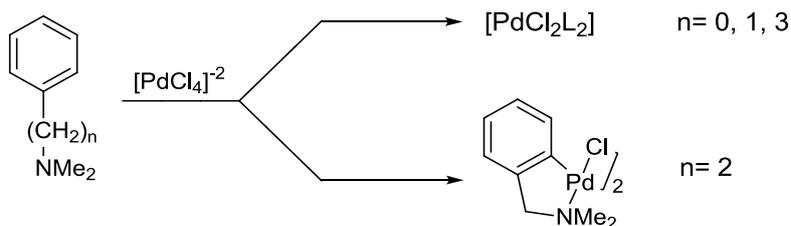
2.2.4. TAMAÑO DEL ANILLO CICLOMETALADO.

La clara tendencia hacia la formación de metalociclos de cinco miembros se observa en la mayor parte de los compuestos ciclometalados. A pesar de que los anillos de seis miembros son los más estables, ya que carecen de tensión, su formación es menos favorable estadísticamente: una vez que el ligando se ha unido al átomo central mediante el heteroátomo y a medida que aumenta el tamaño del anillo a formar es más difícil que el carbono que se va a metalar se encuentre próximo al metal y se forme el metalociclo.

Así por ejemplo, la ciclopaladación de 8-etilquinolina pone de manifiesto la tendencia de formar metalociclos de cinco miembros. En condiciones de reacción adecuadas se obtiene un compuesto ciclometalado con un anillo de cinco miembros y no de seis en contra del hecho de que un carbono primario se metala más rápidamente que uno secundario ^[17]:



Otro ejemplo lo vemos en la reacción de ciclometalación de la serie de aminas $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$ ($n=0-3$), donde solo la bencilamina conduce a la obtención de un compuesto ciclometalado, formando un quelato de cinco miembros, mientras que las otras forman complejos de coordinación ^[18].



¹⁷ A. J. Deeming y I.P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, (1985), 205, 117.

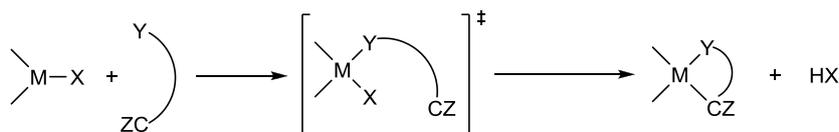
¹⁸ A. Cope y E.C. Friederich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 297.

2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Existen varios métodos para preparar complejos ciclometalados de los cuales los más importantes son:

2.3.1. REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN

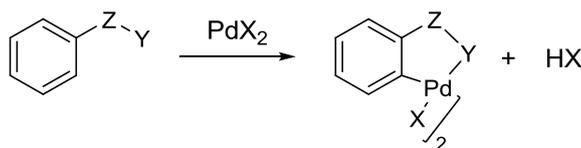
Constituye el principal método para la obtención de compuestos ciclometalados en la que se lleva a cabo la metalación intramolecular de un ligando orgánico por activación directa de un enlace C-H. Un mecanismo propuesto para la formación del enlace σ metal-carbono consiste en una primera interacción 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 ^[19]:



M= metal de transición; **X**= grupo saliente; **Y**= NR₂, PR₃,SR,etc.; **CZ**= CH, CX, CM

Cabe resaltar que el grupo saliente debe ser elegido cuidadosamente para originar, por combinación con el hidrógeno liberado en la formación del enlace metal-carbono, un compuesto estable que facilite el desplazamiento del proceso hacia la formación del complejo ciclometalado y que además este no reaccione de forma indeseada con los productos del medio de reacción.

Cuando el metal que participa en la ciclometalación es el paladio, dicha reacción se denomina ciclopaladación. También se puede denominar ortopaladación cuando se trata de la ciclometalación de arenos con grupos dadores, en los cuales dicha metalación se lleva a cabo en la posición orto respecto al sustituyente ^[20].



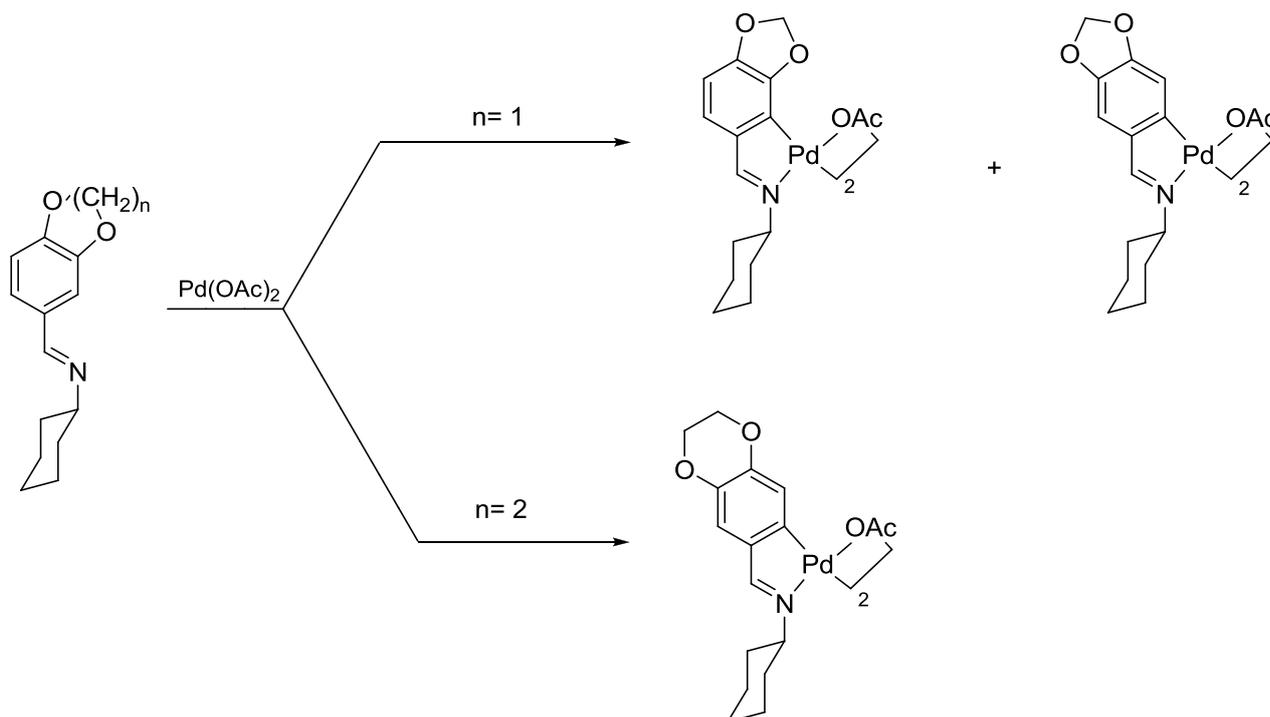
Z-Y= -CH₂NR₂, -CH=NR, -N=N-Ar, -NR-N=C, -NHC=OMe, -CH=NOH, 2-piridil

En caso de existir más de una posición *orto* uno de los factores que determina la regioselectividad de la metalación es el impedimento estérico de dicha posición: la metalación se llevará a cabo en la posición *orto*

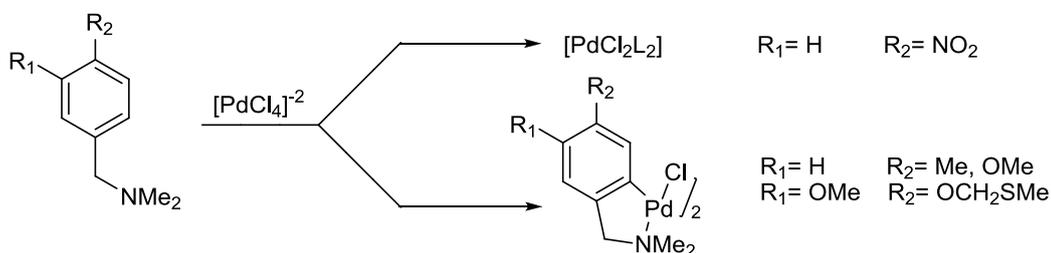
¹⁹ J. Dehand y M. Pfeffer, *Coor. Chem. Intd. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73.

²⁰ Louis S. Hegedus: *Organometallics in synthesis. A manual.*

menos congestionada estéricamente. Por ejemplo, los derivados de benzodioxanos dan únicamente la reacción de *orto*-metalación en C₆, mientras que los derivados de piperonal suelen dar una mezcla de los dos posibles isómeros ^[21].



Debido al carácter electrófilo del Pd(II) las ortopaladaciones se ven afectadas por los mismos factores que una sustitución aromática electrófila “normal” y por lo tanto los sustituyentes de la unidad aromática pueden influir en dicha reacción, activando o desactivando la paladiación. La reacción de bencildimetilaminas diferentemente sustituidas en el anillo aromático con tetracloropaladato como agente metalante, ilustra lo dicho antes ^[22]:



21

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

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

22

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

• R.A. Holton y R.G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 90, 4175.

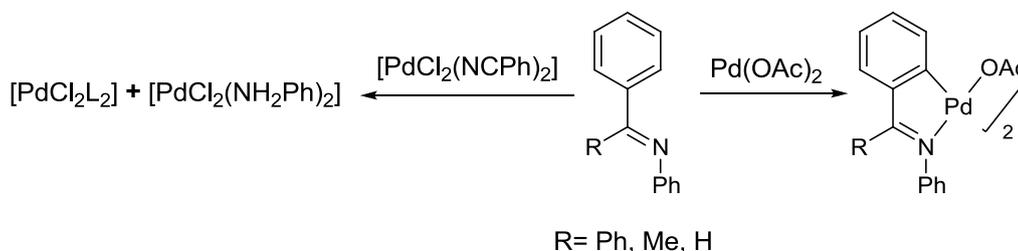
El grupo nitro desactiva el anillo fenílico frente a la sustitución electrófila aromática, ya que retira carga al anillo, por efectos tanto resonantes como inductivos, haciéndolo menos nucleófilo. Lo contrario le pasa a los grupos metilo, metoxilo o OCH₂SMe que aportan densidad de carga al anillo, haciéndolo más reactivo frente a la sustitución electrófila aromática.

2.3.1.1. Otros factores que influyen en la reacción de ciclopaladiación.

A parte de los factores estructurales y electrónicos del ligando a metalar, que como hemos visto anteriormente influyen en la regioselectividad y en la facilidad con la que transcurre la reacción de ciclopaladiación, las condiciones de reacción también pueden jugar un papel decisivo. A continuación se describe brevemente el efecto que pueden tener sobre la reacción de ciclometalación algunas condiciones de reacción:

- Agente paladante.

La elección de un agente paladante adecuado puede llegar a determinar la naturaleza del producto final. Habitualmente son utilizados para tal fin: PdCl₂; Pd(OAc)₂; M₂[PdCl₄](M= Li, Na, K) y [Pd(acac)₂] (acac= acetilacetato). Se estima que la electrofilia del átomo de Pd(II) aumenta en estos reactivos: Pd(OAc)₂ > Li₂[PdCl₄] > PdCl₂. Se debe elegir el agente paladante que consiga una buena metalación y que además no reaccione de forma indeseada con el medio de reacción. Un caso que ilustra la necesidad de elegir adecuadamente el agente paladante es la paladiación de bases de Schiff derivadas de la anilina (muy sensibles a la hidrólisis)^[23]:



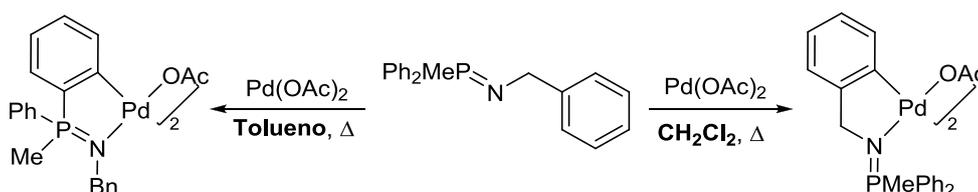
²³ H. Onue e I. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431.

- Presencia de una base.

En el caso en el que la combinación entre el protón que pierde el ligando y el grupo saliente del agente paladante origine un compuesto demasiado ácido que pueda hidrolizar el compuesto ciclometalado final, es necesario añadir al medio de reacción una base que neutralice dicho ácido. Para tal fin son utilizadas con frecuencia EtN_3 y AcONa .

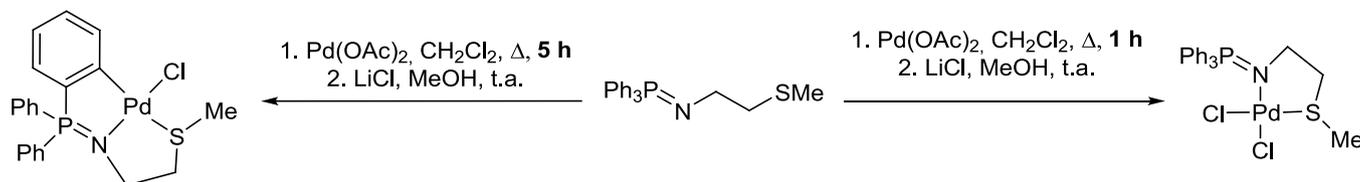
- Naturaleza del disolvente.

Además de favorecer la disolución de los reactivos el disolvente puede jugar un papel importante en el proceso de ciclometalación promoviendo vacantes en la esfera de coordinación del metal, aumentando de este modo su electrofilia, favoreciéndose la metalación. El disolvente también puede llegar a determinar la regioselectividad de una reacción como se observa en el ejemplo siguiente ^[24].



- Temperatura y tiempo de reacción.

Aumentar el tiempo y la temperatura de reacción no tiene por qué repercutir en un incremento de la eficacia de la ciclometalación, si no que puede originar procesos indeseados como la reducción de $\text{Pd}(\text{II})$ a $\text{Pd}(\text{0})$ o la descomposición del producto ciclometalado. Por otra parte un tiempo de reacción bajo puede conllevar a que la reacción se detenga en la formación de un compuesto de coordinación y no avance hasta la formación de un compuesto ciclometalado. El efecto del tiempo de reacción se puede apreciar en el siguiente ejemplo ^[25]:



2.3.2. OTRAS VÍAS DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

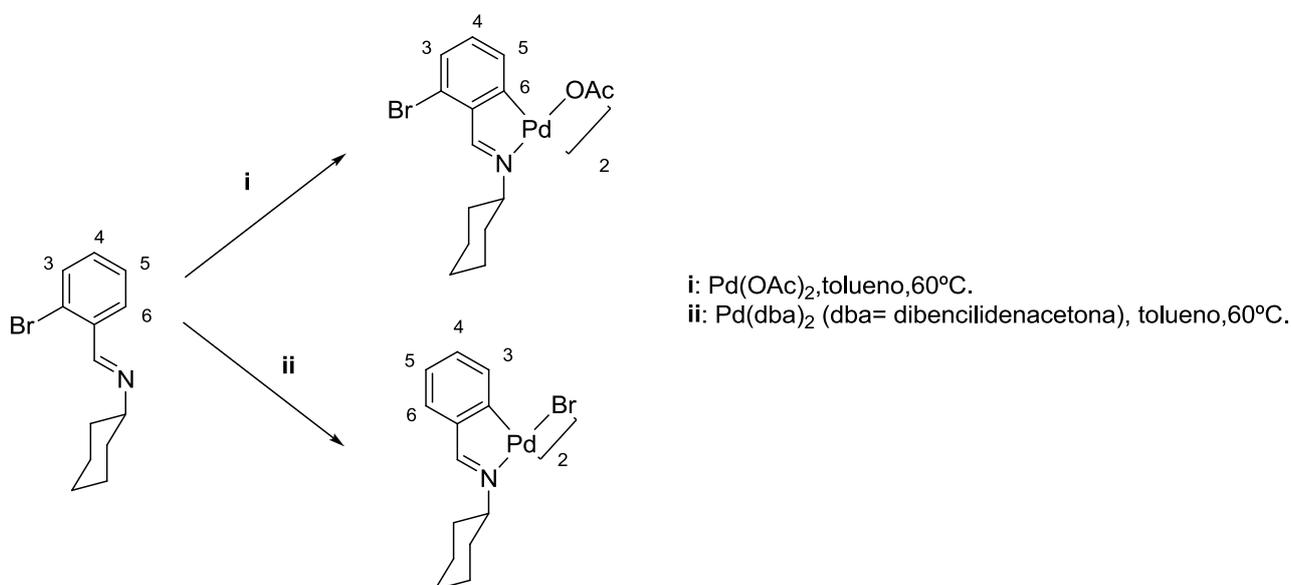
²⁴ R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

²⁵ R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.

A pesar de que las reacciones de ciclometalación son la vía más habitual para la obtención de compuestos ciclometalados, existen muchas otras síntesis que dan lugar a este tipo de compuestos y que aunque no hayan sido llevadas a cabo en este trabajo, vamos a citar brevemente.

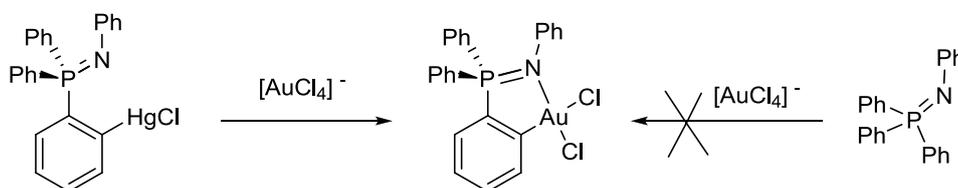
3.3.2.1. Reacciones de adición oxidante.

Las reacciones de adición oxidante consisten en la activación selectiva de un enlace carbono-halógeno. La importancia de esta vía sintética reside en que la metalación se lleva a cabo en posiciones en las cuales la activación directa del enlace metal-carbono sería inviable. Un ejemplo que ilustra la selectividad de ambas vías es el siguiente: la reacción de ciclometalación conduciría a la obtención del compuesto metalado en la posición C₆, sin embargo, mediante una reacción de adición oxidante se obtiene el compuesto metalado en la posición C₂ del anillo aromático.



2.3.2.2. Reacciones de transmetalación.

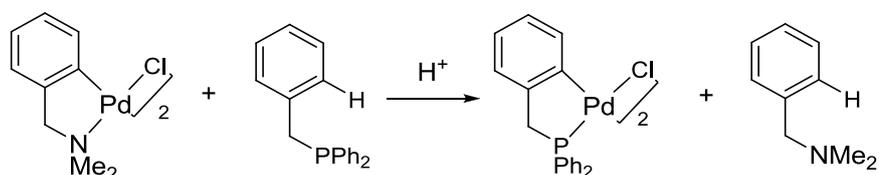
Esta reacción consiste en un intercambio de metales entre un compuesto organometálico, generalmente de litio o mercurio, y un complejo del metal con el que se quiere hacer la metalación. Esta vía es de gran utilidad cuando la síntesis directa del ciclometalado no es factible, como la ciclometalación de Ph₃P=NPh, que requiere ser activado inicialmente con mercurio para que reaccione con el metal deseado ^[26].



²⁶ S. D. J. Brown, W. Henderson, K. J. Kilpin, B. K. Nicholson, *Inorg.Chem. Acta*, **2007**, 360, 1310.

2.3.2.3. Reacciones de intercambio de ligando.

La reacción de un ciclometalado con otro ligando en medio ácido puede llevar a la síntesis de un nuevo compuesto ciclometalado por el intercambio de ambos ligandos. La reacción transcurre inicialmente con la coordinación del paladio al ligando entrante y posteriormente con la acidólisis del enlace M-C del ligando saliente ^[27].



2.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Los compuestos ciclometalados pueden experimentar numerosas reacciones que pueden ser clasificadas como:

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

2.4.1. REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE σ METAL-CARBONO.

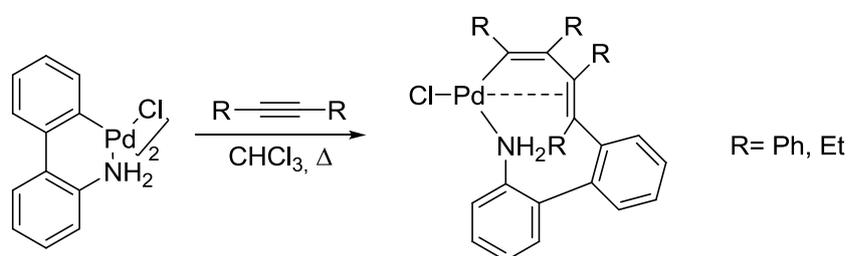
A pesar de que el enlace σ M-C es relativamente inerte, en condiciones adecuadas es posible hacerlo reaccionar con diversos electrófilos y nucleófilos. Esto permite la funcionalización regioselectiva del sustrato orgánico, convirtiendo a los compuestos ciclometalados en intermediarios muy interesantes para la síntesis de compuestos orgánicos. A continuación se muestran unos pocos ejemplos de reacciones que afectan al enlace σ M-C.

2.4.1.1. Reacciones de inserción.

- K. Selvakumar, S. Vacheesan, B. Varghese, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2257.
- M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11822.
- H. P. Dijkstra, M. Albrecht, G. Van Koten, *Chem. Común.*, **2002**, 126.

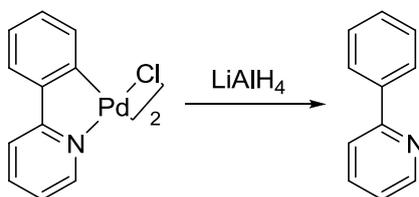
Una gran variedad de compuestos sufren reacciones de inserción en el enlace σ M-C dando lugar a la funcionalización del ligando en el carbono metalado. Estos grupos pueden ser carbonilos, aminas o varios tipos de moléculas orgánicas saturadas.

Un ejemplo de reacción de inserción podría ser la inserción de alquinos. La inserción de alquinos al enlace Pd-C origina un nuevo anillo ciclometalado de mayor tamaño, como se observa en el siguiente ejemplo ^[28]:



2.4.1.2. Reacciones de reducción.

La reducción de un complejo ciclometalado de Pd (II) se puede llevar a cabo con LiAlH_4 o con NaBH_4 , originándose el ligando de partida y Pd(0) ^[29]:

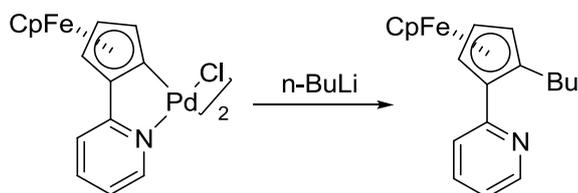


2.4.1.3. Reacciones con organolíticos y reactivos de Grignard.

La reacción de los compuestos ciclometalados con este tipo de reactivos organometálicos da lugar a derivados alquílicos en posición orto ^[30]:

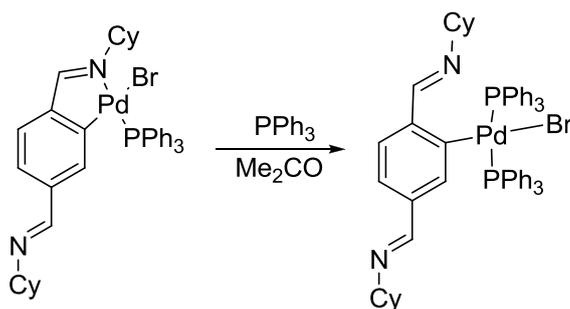
²⁸ J. Albert, L. D. Andrea, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4895.

²⁹ A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41, 127.



2.4.2. REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE METAL-ÁTOMO DONADOR.

A menudo, el enlace metal-heteroátomo es más lábil que el enlace metal-carbono y puede romperse por acción de diversos ligandos. En el siguiente ejemplo se puede observar que la entrada en la esfera de coordinación del metal de una segunda molécula de trifenilfosfina vence la interacción Pd-N, rompiendo el quelato ^[31]:



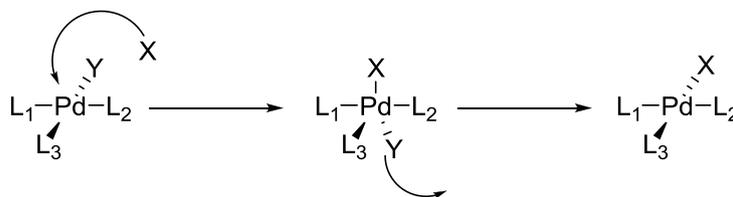
2.4.3. REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE ENTRE EL METAL Y OTROS COLIGANDOS DE LA ESFERA DE COORDINACIÓN DEL METAL.

A pesar de lo visto hasta ahora, el anillo quelatante ciclometalado es, en general, 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.

Como sabemos los derivados de Pd(II) son electrófilos, por lo que pueden reaccionar con especies ricas en electrones, como 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. La sustitución de ligandos a través de un mecanismo asociativo, como sucede en este caso, de complejos planocuatros se puede describir de la siguiente manera:

³⁰ T. Izumi, M. Maemura, K. Endoh, T. Oikawa, S. Sakozi, A. Kasahara, Bull, *Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 836.

³¹ 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



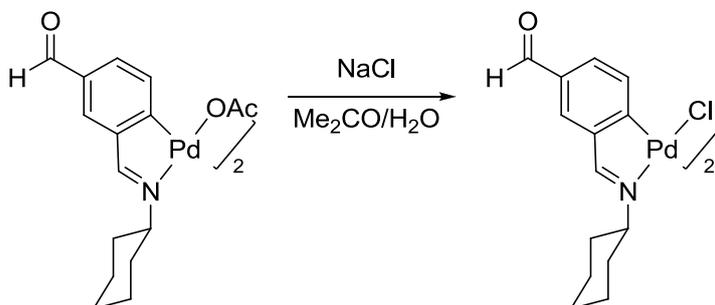
L_n = ligandos espectadores; Y = ligando saliente; X = ligando entrante

El ligando entrante ataca al paladio 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.

La sustitución de ligandos se rige por el efecto *trans*: el ligando sustituido es el que está situado en la posición *trans* al ligando con mayor efecto *trans*. En los compuestos ciclometalados estudiados 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 tiempo suficiente el producto mayoritario no es el cinético, si no que se trata del producto más estable termodinámicamente.

2.4.3.1. 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. Por ejemplo, los ligandos acetato puente pueden ser sustituidos por haluros y viceversa ^[32]:



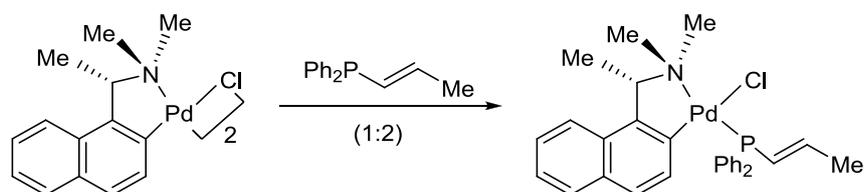
2.4.3.2. Reacción con fosfinas terciarias.

³² J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 241.

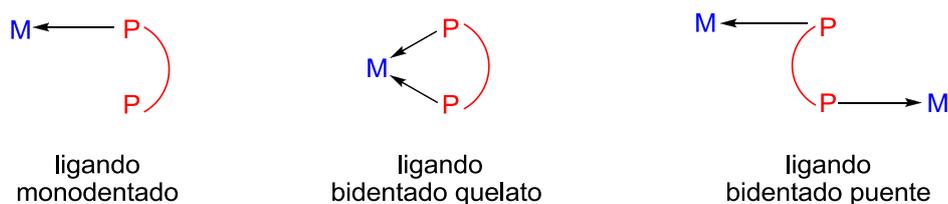
Un tipo de ligandos nucleófilos capaces de provocar la ruptura de los enlaces metal-coligando son las fosfinas terciarias. Los ligandos fosfina actúan como dadores sigma (a través del par electrónico solitario alojado en un orbital híbrido sp^3) y aceptores π (a través de un orbital 3d vacante de baja energía). La naturaleza de los grupos R enlazados a la fosfina determinan su capacidad aceptora/dadora. Esta clase de ligandos coordina a muchos metales de transición en estado de oxidación bajo, a menudo a través de enlaces muy fuertes, motivo por el que son utilizados con frecuencia para estabilizar complejos organometálicos e hidruros metálicos o como intermedios en catálisis heterogénea y homogénea.

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

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 ^[33]:



Las difosfinas terciarias, de fórmula general $R_2PR'PR_2$, son ligandos bidentados y pueden coordinarse, en principio, de tres maneras diferentes:



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

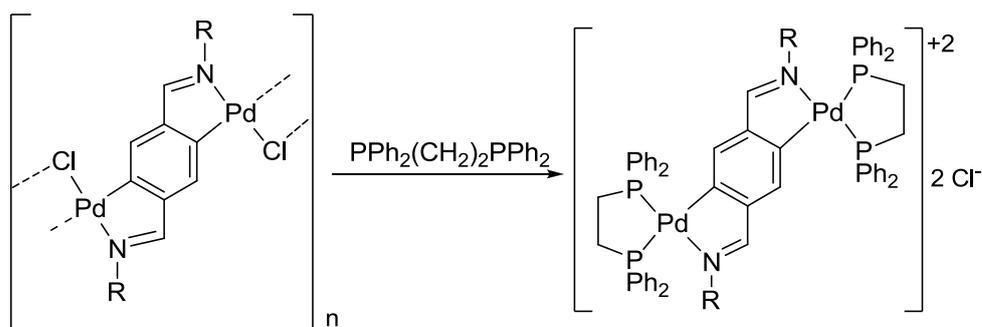
Por ejemplo, el ligando $Me_2PCH_2PMe_2$ tiene tendencia a actuar como puente entre dos centros metálicos mientras que el ligando $Ph_2PCH_2PPh_2$, debido al mayor tamaño de los grupos fenilo con respecto a los grupos metilo, da con mayor facilidad compuestos quelato ^[34].

³³ M. L. Bungabong, K. W. Tan, Y. Li, S. V. Selvaratnam, K. G. Dongol, P-H. Leung, *Inorg.Chem.*, **2007**, 46, 4733.

³⁴ J. Barkley, M. Ellis, S.J. Higgins y M.K. McCart; *Organometallics*, **1998**, 17,1725 .

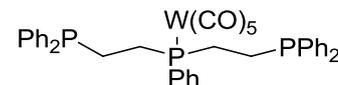
La mayor o menor longitud de la cadena situada entre los átomos de fósforo, es uno de los factores que determina la quelatación. Por otro lado, teniendo en cuenta que el ángulo P-M-P para un complejo debe de ser un compromiso entre el preferido por el ligando y el preferido por el centro metálico, la geometría final del compuesto ha de amoldarse a los requerimientos de ambos.

Como vemos en el ejemplo siguiente, con ligandos difosfina de longitud de cadena adecuada, es posible la formación de quelatos, desplazándose los dos ligandos puentes pero conservándose el anillo ciclometalado^[35]:

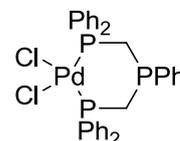


Las fosfinas tridentadas al tener tres átomos de fósforo unidos por cadenas carbonadas, presentan teóricamente un número mayor de posibilidades de coordinación. En la práctica sólo se observan algunas de ellas:

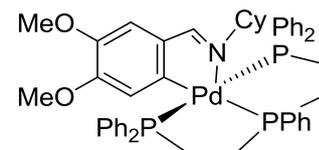
- Como ligando monodentado, coordinado al metal a través de un átomo de fósforo y quedando dos de ellos sin coordinar^[36].



- Como ligando bidentado con un átomo de fósforo no coordinado^[37].



- Como ligando tridentado, con los tres átomos de fósforo coordinados a un único átomo metálico o a varios^[38].



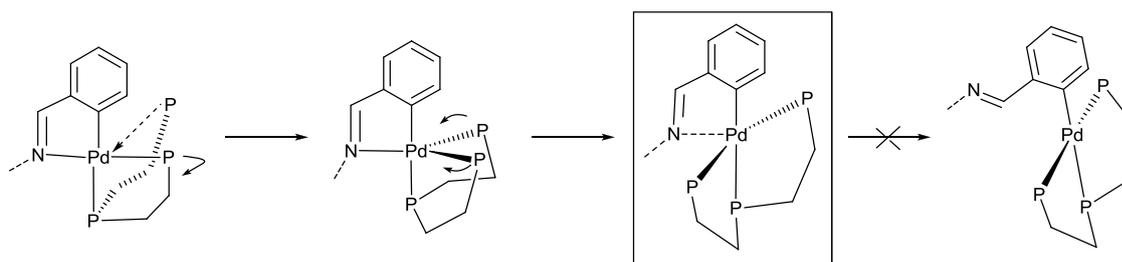
³⁵ M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, M. T. Pereira y J. M: Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655, 127.

³⁶ A. L. Balch, R. R. Guimerans y R. R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 290.

³⁷ A. L. Balch, R. R. Guimerans y R. R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 290. **B)** J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colqhoun y M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **354** (1988) 313.

Como se observa en el ejemplo anterior, la reacción de un compuesto ciclotalado planocuadrado de Pd(II) con una fosfina tridentada como la **trifos** puede dar lugar a un nuevo compuesto de Pd(II) pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal. Como se dijo anteriormente, este tipo de compuestos son muy raros dentro de la química del paladio en estado de oxidación (II). Cabe mencionar que en algunos casos se ha podido discernir las estructuras de dichos complejos a través de difracción de rayos X, y se ha llegado a la conclusión, tras analizar las distancias de enlace, que en realidad el enlace Pd-N se alarga con respecto a un compuesto ciclopaladado planocuadrado, situándose a medio camino entre una interacción covalente y una interacción débil. A la vista de esto estos complejos se tratarían de complejos pentacoordinados con geometría bipirámide trigonal distorsionada.

Se puede visualizar este compuesto como un intermedio del proceso de sustitución del átomo de nitrógeno por uno de los átomos de fósforo terminales en la esfera de coordinación del paladio, de acuerdo con el mecanismo propuesto en la siguiente figura:



El hecho de que el proceso de sustitución no se complete totalmente puede ser debido a la dificultad que tienen los átomos de fósforo terminales para disponerse enfrentados, en ángulos de 180° , debido a las tensiones provocadas por la corta longitud de las cadenas etilénicas. Como consecuencia de esto, el átomo de nitrógeno tiene espacio suficiente para permanecer coordinado al átomo de paladio, y no es expulsado de su esfera de coordinación.

Esta suposición se ve reforzada por el gran número de complejos de paladio(II) planocuadrados con ligando **trifos** que se conocen ^[39], en los cuales el ángulo P_T-Pd-P_T no llega a ser de 180° , variando entre 163° y 168° ; en cambio, se ha sintetizado un complejo de paladio(II) con una trifosfina que posee cadenas hidrocarbonadas de 3 carbonos, $PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$, en el cual el ángulo P_T-Pd-P_T es de $174,5^\circ$ (ya muy

³⁸ J. M. Vila, M^a T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández y M. López Torres, *Organometallics*, **18** (1999) 5484.

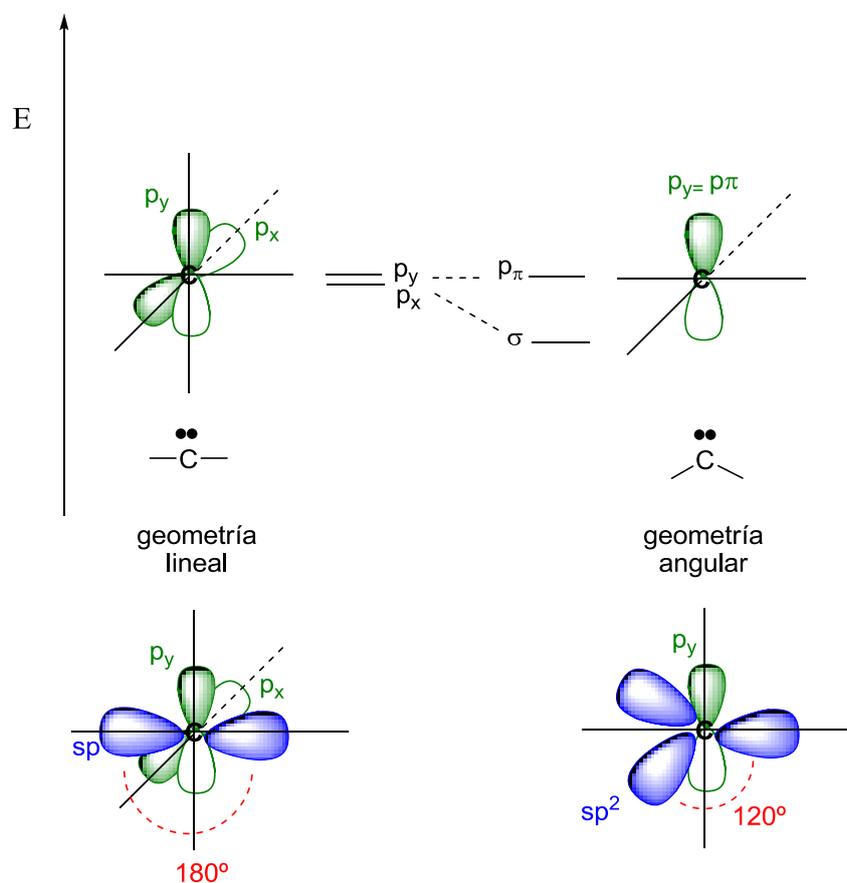
³⁹

- T.E. Muller, M. Berger, M. Grosche, E. Herdtweck, F.P. Schmidtchen; *Organometallics*, **2001**, *20*, 4384.
- M.I. García-Seijo, A. Castiñeiras, B. Mahieu, L. János, Z. Berente, L. Collar, M.E. García-Fernández; *Polyhedron*, **2001**, *20*, 855
- T.E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A. Pleier, E. Walter, Y. Yam; *Organometallics*, **2000**, *10*, 170.
- P. Sevillano, A. Habtemariam, A. Castiñeiras, M.E. García, P.J. Sadler; *Polyhedron*, **1999**, *18*, 383.
- P.R. Bernatis, A. Miedaner, R.C. Haltiwanger, D.L. Dubois; *Organometallics*, **1994**, *13*, 4835.

próximo a 180°), lo cual es indicativo de la menor tensión que estas cadenas más largas aportan a la estructura ^[40].

2.4.3.2. Reacción con carbenos N-heterocíclicos.

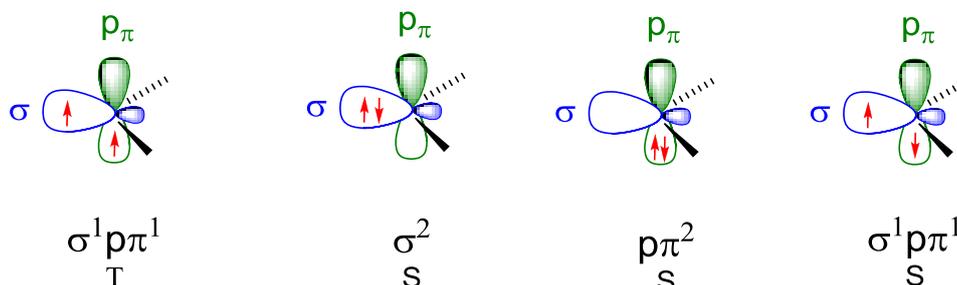
Los carbenos son especies neutras que contienen un carbono con tan solo 6 electrones en la capa de valencia lo que lo convierte en especies muy reactivas. Este carbono puede presentar una geometría angular o lineal, producto de la hibridación sp^2 o sp , respectivamente, siendo la primera la más común. En el primer caso, el par de electrones libre es alojado en uno de los orbitales sp^2 siendo muy improbable la promoción de electrones al orbital p_π que se encuentra vacío. En el segundo caso, el carbeno tiene dos orbitales degenerados en energía, por lo tanto los electrones estarán desapareados, situados uno en cada orbital. A continuación se muestra un esquema que relaciona el ángulo de enlace del carbeno y la naturaleza de los orbitales frontera:



Los carbenos de geometría angular (en los que nos centraremos a partir de ahora) pueden presentar cuatro configuraciones electrónicas. Los dos electrones de no enlace pueden estar en dos orbitales diferentes con espines paralelos (el estado triplete); en este caso la molécula se puede describir por la configuración de estado $\sigma^1 p_\pi^1$. En el caso de los carbenos singlete, los dos electrones de no enlace pueden presentarse

⁴⁰ S.A. Wander, A. Miedaner, B.C. Noll, R.M. Barkley, D.L. Dubois; *Organometallics*, **1996**, *15*, 3360

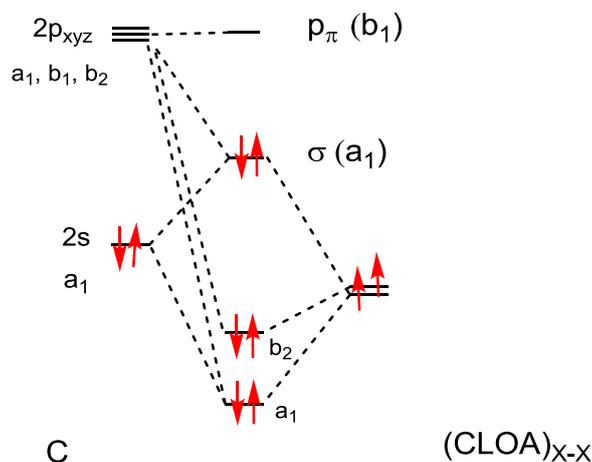
apareados en el mismo orbital σ o p_π . De este modo, existen dos estado singletes, en donde el σ^2 resulta ser más estable que el p_π^2 . Por último, se puede prever la existencia de un tercer estado singlete excitado con los dos electrones desapareados en el orbital σ y p_π .



La multiplicidad de espín del estado fundamental es un rasgo crucial de los carbenos ya que dicta su reactividad: en el caso de los carbenos triplete, estos poseen los dos orbitales ocupados y se consideran generalmente como diradicales; en cambio, los carbenos singlete poseen un orbital lleno y uno vacío, de modo que pueden presentar un carácter ambifílico, es decir, pueden comportarse tanto como nucleófilos como electrófilos, debido a la existencia de ese par de electrones no compartidos y el orbital vacante.

Obviamente, la multiplicidad de espín del estado fundamental vendrá dada por la energía relativa de los orbitales σ y p_π : una gran diferencia de energía entre ambos orbitales favorecerá el estado singlete, mientras que el estado triplete adquiere mayor importancia a medida que esa diferencia de energía disminuye.

Los ligandos carbenos N-heterocíclicos (NHC's) actúan en cierto modo de forma similar a las fosfinas terciarias, sin embargo, son mejores dadores σ debido a que el par de electrones se encuentra en un orbital de menor tamaño. Además los orbitales vacantes del carbono carbénico pueden alojar densidad electrónica π del metal, confiriendo al enlace cierto carácter múltiple.



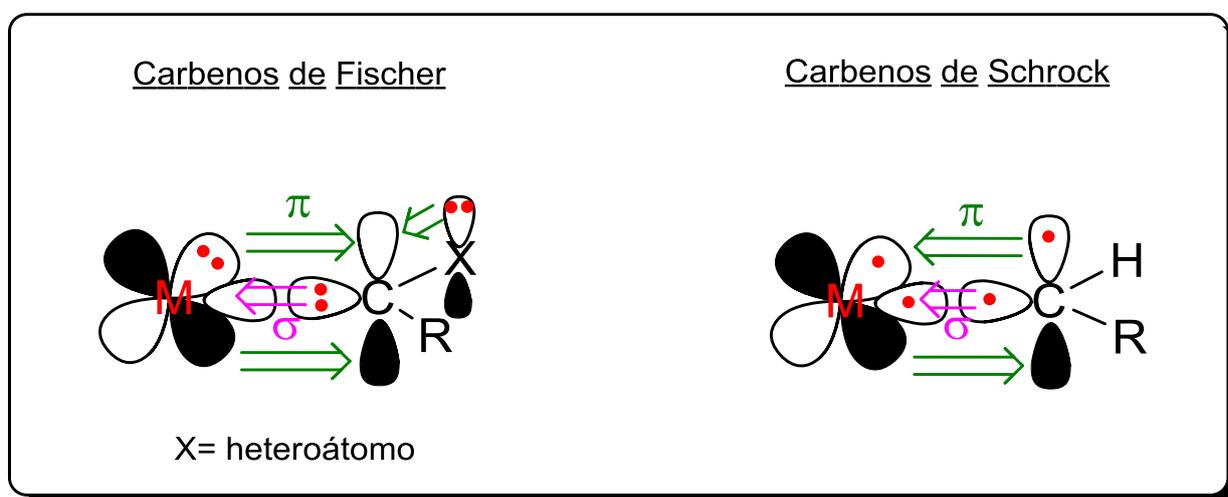
La presencia de átomos de nitrógeno estabiliza, por resonancia, los orbitales enlazantes bajando su energía y por consiguiente aumentando la de los orbitales antienlazantes. Esta disposición electrónica explica el modo de enlace de estos ligandos: son buenos donadores σ a través del par no enlazante, situado sobre el carbono carbénico, ya que su coordinación al metal rebaja la energía del carbeno (se comparten electrones de un orbital antienlazante, a_1 y por lo tanto aumenta el orden de enlace) y malos aceptores π , ya que solo pueden alojar electrones en un orbital vacante de elevada energía (b_1), lo que supone un elevado coste energético.

Además, se encuentran otras ventajas en el uso de carbenos NHC's en lugar de los análogos fosfina:

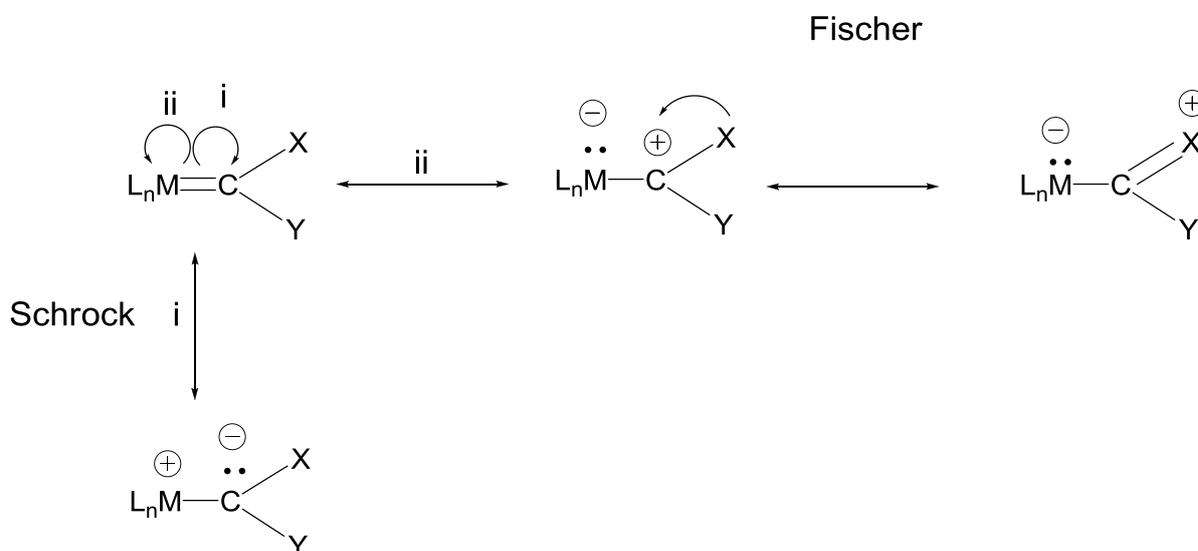
- Se enlaza con el metal más fuertemente.
- Gran estabilidad térmica.
- Mayor basicidad.
- Pueden ser sintetizados *in situ* con elevados rendimientos.

Los carbenos metálicos pueden ser divididos en dos tipos según sea el enlace que presentan con el metal:

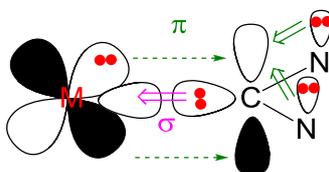
- **Carbenos tipo Fischer** generalmente presentan uno o dos heteroátomos enlazados al átomo de carbono ($X= O, N$ o S) y se encuentran en estado singlete.
- **Carbenos de Schrock** engloban a aquellos complejos de metales en alto estado de oxidación en los que el carbeno no contiene heteroátomos u otros grupos con capacidad para actuar como donadores π y se encuentra formalmente en estado triplete.



Los carbenos de Fisher son más estables que los de Schrock. Ello puede justificarse considerando que, a diferencia de los de Schrock donde el enlace π se restringe al átomo metálico y al C carbénico, en los heterocarbenos este esqueleto π se extiende al heteroátomo, formando un sistema π deslocalizado de 3 átomos que incluye al orbital d lleno del metal, el p vacío del C del carbeno y el p lleno del heteroátomo.



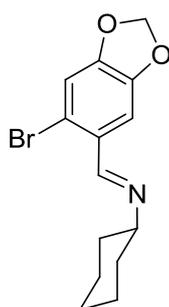
Los ligandos carbeno NHC's son ligandos de tipo Fischer y actúan como fuertes nucleófilos a través del par electrónico solitario del carbono carbénico. Este par electrónico es estabilizado por la presencia de los sustituyentes del heterociclo lo que desestabiliza el orbital p vacante, convirtiéndolos en malos aceptores π .



3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

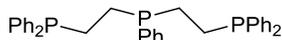
El grupo de investigación del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña denominado "Química Organometálica" (Ref. G000220 en el catálogo de Investigación de la UDC), se dedica, desde sus comienzos, al estudio de la síntesis, caracterización estructural y reactividad, de una amplia variedad de compuestos organometálicos, en particular compuestos ciclometalados (*vide infra*) fundamentalmente de Pd(II), y puntualmente de Pt(II) y Mn(I). 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, el presente trabajo se ha enfocado hacia el estudio de la síntesis y caracterización estructural de compuestos ciclometalados de Pd(II) derivados de la base de Schiff bidentada [C,N](a).

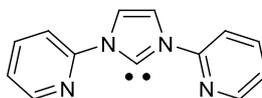


(a)

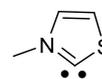
Así mismo se ha estudiado la reactividad de algunos de los compuestos ciclometalados obtenidos frente a ligandos neutros de entre los cuales hemos escogido para trabajar la fosfina polidentada **trifos** y los carbenos *N*-heterocíclicos (CNH's) 1,3-bis(2-piridinil)imidazol-2-ilideno y *N*-metiltiazol-2-ilideno (este último es un CNH con heteroátomos diferentes) para los que la preparación de sus precursores resulta bastante sencilla.



Bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina
(trifos)



1,3-bis(2-piridinil)imidazol-2-ilideno



3-metiltiazol-2-ilideno

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.

4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

4.1. DISOLVENTES, REACTIVOS Y MONTAJES.

4.1.1. DISOLVENTES.

Durante el desarrollo de este trabajo, se han usado los siguientes disolventes, purificados en su caso como se indica:

- Acetona (Panreac, 99.5%).
- Acetonitrilo (Panreac, 99.6%).
- Cloroformo (Panreac, 99.9%).
- Diclorometano^a (Panreac, 99.8%).
- 1,2-Dicloroetano (Merck, 99%).
- Dietiléter^b (Panreac, 99.7%).
- N,N-dimetilformamida (Panreac, 99,8%).
- Metanol (Panreac, 99.5%).
- Tetrahidrofurano^b (Panreac, 99.5%).
- Tolueno^b (Panreac, 99.5%).

^a Se empleó previa deshidratación por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmósfera de argón.

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

Para la realización de los espectros se utilizaron como disolventes deuterados diclorometano (Panreac, 99,5%), cloroformo (SDS, 99,8%) y dimetilsulfóxido (SDS, 99,8%).

4.1.2. REACTIVOS

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

REACTIVOS INORGÁNICOS:

Fosfinas

- Bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina: **trifos** (Aldrich, 97%).

Sales de metales de transición

- Hexakis(acetato)tripaladio (II) (Johnson Matthey, 47,05% Pd).

Otros reactivos inorgánicos

- Cloruro sódico (Scharlau, 99.8%).
- Hexafluorofosfato amónico (Fluka, 98%).
- Celita (Fluka).
- Para TLC y las columnas cromatográficas se utilizó gel de sílice 60 (Fluka) de 70-230 mallas ASTM, actividad 2-3 según Brockmann.

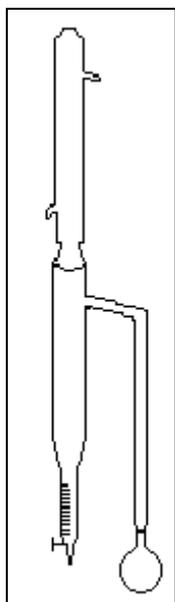
REACTIVOS ORGÁNICOS:

- 6-Bromopiperonal (Aldrich, 97%).
- Ciclohexilamina (Fluka, 99.5%).
- Tioimidazol (Aldrich, 99%).
- Trifluorometanosulfonato de plata (Aldrich, 99%).
- Bis(trimetilsilil)amiduro potásico, (disolución 1M en THF, Aldrich).

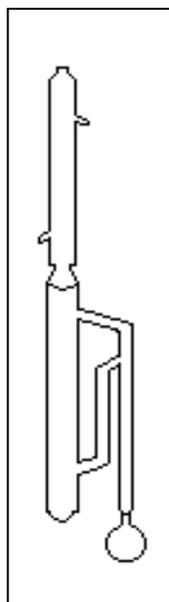
4.1.3. MONTAJES

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

Dean-Stark



Dean-Stark modificado



4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los compuestos sintetizados se ha hecho de acuerdo con los resultados obtenidos mediante las técnicas que se exponen a continuación.

4.2.1. ESPECTROSCOPIA DE RMN.

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

Para el procesamiento de los espectros se usaron los programas MestRe-C y MestRe Nova.

4.2.2. 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 cm^{-1} .

4.2.3. 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.

4.2.4. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

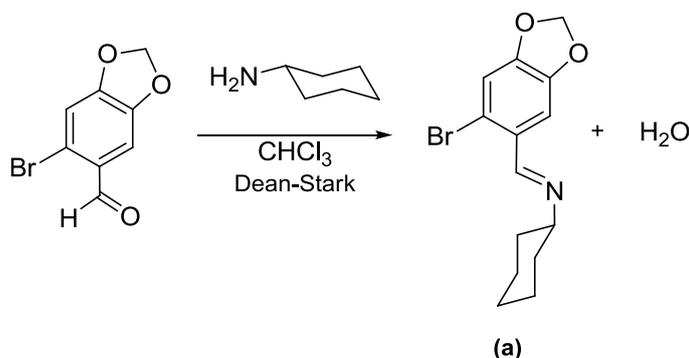
Las medidas de conductividad se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un conductivímetro CRISON modelo GLP 32 provisto de compensador automático de temperatura, empleando disoluciones 10^{-3} mol/L de los complejos correspondientes en acetonitrilo.

4.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.

4.3.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO **a** Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS.

4.3.1.1. Síntesis del ligando **a**.

2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆H₂C(H)=N(C₆H₁₁) (**a**)



En un balón de 100 mL se mezcla la cantidad apropiada del aldehído correspondiente y ciclohexilamina (en un 5% en exceso) en 50 cm³ de cloroformo. La disolución resultante se refluje durante 8 horas bajo agitación mecánica en un montaje Dean-Stark modificado para eliminar el agua que se genera, favoreciendo el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación del ligando base de Schiff. Una vez terminado el reflujo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío.

Compuesto	g	mmol
Aldehído	1.000	4.366
Ciclohexilamina	0.450	4.537

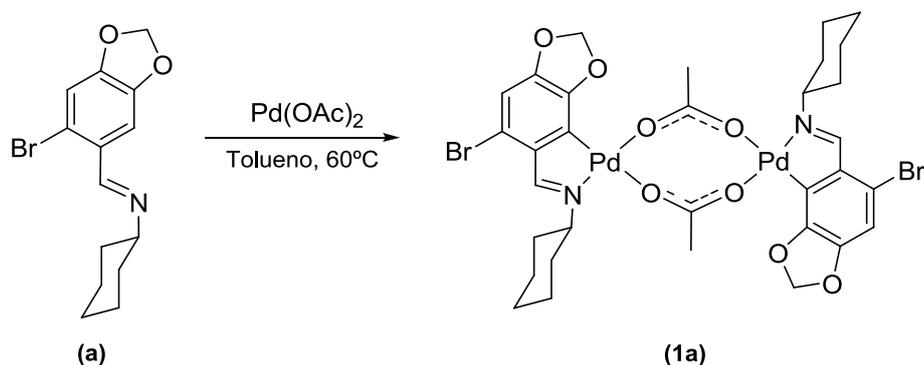
a; Color : blanco. Rend.: 98%

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1624h cm⁻¹.

¹HRMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 8.55 [s, 1H, H_i]; 7.52 [s, 1H, H₆]; 6.98 [s, 1H, H₃]; 5.99 [s, 2H, OCH₂O].

¹³C-¹H}RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 157.06 [s, C=N]; 150.09 [s, C₄]; 147.73 [s, C₅]; 128.91 [s, C₁]; 116.91 [s, C₂]; 112.42 [s, C₃]; 107.84 [s, C₆]; 101.99 [s, OCH₂O]; 69.48 [s, C₇]; 34.39 [s, C₈/C₁₂]; 25.64 [s, C₁₀]; 24.71 [s, C₉/C₁₁].

4.3.1.2. Síntesis de los compuestos ciclotmetalados derivados del ligando a.



En un tubo Schlenk de 100 mL se mezclan las cantidades correspondientes del ligando **a** y de acetato de paladio en tolueno anhidro (*ca.* 50 cm³). A continuación se burbujea una corriente de argón a través de la suspensión durante 10 minutos y posteriormente se calienta, con agitación, a 60 °C durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución y se filtra a través de celita para eliminar posibles restos de Pd(0) que se hayan podido formar.

El sólido filtrado se cromatografía en columna de gel de sílice y diclorometano/metanol. El compuesto es eluído como una banda amarilla por una mezcla 5:1 diclorometano/etanol.

Compuesto	g	mmol
a	0,300	0,967
Pd(OAc) ₂	0,217	0,967

1a; Color: amarillo. Rend.: 71%

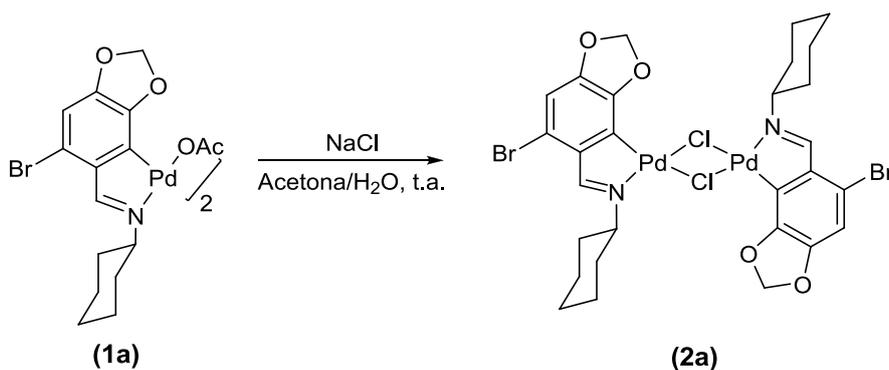
IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1604h, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1581f, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1427f cm⁻¹.

¹HRMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7.67 [s, 1H, H_i], 6.65 [s, 1H, H₃], 5.94, 5.90 [s, 2H, OCH₂O], 2.02 [s, 3H, O₂CMe].

¹³C-¹H}RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 182.10 [s, CH₃CO₂], 168.63 [s, C=N], 151.03 [s, C₄], 148.89 [s, C₅], 139.90 [s, C₁], 128.86 [s, C₆], 113.47 [s, C₂], 108.31 [s, C₃], 100.99 [s, OCH₂O], 64.89 [s, C₇], 34.61 [s, C₈/C₁₂], 26.01 [s, C₁₀], 25.59, 25.56 [s, C₉, C₁₁], 23.31 [s, CH₃CO₂].

MS-FAB: m/z = 417.8 [{(L-H)Pd}H]⁺, 890.6 {(L-H)₂Pd₂(OAc)}H]⁺, 949.6 [{(L-H)₂Pd₂(OAc)₂}H]⁺.

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



En un Erlenmeyer de 100 mL se añaden 0,485 g del compuesto ciclotmetalado **1a** en acetona hasta su total disolución. A continuación se le añade lentamente una disolución acuosa saturada de NaCl en agua (aproximadamente 25 cm³). La suspensión resultante se agita durante 24 horas y el sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua y se seca a vacío.

2a; *Color*: amarillo pálido, *Rend.*: 80%.

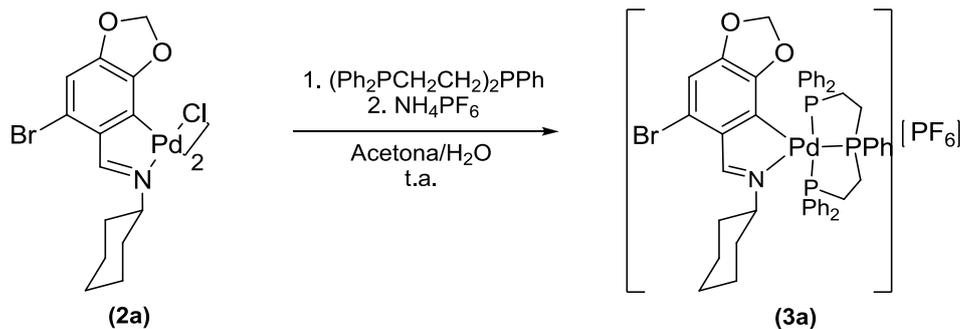
IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1597 cm⁻¹, Δ (respecto de 1a)= 27 cm⁻¹.

¹HRMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 7,98 [s, 1H, H_i]; 6,68 [s, 1H, H₃]; 5,91 [s, 2H, OCH₂O].

¹³C-¹H}RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ =169,52 [s, C=N]; 150,72 [s, C₄]; 148,83 [s, C₅]; 139,58 [s, C₁]; 127,59 [s, C₆]; 113,54 [s, C₂]; 108,76 [s, C₃]; 100,81 [s, OCH₂O]; 66,65 [s, C₇]; 32,88 [s, C₈/C₁₂]; 29,68 [s, C₁₀]; 25,36 [s, C₉/C₁₁].

Masas- FAB: m/z = 866,6 [{(L-H)₂Pd₂(Cl)}H]⁺, 415,9 [(L-H)PdCl]⁺.

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C₆,N}(Ph₂PCH₂CH₂)₂PPh-P,P,P][PF₆] (3a)



En un matraz Erlenmeyer se prepara una suspensión del compuesto ciclotalado **2a**, en aproximadamente 10 cm³ de acetona. A continuación se añade bajo agitación magnética la **trifos** en relación molar compuesto ciclotalado:fosfina, 1:2. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos añadiendo a continuación un exceso de NH₄PF₆ y agitando de nuevo durante 1 hora. Seguidamente se añade agua lentamente hasta la aparición de un precipitado. Tras 24 horas de agitación se filtra, se lava con agua y se seca a vacío.

Compuesto	g	mmol
2a	0,100	0,111
(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂) ₂ PPh	0,118	0,222
NH ₄ PF ₆	0,108	0,665

3a; Color: amarillo pálido, Rend.: 84%.

IR: ν(C=N) 1612 cm⁻¹.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 8,54 [s, 1H, H_i]; 6,59 [s, 1H, H₃]; 4,53 [s, 2H, OCH₂O].

¹³C-¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 165.55 [d, C=N, ³*J*(PC=N) = 4.1]; 151.62 [s, C₄]; 146.80 [d, C₅, ³*J*(PC₅) = 6.9]; 140.35 [d, C₆, ²*J*(PC₆) = 108.5]; 135.00 [d, C₁, ³*J*(PC₁) = 2.7]; 119.14 [d, C₂, ⁴*J*(PC₂) = 10.2]; 109.23 [s, C₃]; 99.64 [s, OCH₂O]; 66.80 [s, C₇]; 32.92 [s, C₈/C₁₂]; 31.55, 25.69 [m, P(CH₂)₂P]; 25.39 [s, C₁₀]; 25.10 [s, C₉/C₁₁].

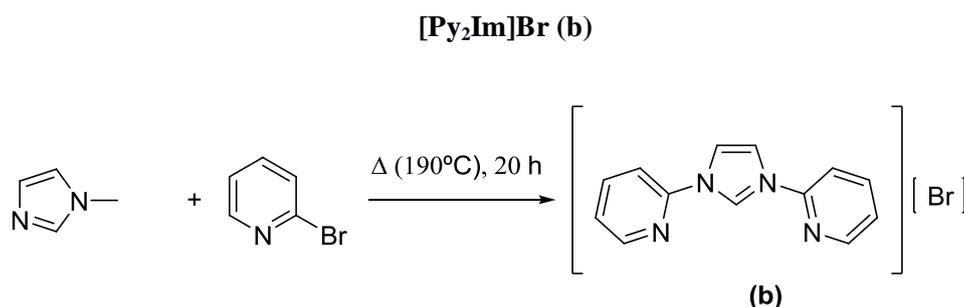
P-fenilos: 131.86 [ta, C_it, ¹*J*(PC_i) = 253.4]; 132.40 [ta, C_ot, ²*J*(PC_ot) = 102.6]; 131.73 [d, C_p, ⁴*J*(PC_p) = 2.7]; 131.71 [d, C_p, ⁴*J*(PC_p) = 117.3]; 131.33 [ta, C_oc, ²*J*(PC_oc) = 11.0]; 129.55 [ta, C_ic, ¹*J*(PC_ic) = 35.3]; 128.79 [ta, C_mc, ³*J*(PC_mc) = 10.1]; 128.46 [ta, C_mt, ³*J*(PC_mt) = 83.4].

³¹P-¹H RMN (121,5 MHz, CD₂Cl₂, δ ppm, *J* Hz): δ = 83,71 [t, 1P, P_{central}, ³*J*(PP) = 24]; 41,92 [d, 2P, P_{terminal}, ³*J*(PP) = 24].

Masas- FAB: m/z = 950,1 [(L-H)Pd(trifos)}H]⁺, 868,0 [(L-H-Br)Pd(trifos)]⁺.

Conductividad molar específica (10⁻³ M en acetonitrilo) Λ_m = 110 S·cm²·mol⁻¹ (electrolito 1:1).

En la preparación del derivado **4a** se emplea como reactivo de partida el compuesto **1b**, cuya síntesis se llevó a cabo por el grupo de investigación “Química Organometálica” en dos pasos que recogemos a continuación:



En un balón de 100 mL se añade metilimidazol y 2-bromopiridina y la mezcla resultante se calienta a 190 °C durante 20 horas dando lugar a un residuo negro viscoso. Finalizada la reacción se disuelve dicho residuo en 20 mL MeOH y por adición de acetona (10 mL) se precipita un sólido que se separa por filtración a succión y se seca a vacío.

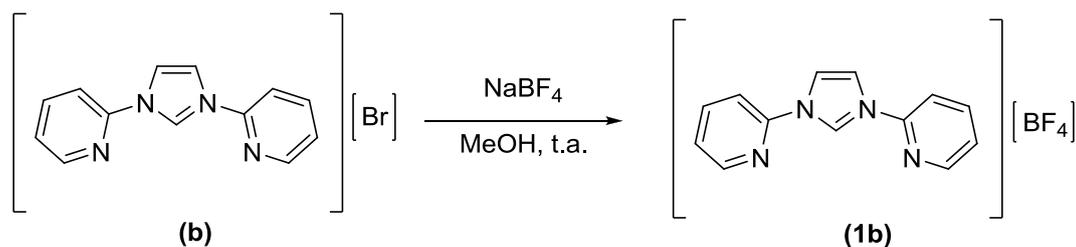
Compuesto	g	mmol
Metilimidazol	1,035	12,60
2-Bromopiridina	3,98	25,21

b; Color: marrón, Rend.: 40%.

¹H_{HRMN} (500 MHz, dms_o-d₆, δ ppm, J Hz): δ = 10.86 [t, 1H, H₂, ⁴J (H₂H₄) = ⁴J(H₂H₅) = 1.6]; 8.76 [d, 2H, H₄/H₅, ⁴J (H₂H₄) = ⁴J(H₂H₅) = 1.6]; 8.72 [d, 2H, H₈/H₁₄, ³J(H₈H₉) = ³J(H₁₄H₁₅) = 4.8]; 8.31 [m, 4H, H₁₀/H₁₁/H₁₆/H₁₇]; 7.72 [m, 2H, H₉/H₁₅].

¹³C-¹H_{HRMN} (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 149.75 [C₈/C₁₄]; 146.68 [C₆/C₁₂]; 141.11 [C₁₀/C₁₆]; 134.23 [C₂]; 126.13, 120.62, 115.49 [C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₇].

Masas-FAB: m/z = 223 [M]⁺.

[Py₂Im]BF₄ (1b)

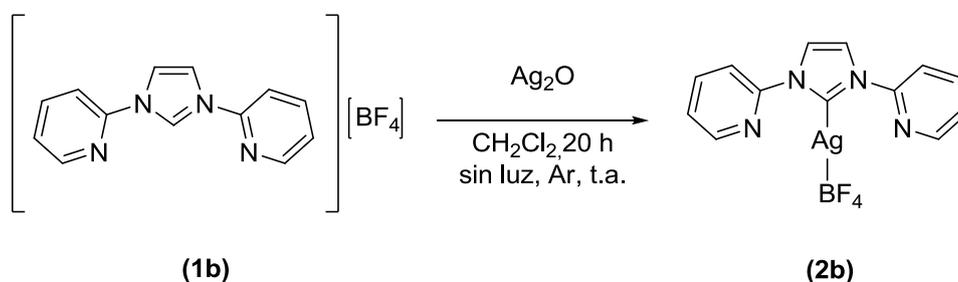
En un matraz Erlenmeyer se prepara una suspensión del producto **b** (0.95 g, 3.13 mmol) en MeOH y se le añade una disolución saturada de NaBF₄, consiguiéndose la total disolución del producto. A continuación se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido obtenido se filtra a succión y se seca a vacío.

1b; Color: blanco, Rend.: 70%.

¹H_{HRMN} (500 MHz, dms_o-d₆, δ ppm, *J* Hz): δ = 10.80 [t, 1H, H₂, ⁴*J* (H₂H₄) = ⁴*J*(H₂H₅) = 1.6]; 8.74 [d, 2H, H₄/H₅, ⁴*J* (H₂H₄) = ⁴*J*(H₂H₅) = 1.6]; 8.72 [d, 2H, H₈/H₁₄, ³*J*(H₈H₉) = ³*J*(H₁₄H₁₅) = 4.8]; 8.27 [m, 4H, H₁₀/H₁₁/H₁₆/H₁₇]; 7.72 [m, 2H, H₉/H₁₅].

¹³C-¹H_{HRMN} (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): δ = 149.77 [C₈/C₁₄]; 146.68 [C₆/C₁₂]; 141.11 [C₁₀/C₁₆]; 134.23 [C₂]; 126.14, 120.64, 115.39 [C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₇].

Masas-FAB: *m/z* = 223 [M]⁺.

[Py₂Im]AgBF₄ (2b)

En tubo Schlenk de 50 mL se prepara una suspensión del compuesto **1b** y Ag₂O en 20 cm³ de CH₂Cl₂. A continuación se agita a temperatura ambiente en ausencia de luz y bajo atmósfera de argón durante 20 h. El sólido que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración a vacío. A continuación se tritura con Et₂O, se filtra de nuevo y se seca a vacío.

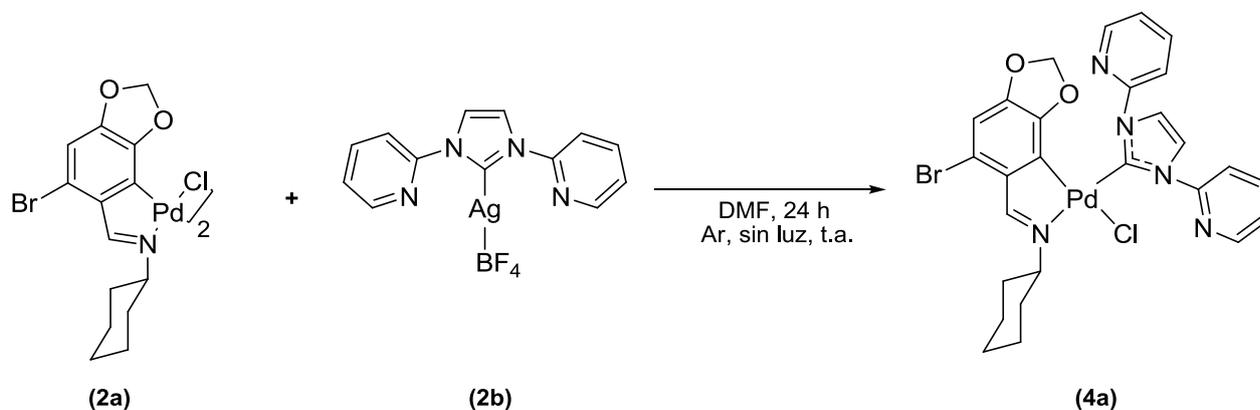
Compuesto	g	mmol
1b	0,100	1,29
Ag ₂ O	0,149	0,64

2b; Color: blanco; Rend.: 93%.

¹HMRN (500 MHz, dms_o-d₆, δ ppm, J Hz): δ = 8.38 [s, 2H, H₄/H₅]; 8.30 [d, 2H, H₈/H₁₄, ³J(H₈H₉) = ³J(H₁₄H₁₅) = 4.8]; 8.10 [d, 2H, H₁₁/H₁₇, ³J(H₁₀H₁₁) = ³J(H₁₆H₁₇) = 8.1]; 7.97 [td, 2H, H₁₀/H₁₆, ³J(H₉H₁₀) = ³J(H₁₀H₁₁) = ³J(H₁₅H₁₆) = ³J(H₁₆H₁₇) = 8.1, ⁴J(H₈H₁₀) = ⁴J(H₁₄H₁₆) = 1.8]; 7.50 [m, 2H, H₉/H₁₅].

¹³C-¹H}MRN (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, J Hz): δ = 180.92 [C₂]; 150.70 [C₆/C₁₂], 148.14 [C₈/C₁₄]; 140.35 [C₁₀/C₁₆]; 124.92, 122.05, 116.34 [C₄/C₅/C₉/C₁₁/C₁₅/C₁₇].

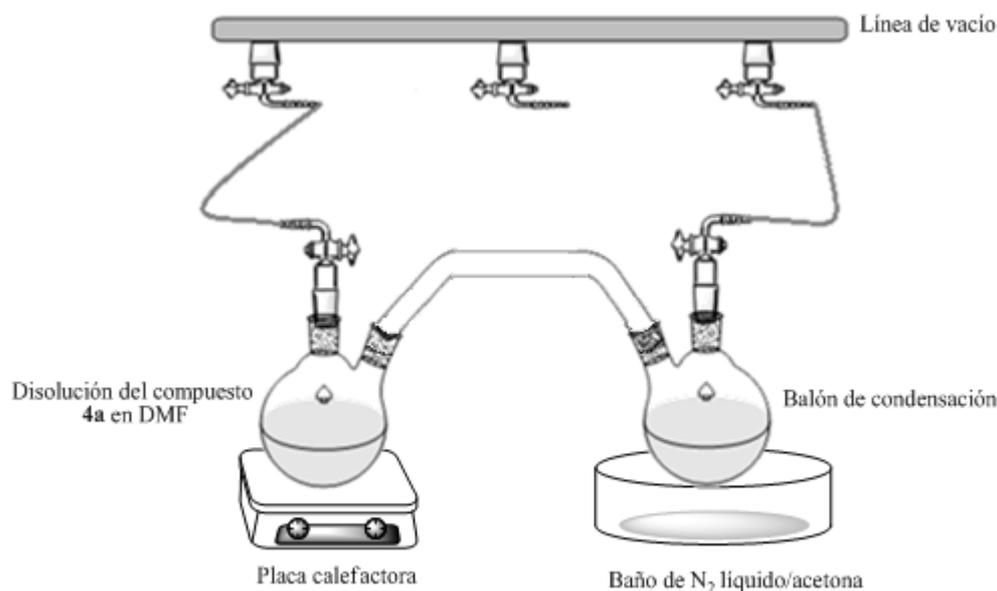
[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)-C₆, N}(Py₂Im)Cl] (4a)



En un tubo Schlenkde 100 mL, purgado previamente con Ar, se añade la cantidad adecuada de los derivados **2a** y **2b** (en relación molar 1:2) y 8 cm³ de DMF anhidro. La mezcla de reacción se agita 24 horas a temperatura ambiente, bajo atmósfera de Ar y en ausencia de luz. A continuación se filtra la disolución a través de una cánula para eliminar los restos de AgCl o AgBF₄ que han precipitado trasvasándola un balón Schlenk. Seguidamente se elimina el disolvente en la línea de vacío* y el sólido obtenido se lava con éter anhidro (2x5 cm³).

El producto final, estable a la luz, se cromatografía sobre gel de sílice. Con una mezcla de CH₂Cl₂/MeOH en gradiente (0-10% de éste último) se eluyen dos fracciones que contienen el compuesto **4a**. Se recogen estas fracciones, se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto deseado.

*Para la eliminación del disolvente fue necesario el uso de un montaje específico que evitase la condensación del mismo en la línea de vacío. Entre el balón Schlenk que contiene la disolución del compuesto **4a** en DMF y la línea de vacío, se coloca otro balón de dos bocas inmerso dentro de un baño frío de N₂ líquido/acetona (-93°C) en donde condensará la DMF. La disolución del balón Schlenk se calienta con agitación a 60°C para favorecer la evaporación del disolvente.



Compuesto	g	mmol
2a	0,127	0,141
2b	0,118	0,282

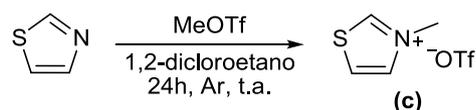
4a: Color: amarillo verdoso. Rend.: 70%.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1613hd cm^{-1} .

¹HMRN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): $\delta =$ 8,67 [d, 2H, H₈'/H₁₄', $^3J(\text{H}_8'\text{H}_9') = 4,5$]; 8,45 [sa, H, H₁₁'/H₁₇']; 8,31 [s, 2H, H₄'/H₅']; 8,22 [d, 1H, H_i, $^4J(\text{H}_i\text{H}_7) = 0,5$]; 8,12 [dt, 2H, H₁₀'/H₁₆', $^3J(\text{H}_9'\text{H}_{10}') = 7,6$, $^4J(\text{H}_8'\text{H}_{10}') = 1,8$]; 7,58 [dd, 2H, H₉'/H₁₅', $^3J(\text{H}_8'\text{H}_9') = 4,5$]; 6,76 [s, 1H, H₃]; 5,57 [s, 2H, OCH₂O]; 3,58 [sa, 1H, N-CH].

¹³C-¹HMRN (500 MHz, DMSO, δ ppm): $\delta =$ 170,06 [s, C=N]; 167,34 [s, C₂']; 151,27 [s, C₄]; 150,40 [d, C₆'/C₁₂']; 149,32 [s, C₈'/C₁₄']; 148,76 [s, C₅]; 140,13 [s, C₁₀'/C₁₆']; 139,12 [s, C₁]; 121,98 [s, C₅'/C₄']; 122,66 [s, C₉'/C₁₅']; 117,74 [s, C₁₁'/C₁₇']; 114,55 [s, C₂]; 109,10 [s, C₃]; 101,06 [s, OCH₂O]; 64,90 [s, C₇]; 31,89 [s, C₈/C₁₂]; 25,39 [s, C₁₀]; 25,34 [s, C₉/C₁₁].

Masas-FAB: $m/z = 638,02$ [{L-H-Cl}Pd(Py₂Im)]⁺.

[MeNC₃H₂S]OTf (c)

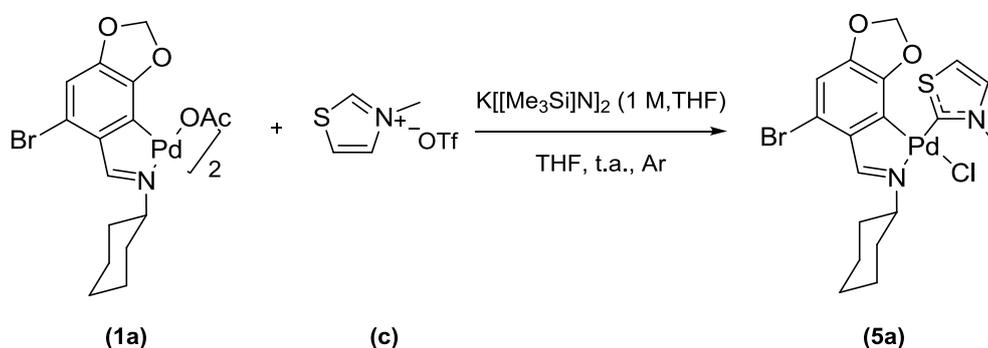
La obtención del tiazolmetilado se llevó a cabo añadiendo la cantidad adecuada de tiazol y de triflato de metilo en un tubo Schlenk de 50 mL con 6 cm³ de 1,2-dicloroetano como disolvente y en atmósfera de argón. Tras 24 horas de agitación a temperatura ambiente, aparece un precipitado blanco. Se elimina el disolvente en la línea de vacío y se lava con éter etílico (seco) para favorecer la evaporación del disolvente y arrastrar posibles interferentes.

Compuesto	g	mmol
tiazol	0,096	1,128
MeOTf	0,194	1,184

c: Color: blanco. Rend.75 %.

¹HMRN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ= 10,05 [s, 1H, H₂']; 8,41/8,27 [c/t, 1H/1H, H₄'/H₅']; 4,19 [s, 3H, Me].

¹³C-¹H}MRN(500 MHz, δ ppm): δ = 159,99 [s, C₂']; 138,58 [s, C₄']; 126,56 [s, C₅']; 41,90 [s, Me].

[Pd{2-Br-4,5-(OCH₂O)C₆HC(H)=N(C₆H₁₁)(MeNC₃H₂S)(Cl)}] (5a)

En un tubo Schlenk, previamente purgado y a vacío, se introduce el derivado **c**. A continuación se añaden 10 cm³ de THF anhidro, y la cantidad adecuada de base y el compuesto ciclotmetalado **2a**. La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción se elimina el disolvente en la línea de vacío y el residuo final se purifica en una columna empaquetada con gel de sílice. La elución con CH₂Cl₂/MeOH (0-10% de este último) conduce a la obtención de tres fracciones, que se recogen y se llevan a sequedad, obteniéndose el producto deseado.

Compuesto	g	mmol
1a	0,100	0,105
Tiazolmetilado	0,055	0,220
K[(Me ₃ Si)N] ₂	-	0,231

5a; Color: ocre. Rend.: 17%.

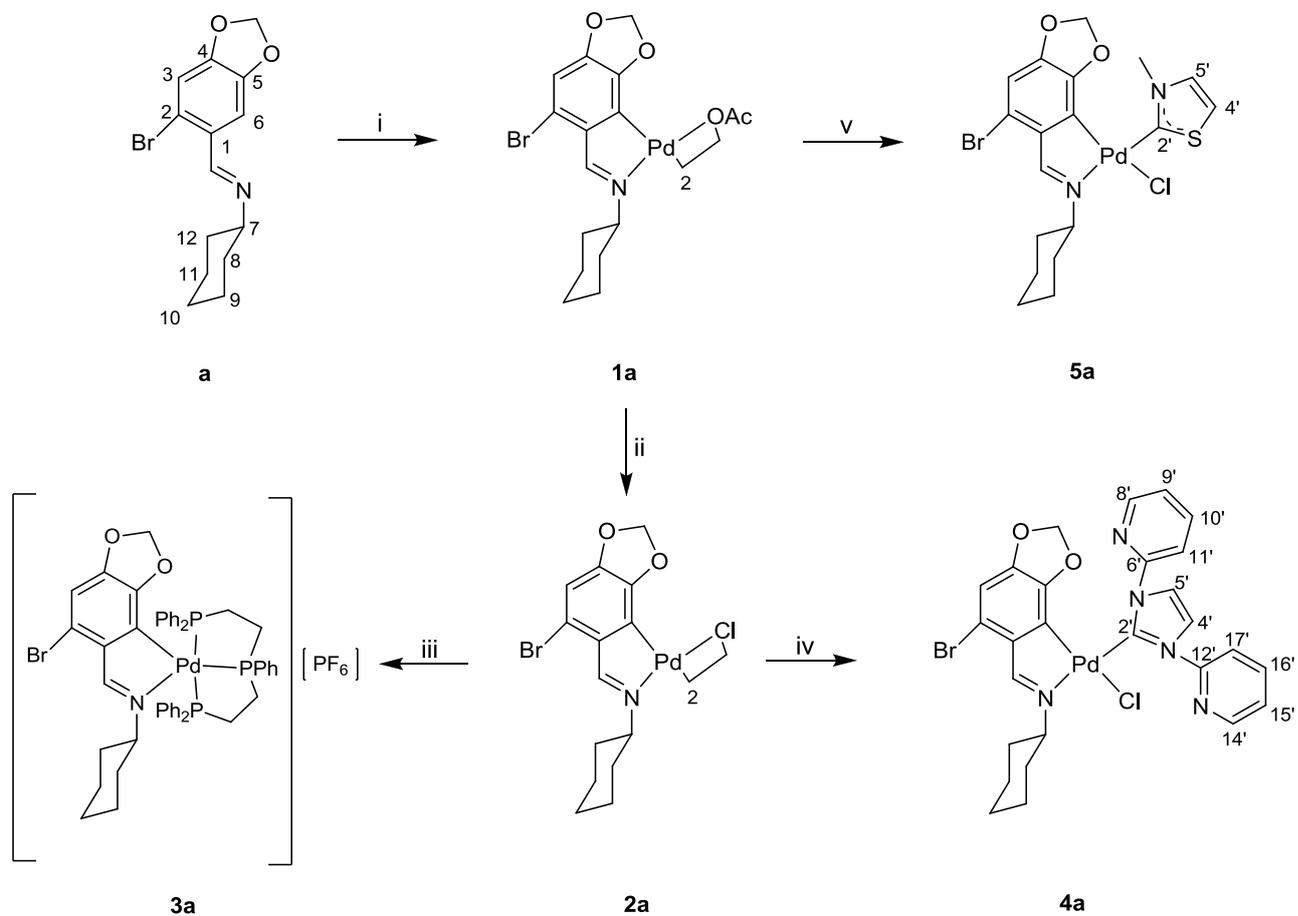
IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1606d cm^{-1} .

¹HRMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 8,35 [s, 1H, H_i]; 8,15/7,92 [d/d, 1H/1H, H₄'/H₅']; 6,87 [s, 1H, H₃]; 5,57 [dd, 2H, OCH₂O]; 4,14 [s, 3H, Me].

¹³C-¹H}RMN (500 MHz, DMSO, δ ppm): δ = 197,09 [s, C₂' , Δ (respecto del tiazolmetilado)= 37,10]; 171,47 [s, C=N]; 151,15/149,31 [s/s, C₄/C₅]; 139,85 [s, C₁]; 137,04 [s, C₄']; 132,01 [s, C₆]; 125,53 [s, C₅']; 114,73 [s, C₂]; 108,91 [s, C₃]; 100,72 [s, OCH₂O]; 64,15 [s, C₇]; 44,17 [s, Me].

Masas- FAB: m/z = 512,94 [{L-H-Cl}Pd(MeNC₃H₂S)]⁺.

ESQUEMA I. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOPALADADOS



i: Pd(OAc)₂ (1:1), tolueno, Ar, 60°C.

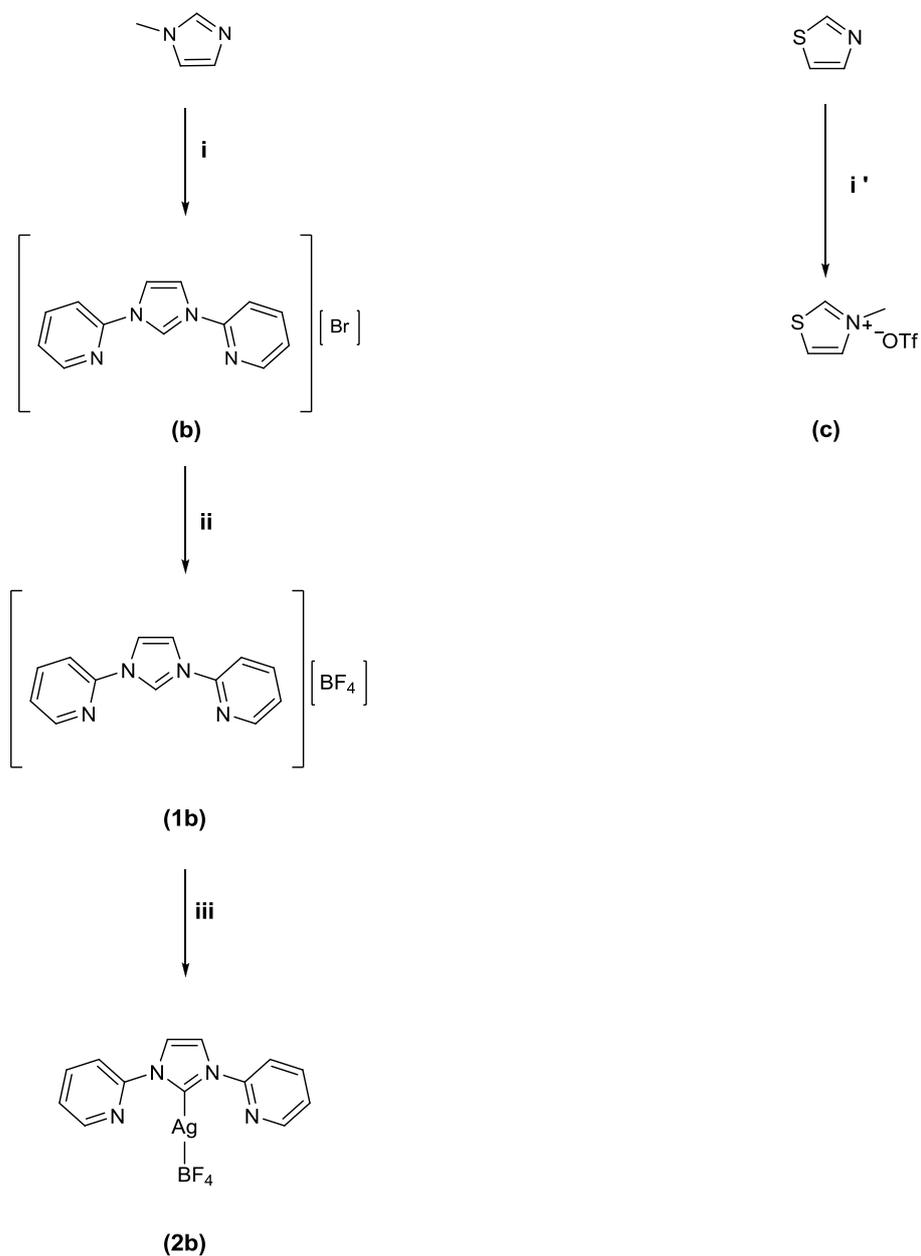
ii: NaCl, Me₂CO/H₂O, T^aamb.

iii: 1) (Ph₂PCH₂CH₂)₂PPh (1:2), T^aamb.; 2) NH₄PF₆ (1:6), T^aamb.

iv: **2b** (1:2), DMF, 24h, Ar, sin luz, T^aamb.

v: **c** (1:2), K[[Me₃Si]N]₂ (1 M, THF) THF, Ar, T^aamb.

ESQUEMA II. SÍNTESIS DE LOS PRECURSOR DE CARBENO 2b y c.



i: 2-Bromopiridina (1:2), 20 h, 190°C.

ii: NaBF₄, MeOH, 24 h, T^aamb.

iii: Ag₂O (2:1), CH₂Cl₂, Ar, sin luz, 20 h, T^aamb.

i': MeOTf, 1,2-dicloroetano, 24h, Ar, T^a.amb.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

Seguidamente se realizará una descripción pormenorizada de información que se puede llegar a extraer de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos estudiados en este trabajo.

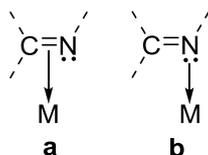
5.1.1. ESPECTROSCOPÍA IR.

La espectroscopía IR puede servirnos como herramienta útil a la hora de dilucidar la estructura de los compuestos, aportándonos datos referentes a la coordinación del grupo imino y de los coligandos acetato.

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

Esta es la banda más importante de cara al estudio de la coordinación del ligando imina **a**. El estudio de dicha banda permite corroborar si existe o no enlace entre el grupo dador imino y el metal. La banda para un grupo imina monoconjugado libre $\text{Ar-CH}=\text{N-R}$ aparece entre $1656\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$, 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.

El grupo imino puede interactuar con el metal de dos maneras distintas: coordinándose a través del par no enlazante del nitrógeno (**a**) o a través del doble enlace $\text{C}=\text{N}$ (**b**).



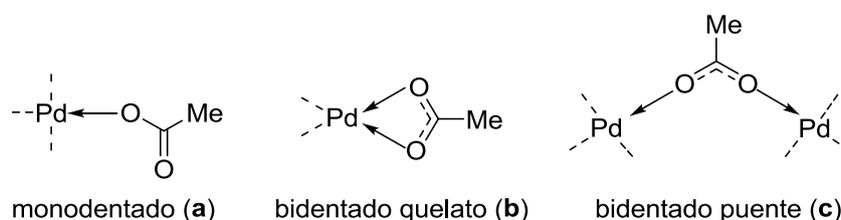
En la situación **a** el par π enlazante del grupo ($\text{C}=\text{N}$) pasa a estar compartido con el átomo de metal y esta dispersión de la densidad electrónica enlazante se traduce en un debilitamiento del enlace $\text{C}-\text{N}$, con lo que la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplazará hacia números de onda inferiores. Este efecto se ve incrementado, naturalmente, si existe retrodonación del metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ antienlazante.

En la situación **b** la coordinación al metal tiene lugar a través del par electrónico del nitrógeno, por lo que ocuparía un orbital molecular no enlazante, por lo que en principio no debiera influir apreciablemente en la constante de fuerza del enlace $\text{C}=\text{N}$. No obstante, se puede producir retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ lo que se manifestaría también como un desplazamiento hacia números de onda menores en la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$; aunque éste no debe resultar tan acusado como en el caso **a**.

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

5.1.1.2. Estudio de las bandas $\nu(\text{COO})$ del ligando acetato.

El ligando acetato puede coordinarse al metal de tres modos distintos, los cuales se pueden distinguir en espectroscopía IR analizando la diferencia de posición de las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ del compuesto con respecto al ligando acetato libre ^[41].



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

Enlace	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N}) (\text{cm}^{-1})$
libre	1560	1416	144
a	-	-	230-290
b	-	-	40-80
c	-	-	140-170

5.1.2. ESPECTROSCOPÍA DE RMN DE ^1H .

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

El estudio de los espectros de RMN de ^1H nos permitirá obtener la siguiente información:

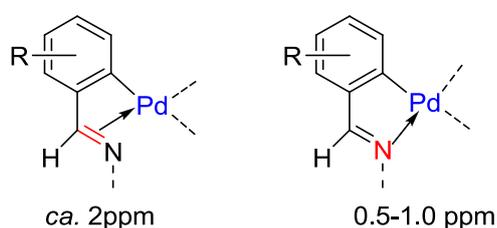
⁴¹ N. Nakamoto; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, 1997, Nueva York.

5.1.1.1. Formación del ligando base de Schiff **a**.

El ligando base de Schiff **a** se obtienen por condensación de un aldehído con una amina. La formación del grupo imina puede ser corroborado analizando el espectro de RMN de ^1H , ya que desaparecerá una señal a campo bajo *ca.* 10 ppm correspondiente al hidrógeno del aldehído y en su lugar, aparecerá una nueva señal entre 8 y 9 ppm asignada al protón imínico.

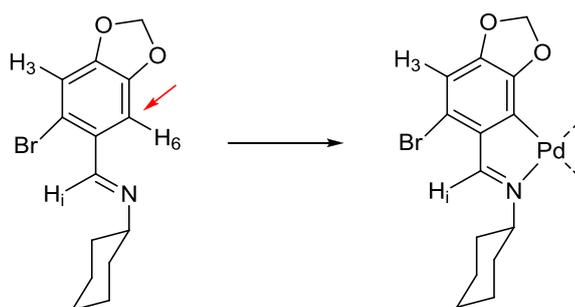
5.1.1.2. Ciclometalación del ligando.

Cuando se produce la unión del átomo del metal al grupo $\text{C}=\text{N}$, dicha señal se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición en el espectro del ligando libre y, de acuerdo con Ustynyuk *et al.* ^[42], 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 2 ppm, o a través del átomo de nitrógeno, lo que se manifiesta en desplazamientos más moderados, de 0.5 a 1.2 ppm:



Por otra parte, en cuanto a la metalación del ligando, la formación del enlace σ M-C a expensas del enlace C-H cambia la sustitución del anillo bencénico y, como consecuencia, el número y multiplicidad de las señales correspondientes a los protones aromáticos de dicho anillo. Por otra parte, dado que el Pd(II), d^8 , es una especie rica en electrones es de esperar que pueda retrodonar carga π al anillo metalado, lo que habrá de traducirse en un desplazamiento de la posición de dichas señales hacia campo más alto que en el caso del correspondiente ligando libre.

En nuestro caso particular la ortometalación del ligando **a** conduce a la pérdida del protón fenílico H_6 ^[43].



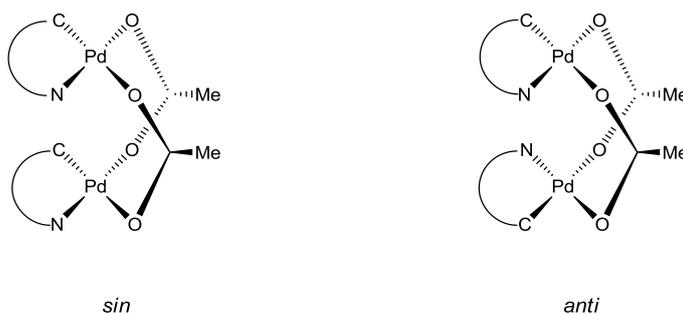
⁴²Y.A. Ustynyuk, V.A. Chertov y I.V. Barinov; *J. Organomet.Chem.*, 29 (1971) C53.

⁴³ A. van Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, 1971, 27, 3007.

5.1.1.3. Presencia de coligandos en la esfera de coordinación del Pd.

La aparición de las señales correspondientes a los distintos coligandos corroborará la coordinación de los mismos al centro metálico.

En lo que respecta a los compuestos ciclotmetalados dímeros con puentes acetato, se ha observado que presentan una estructura en “libro semiabierto”, con los ligandos en disposición cuasiparalela ^{[44], [45]} (puesta de manifiesto, entre otras razones, por el notable apantallamiento que sobre los protones de cada ligando ejercen las corrientes de anillo del otro), de manera que son posibles dos conformaciones, *sin* y *anti*, según se muestran en la figura y que pueden ser diferenciadas a través del análisis de sus espectros de protón:



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

En el caso de los compuestos derivados con ligandos fosfina se hace notable su coordinación al paladio por la aparición de numerosas señales en la zona aromática. Además, la presencia de los anillos fenílicos de la fosfina puede afectar a la posición de algunas señales de los protones del ligando, que se desplazarán hacia campo alto como consecuencia del apantallamiento originado por las corrientes de anillo de dichos anillos fenílicos.

La coordinación de los ligando carbeno al paladio se puede confirmar por la aparición de nuevas señales en la zona aromática debidas al anillo de imidazol o tiazol (y sus respectivos sustituyentes), así como la desaparición de la señal del protón H₂' con respecto al precursor carbénico.

⁴⁴ J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso y M. Gayoso, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 16(4) (1986) 499.

⁴⁵ R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J.M. Vila, A. Suárez, J.M. Ortigueira, M.T. Pereira y J.J. Fernández; *Appl. Organomet.Chem.*, 14 (2000) 634.

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

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

La ciclometalación del ligando hace variar la densidad electrónica del mismo, de modo que las señales de su espectro ven modificadas sus posiciones. En particular se observa un desplazamiento a campo bajo del carbono C_6 , este carbono pierde densidad electrónica y por lo tanto se desapantalla. Este desplazamiento a campo bajo también puede ser observado, en menor medida, en los carbonos adyacentes y también en el carbono imínico. Por otra parte, el espectro DEPT nos permite confirmar la metalación en el C_6 , ya que dicha señal desaparece debido a que el carbono pasa de ser secundario (en el ligando libre) a cuaternario en el compuesto ciclometalado.

Por otro lado, en los derivados carbénicos, se observa de manera sistemática el desplazamiento de la señal del carbono carbénico hacia campo bajo con respecto a su posición en el espectro del precursor de partida, por lo que constituye un buen indicativo de la coordinación del carbeno al metal. Además su coordinación al paladio supone que este carbono pase a ser cuaternario, y por lo tanto su señal desaparece en el espectro DEPT.

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

El estudio del espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **3a** permite comprobar si la trifos se ha coordinado al paladio mediante la evaluación del desplazamiento a campo bajo de las señales de resonancia respecto al ligando libre. Si la trifos se coordina al centro metálico como ligando tridentado quelato se espera la aparición de dos señales: una señal doblete para los dos átomos de fósforo terminales, ya que son equivalentes, y otra señal triplete para el átomo de fósforo central, esta última desplazada a campo más bajo con respecto a la primera.

5.1.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS (FAB).

A pesar de que esta técnica es de uso extendido en Química Inorgánica, no se conocen muchos trabajos en los que se aplique a compuestos ciclometalados. A pesar de ello puede ser muy útil su uso ya que aporta información acerca de la composición y estructura de los complejos a analizar.

Los espectros de masas obtenidos en este trabajo han sido obtenidos mediante bombardeo por átomos rápidos seguido de detección de los iones positivos, técnica denominada **FAB**. La determinación estructural se lleva a cabo por la identificación de los iones moleculares $[\text{M}]^+$ y pseudomoleculares $[\text{MH}]^+$, además de

otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. La identificación de los picos registrados se lleva a cabo por comparación con los picos obtenidos por simulación a partir de fórmulas propuestas. Las señales de fragmentos que contienen al átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones que cubren aproximadamente un intervalo de m/z de 10 uma/e, debido a la presencia de numerosos isótopos de este elemento.

5.1.6. CONDUCTIVIDAD.

Realizar medidas de conductividad a un compuesto puede servir para verificar si este se comporta como electrolito, o no, lo que en nuestro caso nos viene a indicar si un determinado anión se encuentra formando parte de la esfera de coordinación del metal o como contraión, neutralizando la carga del catión complejo.

La conductividad de una disolución está determinada por el número de iones que hay en disolución, su carga y la movilidad de los mismos. Dado que este último factor es el menos influyente, se puede estimar la carga de los iones si se realizan las medidas de conductividad a una disolución de complejo de concentración conocida, por comparación con valores tabulados para diversos electrolitos en un disolvente adecuado. Para ello se utilizó una disolución de complejo 10^{-3} M en acetonitrilo, empleando un conductivímetro provisto de un sistema de compensación de temperatura. Para este tipo de disoluciones, los intervalos de conductividad para distintos electrolitos se reflejan en la siguiente tabla:

Electrolito	Δm ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)
1:1	120-160
1:2	220-300
1:3	340-425

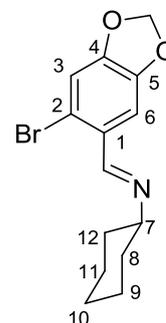
5.2. ESTUDIO DEL LIGANDO A Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS.

5.2.1. LIGANDO a.

El ligando **a** es obtenido por condensación de las cantidades adecuadas de ciclohexilamina y 2-bromopiperonal.

En el espectro IR se observa una banda *ca.* de 1624 cm^{-1} que se corresponde con la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$.

El espectro RMN de ^1H muestra una señal singlete a 8,55 ppm correspondiente al protón imínico, desplazada a campo bajo por causa del desapantallamiento anisotrópico del enlace $-\text{C}=\text{N}-$. En la región aromática se observan dos señales singlete a 7,52 y 6,98 ppm para los protones H_6 y H_3 , respectivamente.

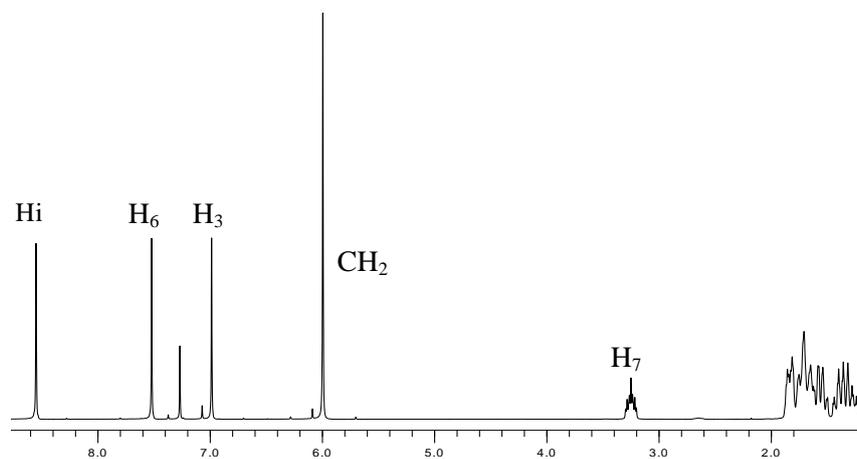


(a)

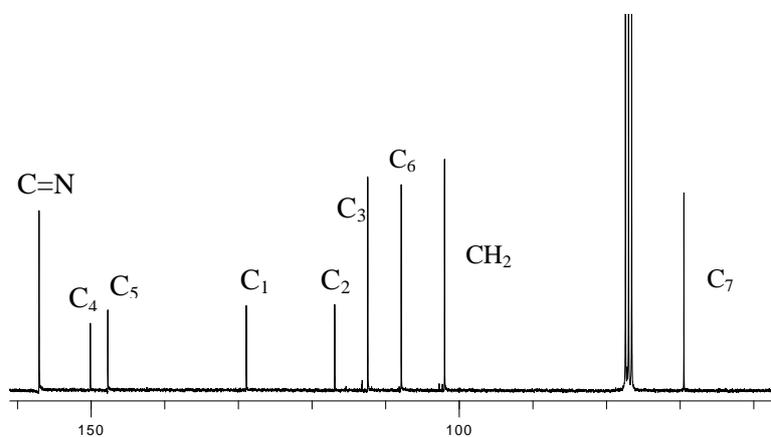
Los protones del grupo metilendioxo aparecen como una señal singlete a 5,99 ppm. En cuanto a las señales de los protones del grupo ciclohexilo aparecen, como un conjunto de señales solapadas a campo alto, entre 1 y 2 ppm ya que no experimentan el desapantallamiento comentado antes. Sin embargo, dicho efecto sí que se hace notar en la señal del protón H_7 , que aparece como un multiplete *ca.* 3,20 ppm.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ muestra una señal singlete a 157 ppm que se asigna al carbono imínico. Las señales correspondientes a los carbonos fenílicos aparecen entre 100 y 170 ppm, y los espectros DEPT permiten diferenciar inequívocamente los carbonos cuaternarios de los terciarios. Se consigue identificar las siguientes señales del anillo aromático: C_4 a 150.09 ppm; C_5 a 147.73 ppm; C_1 a 128.91 ppm; C_2 a 116.91 ppm; C_3 a 112.42 ppm; C_6 a 107.84 ppm.

El carbono del grupo metilendioxo aparece a 101.99 ppm. Las señales de los carbonos del grupo ciclohexilo aparecen a campo alto con los siguientes desplazamientos químicos: 69,5 (C_7), 34,4 (C_8 y C_{12} , equivalentes), 25,5 (C_{10}) y 24,7 (C_9 y C_{11} , también equivalentes). La posición de las señales de estos carbonos es prácticamente la misma en todos los compuestos y por lo tanto no se discutirá específicamente en cada caso.



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

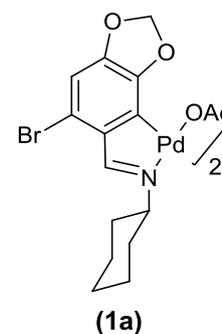


Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del ligando **a**.

5.2.2. COMPLEJO DÍMERO CON LIGANDO ACETATO PUENTE 1a.

La reacción del ligando **a** con acetato de paladio (II) en tolueno anhidro genera el complejo ciclometalado dímérico con ligandos acetato puente **1a**.

El espectro de masas FAB muestra un “cluster” de picos a m/z 949,6 correspondiente a la especie dinuclear $[(L-H)_2Pd_2(OAc)_2]H^+$. También se distinguen dos picos a m/z 890,6 y 417,8 correspondientes a las especies $\{(L-H)_2Pd_2(OAc)\}H^+$ y a $\{(L-H)Pd\}H^+$ respectivamente.



El espectro de IR muestra la banda $\nu(C=N)$ desplazada hacia números de onda más bajos (*ca.* de 20 cm^{-1}) con respecto al ligando libre, lo que indica la coordinación $-C=N:\rightarrow Pd$. La diferencia de posición de las bandas $\nu_{as}(COO)$ y $\nu_s(COO)$, *ca.* 156 cm^{-1} , indica que los ligandos acetato están actuando como puentes.

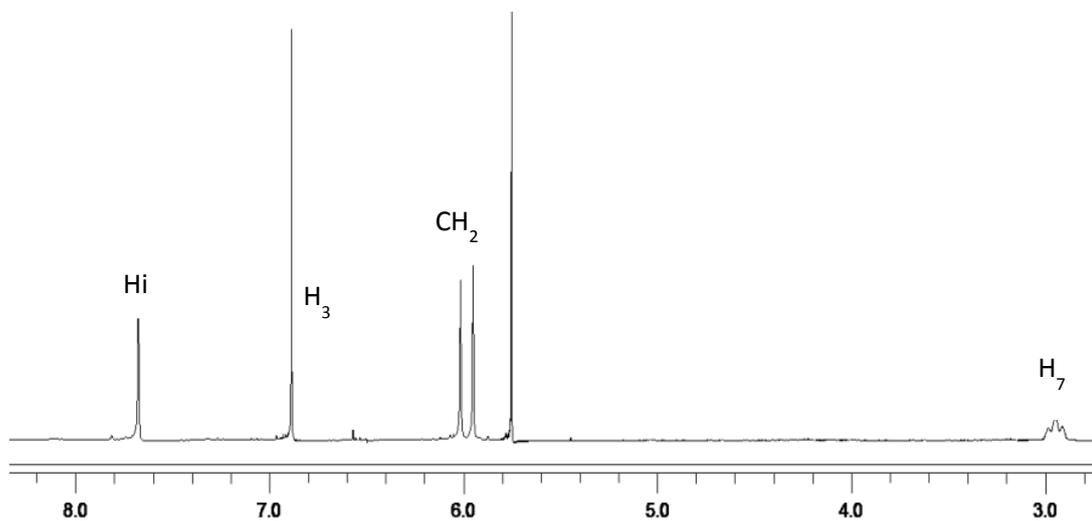
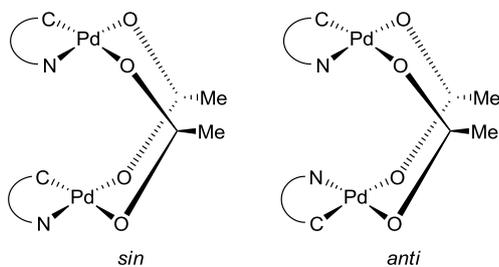
El espectro de RMN de 1H permite corroborar la unión del Pd al ligando a través del par electrónico solitario del nitrógeno imínico, ya que la señal de dicho protón se ha desplazado *ca.* 1 ppm hacia campo alto con respecto al ligando libre.

Los protones del anillo fenílico del ligando no experimentan grandes cambios con respecto al ligando libre, pero el más significativo es la desaparición de la señal del protón H_6 , hecho que confirma la *orto*-paladiación.

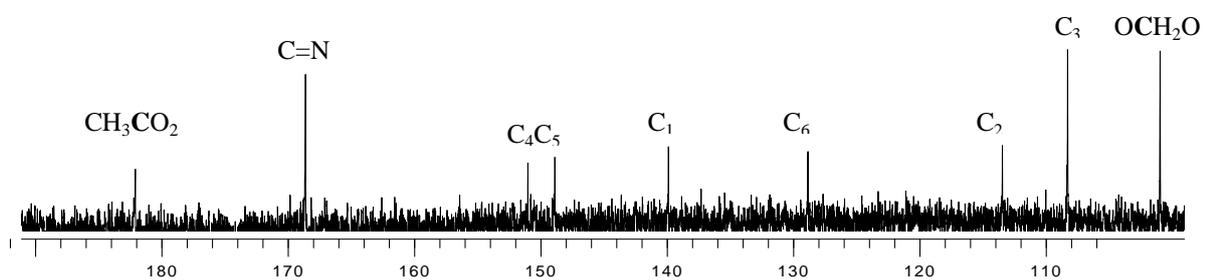
Los datos de $^{13}C\{-^1H\}$ RMN corroboran la formación del anillo ciclometalado. Las señales correspondientes al carbono imínico (168,63 ppm), C_1 (139,90 ppm) y C_6 (128,86 ppm) aparecen desplazadas hacia campo bajo (10, 10 y más de 20 ppm, respectivamente) en relación a su posición en el espectro del ligando libre. La desaparición de la señal correspondiente a C_6 en el espectro DEPT, confirma que este carbono ha pasado a ser cuaternario como resultado de la metalación.

En el espectro de RMN de 1H , las señales de los metilos del acetato se aprecian como un singlete a 2 ppm, de lo que se puede deducir que la estructura del dímérico tiene una conformación *anti*, donde esos hidrógenos metílicos tienen todos el mismo entorno químico. A la misma conclusión se puede llegar, al ver el espectro de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$, que muestra solamente dos señales una a campo bajo a 180 ppm y otra a campo alto a 23 ppm para los carbonos carbonílicos y metílicos de los ligandos acetato, respectivamente.

Como ya se comentó (véase apartado 5.1.1.3.), los compuestos ciclometalados díméricos con ligandos acetato puente presentan una estructura de tipo libro semiabierto, en la cual los ligandos se encuentran enfrentados. En esta situación, los dos protones de cada grupo metileno tienen distintos entornos químicos, ya que unos están orientados hacia la cara interna del compuesto y otros hacia la cara externa. Debido a esto, en el espectro de 1HRMN se distinguen dos singletes a 5.94 ppm y 5.89 ppm para los mismos.



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



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

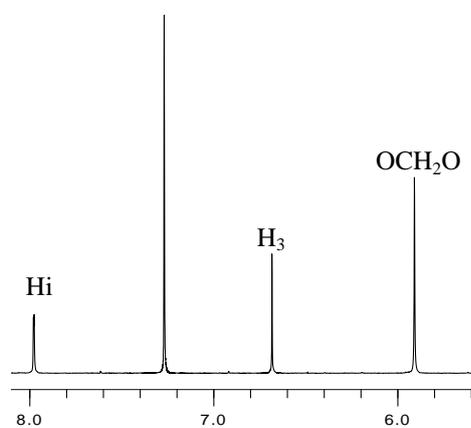
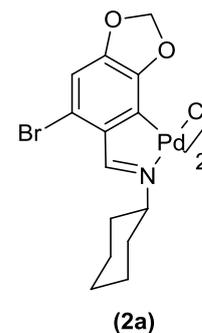
5.2.3. COMPLEJO DÍMERO CON LIGANDO CLORO PUENTE 2a.

La reacción de metátesis del compuesto **1a** con cloruro sódico en acetona/agua a temperatura ambiente, conduce al intercambio de sus ligandos acetato por ligandos cloruro, obteniéndose el compuesto **2a** para el que proponemos de nuevo una estructura dimérica.

En el espectro de masas FAB se pueden identificar dos señales correspondientes a los fragmentos originados por la pérdida de un cloro, a m/z 866,6 [$\{L-H\}_2Pd_2(Cl)\}H]^+$, y por la rotura de la estructura de dímero, a m/z 415,9 [$(L-H)PdCl]^+$.

Los espectros de IR y RMN de 1H son muy similares a los de su compuesto precursor, siendo la diferencia más significativa la desaparición de las señales correspondientes a los ligandos acetato y la simplificación de la señal de los protones del grupo metilendioxo, debido a que la estructura del nuevo dímero ahora es plana.

Para el espectro de $^{13}C\{-^1H\}$ RMN tampoco se observan cambios significativos con respecto al espectro del compuesto precursor.



Espectro de RMN de 1H del ligando **2a**

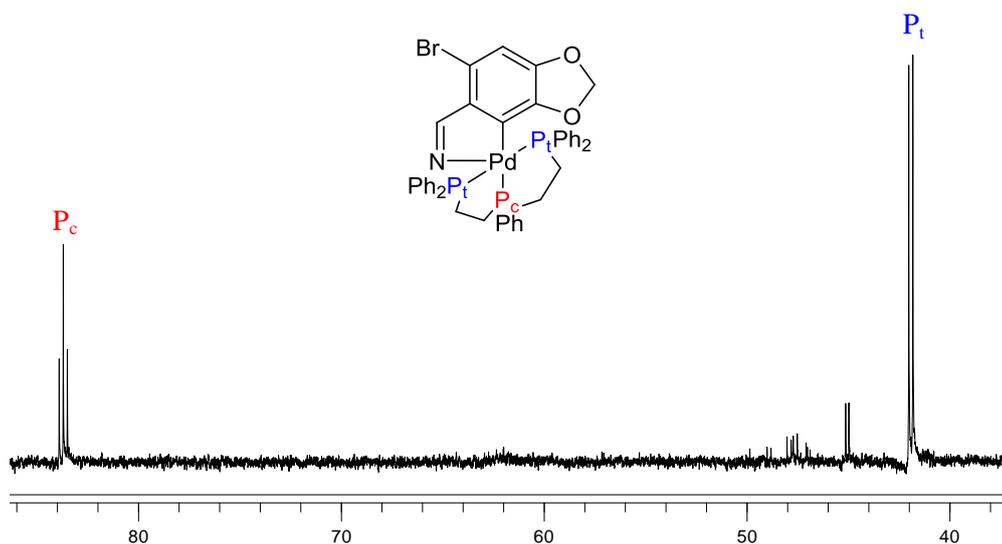
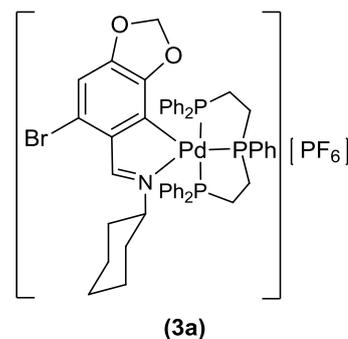
5.2.4. COMPLEJO MONONUCLEAR CON TRIFOS 3a.

La reacción del compuesto ciclometalado dímero **2a** con el ligando tridentado $\text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**trifos**) en relación molar 1:2 en $\text{Me}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ y en presencia de hexafluorofosfato amónico conduce al compuesto mononuclear **3a**.

La espectrometría de masas FAB muestra una señal correspondiente al fragmento protonado y sin contraión, $[(\text{L-H})\text{Pd}(\text{trifos})\text{H}]^+$, a m/z 950,1 y otro correspondiente al fragmento protonado que ha perdido el contraión y el bromo fenílico, $[(\text{L-H-Br})\text{Pd}(\text{trifos})]^+$, a m/z 868,0.

La medida de conductividad indica que dicho compuesto se trata de un electrolito 1:1.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestra un triplete a 83,71 ppm y un doblete a 41,92 ppm, que se corresponden con el fósforo central y los fósforos terminales, respectivamente, lo que nos indica que la fosfina está coordinada al paladio a través de los tres átomos de fósforo, siendo equivalentes las posiciones de coordinación de los dos fósforos terminales.

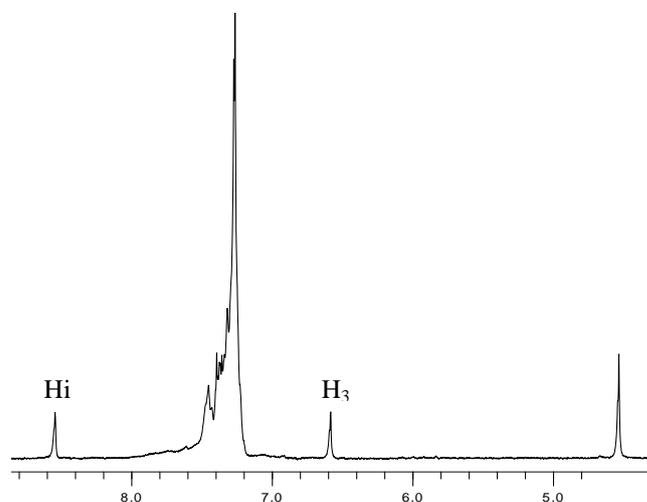


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del complejo **3a**

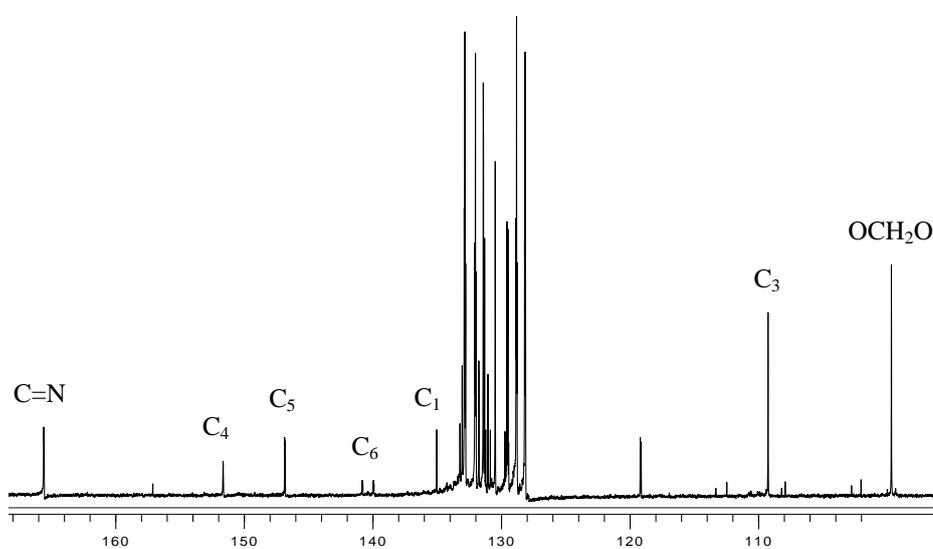
Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, cuyos resultados se encuentran resumidos en la parte experimental y que no vamos a detenernos a discutir pormenorizadamente, nos indican que el ligando continúa metalado en la posición C_6 . Por otra parte, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ nos muestra el acoplamiento entre el carbono del grupo imino y el núclido de ^{31}P del fósforo central [$^3J(\text{PC}=\text{N}) = 4.3 \text{ Hz}$], dato que junto con el hecho de que la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ en el espectro de IR aparece en torno a 1612 cm^{-1} , indica que también permanece la interacción Pd-N.

Cabe resaltar que la presencia del fósforo ha desdoblado la señal del carbono [$C_6^2J(PC_6) = 108.5$ Hz]. Otro efecto que corrobora la coordinación de la trifos es el desplazamiento que sufren los protones del grupo metilendioxo como consecuencia del apantallamiento de los anillos fenílicos de la fosfina (*ca.* de 1,4 ppm hacia campo alto)

Por consiguiente, nos encontramos ante un compuesto de paladio pentacoordinado.



Espectro de RMN de 1H del complejo **3a**

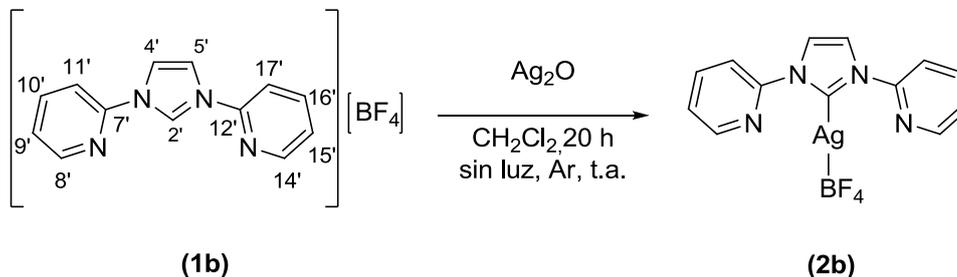


Espectro de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ del complejo **3a**

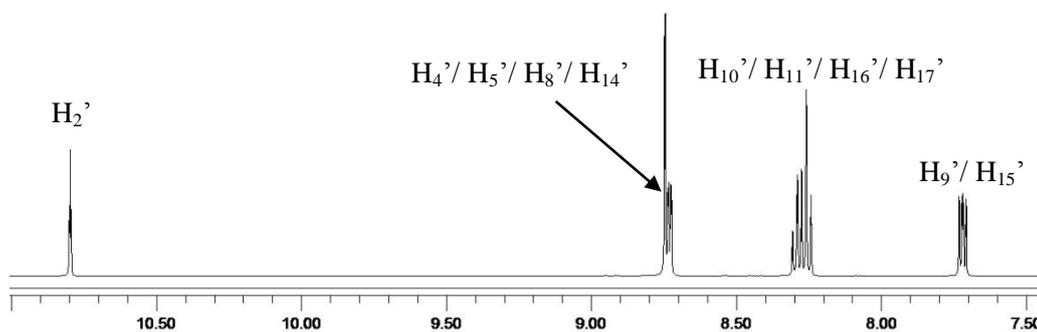
5.2.5. COMPLEJO MONONUCLEAR CON CARBENO Py₂Im 4a.

5.2.5.1. Carbeno de plata 2b.

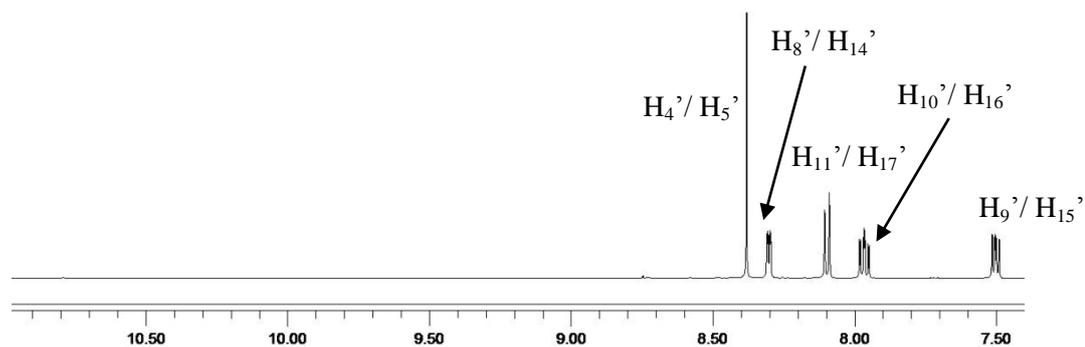
Para la síntesis del derivado **4a** se empleó el carbeno de plata **2b**, que fue obtenido por la metalación directa de la sal de imidazolio **1b** (preparada con anterioridad por el grupo) con Ag₂O.



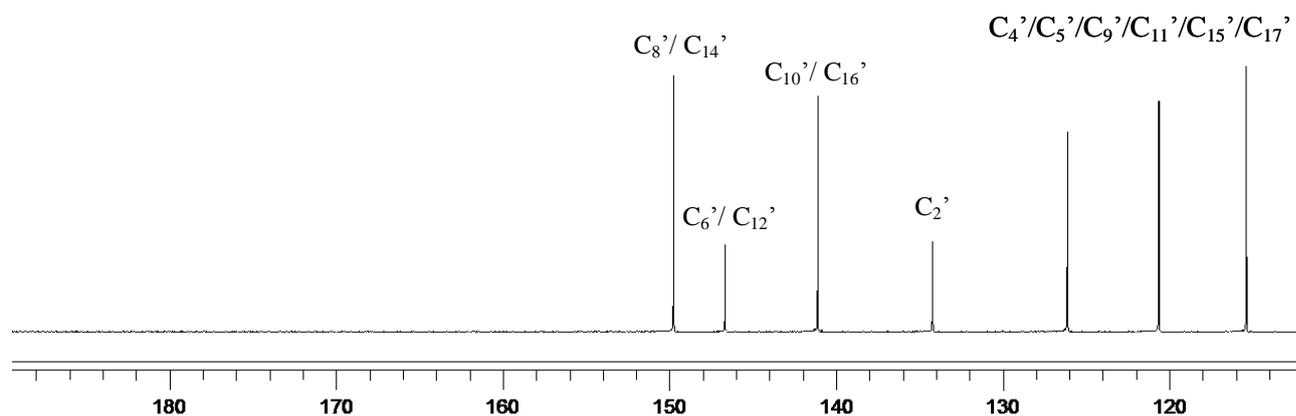
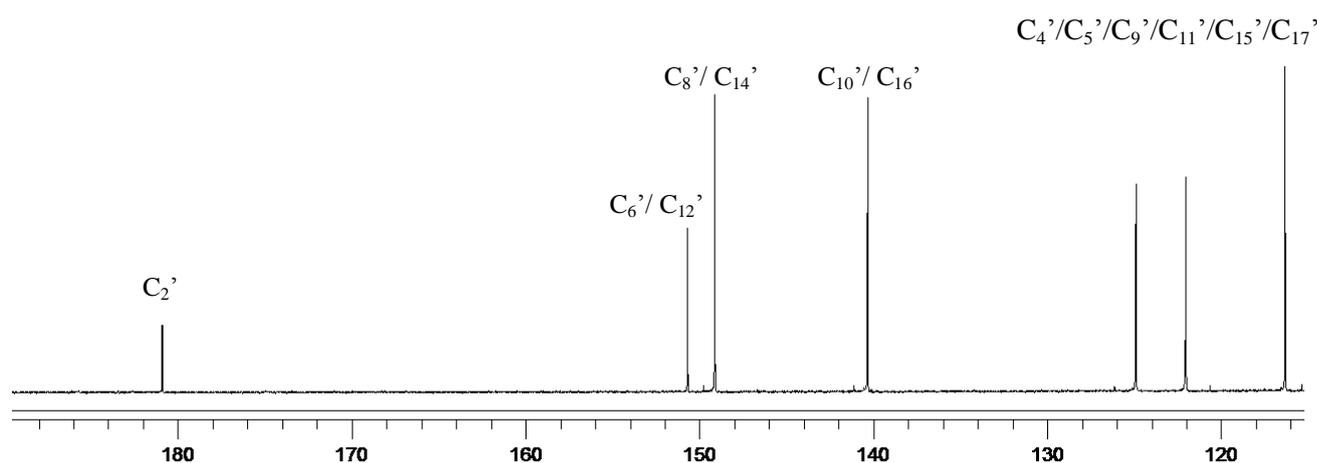
La formación del carbeno es confirmada por la desaparición de la señal correspondiente al protón H₂, en el espectro de RMN de ¹H, y por el desplazamiento del carbono C₂ hacia campo bajo *ca.* de 50 ppm, en el espectro de RMN de ¹³C.



Espectro de RMN de ¹H del complejo **1b**



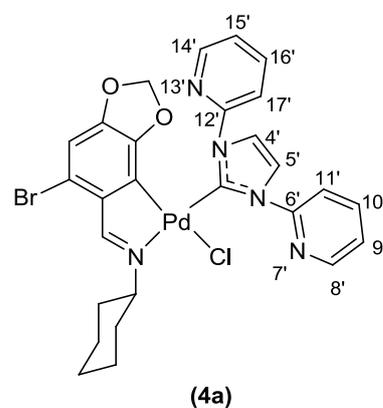
Espectro de RMN de ¹H del complejo **2b**

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo **1b**Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo **2b**

5.2.5.2. Complejo mononuclear con carbeno Py_2Im **4a**.

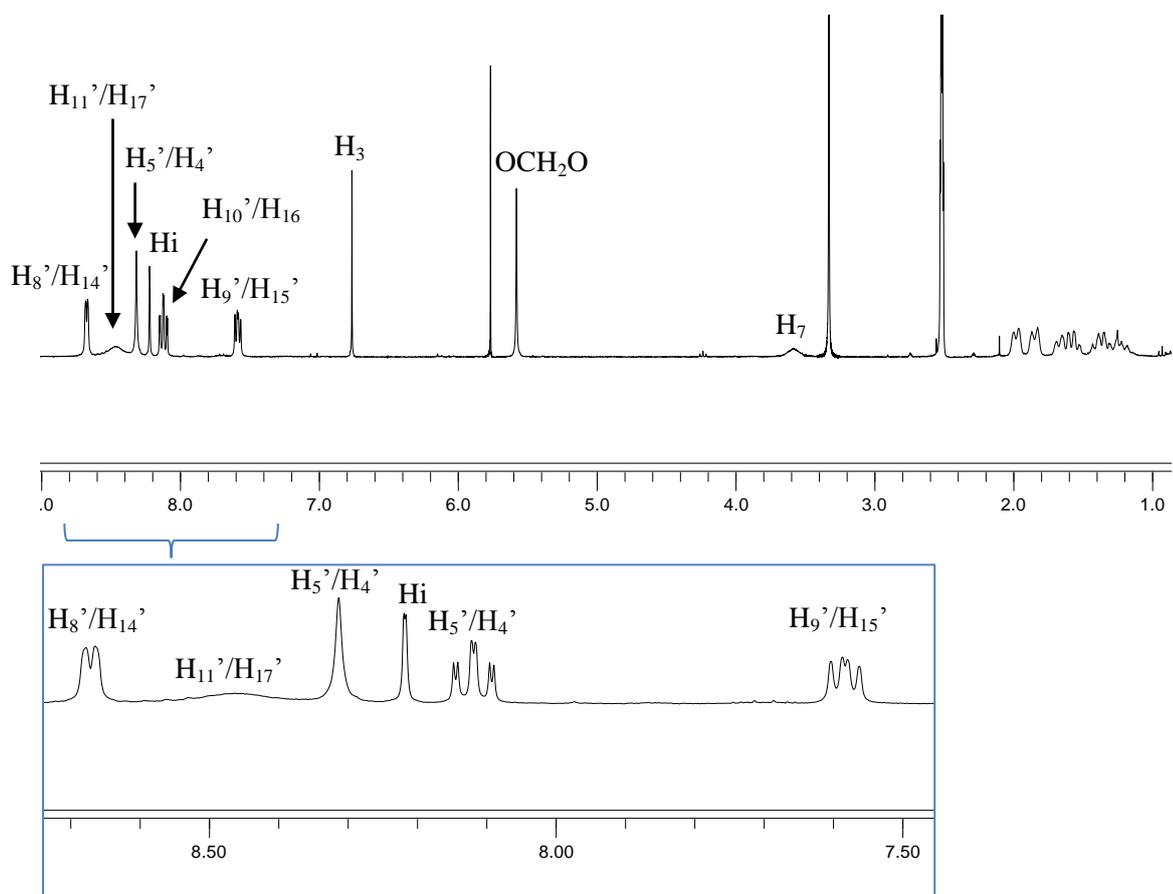
El compuesto ciclometalado **4a** se obtiene a través de la reacción de transmetalación del carbeno N-heterocíclico de plata **2b** con el ciclometalado **2a**.

El espectro de masas FAB muestra un pico de correspondiente al fragmento $[(\text{L-H})(\text{-Cl})\text{Pd}(\text{Py}_2\text{Im})]^+$ a m/z 638,02, cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para una estructura mononuclear.



La posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1613 cm^{-1} , muestra que se mantiene la coordinación del grupo imino al átomo de paladio.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ indican que se mantiene la ciclometalación del ligando, aunque se aprecian nuevas señales que corroboran la coordinación del carbeno al átomo de paladio. Así por ejemplo, se puede observar que en el espectro de RMN de ^1H las señales correspondientes a los protones H_4' y H_5' del grupo imidazol, que aparecen como un singlete a 8,31 ppm, mientras que la señal del protón del carbono carbénico desaparece, lo que demuestra que dicho carbono se encuentra coordinado al paladio. A este respecto, resulta más concluyente el desplazamiento en RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de la señal del carbono C_2' (167,34 ppm) que se ha desplazado 13,58 ppm, hacia campo alto, con respecto al precursor **2b**.

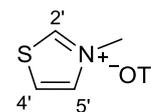


Espectro de RMN de ^1H del complejo **4a**

5.2.6. COMPLEJO MONONUCLEAR CON CARBENO $\text{MeNC}_3\text{H}_2\text{S}$ 5a.

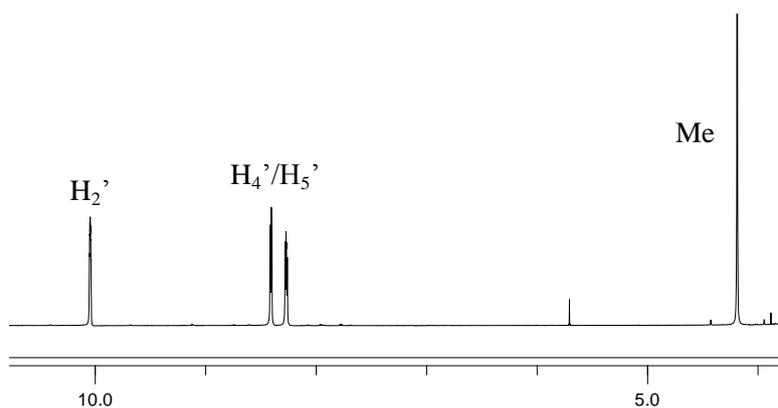
5.2.6.1. Precursor del carbeno $\text{MeNC}_3\text{H}_2\text{S}$: sal de tíoimidazolio **c**

La sal de tíoimidazolio **c** es preparada por reacción del tiazol con triflato de metilo.

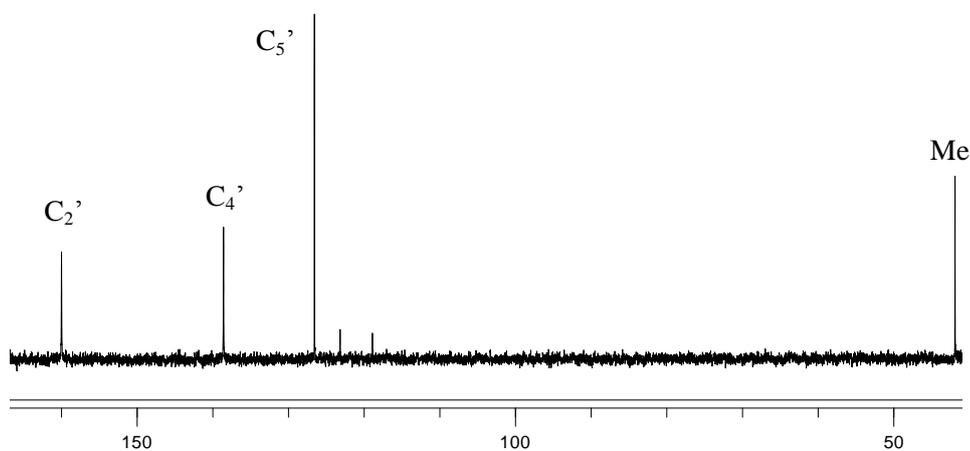


(c)

Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ permiten confirmar la metilación del tiazol por la aparición de un singlete correspondiente al metilo a 4,19 ppm y un singlete a 41,90 ppm, respectivamente.



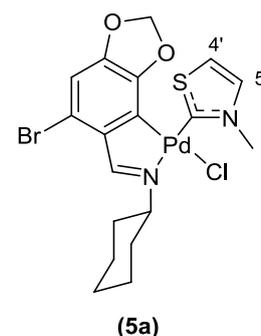
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **c**



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

5.2.6.2. Complejo mononuclear con carbenoMeNC₃H₂S **5a**.

El compuesto ciclometalado **5a** se obtiene por la desprotonación *in situ* de la sal de tíoimidazolio **c** con K[(Me₃Si)₂N] y posterior adición del ciclometalado **1a**; para él se ha propuesto la siguiente estructura mononuclear:



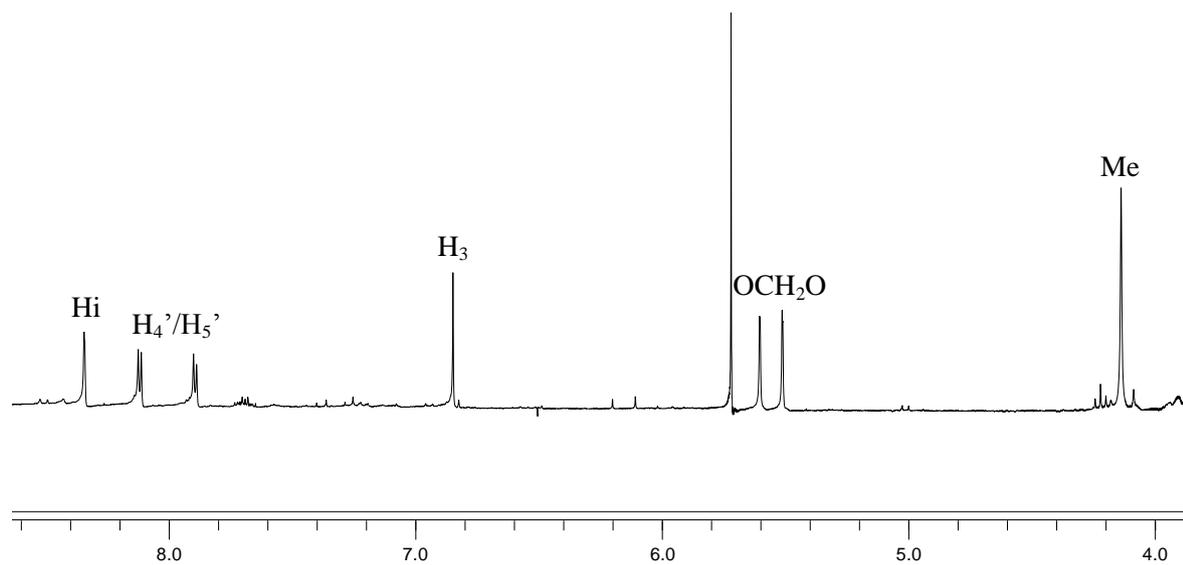
Cabe destacar que el espectro de IR del complejo no muestra las bandas características que corresponderían a ligandos acetato. Tampoco en los espectros de RMN aparecen las señales características que podrían ser asignadas a dicho ligando. Por ello es preciso asumir que en algún paso del proceso sintético se ha producido la sustitución de dicho ligando por un ligando cloro. Con toda probabilidad y dados los antecedentes, esta sustitución se ha producido en el proceso de purificación por cromatografía en columna empleando como disolvente diclorometano.

El espectro de masas FAB muestra un pico de correspondiente al fragmento [(L-H)(-Cl)Pd(MeNC₃H₂S)]⁺ con m/z 514,94, cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para una estructura mononuclear.

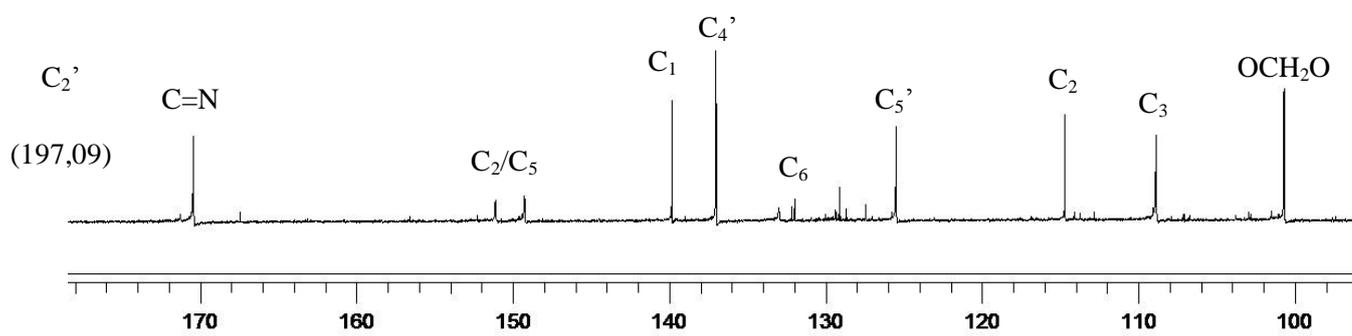
La posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1606 cm⁻¹, muestra que se mantiene la coordinación del grupo imino al átomo de paladio.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} nos indican que se mantiene la ciclometalación del ligando, si bien se aprecian nuevas señales que nos corroboran la coordinación del carbeno al átomo de paladio. Así por ejemplo, podemos observar que en el espectro de RMN de ¹H los protones H₄' y H₅' del grupo tiazol aparecen como dos dobletes a 8,15 y 7,92 ppm, mientras que la señal del protón del carbono carbénico desaparece, lo que demuestra que dicho carbono se encuentra coordinado al paladio. A este respecto, resulta más concluyente el desplazamiento en RMN de ¹³C-{¹H} la señal del carbono C₂', que se ha desplazado 37,10 ppm, hacia campo bajo, con respecto al tiazol metilado de partida **c**.

Cabe destacar que el desdoblamiento de la señal de los protones metilendioxo parece indicar que ambos protones tienen distinto entorno químico (el carbeno no es simétrico), lo que implica que la rotación del enlace Pd-Ccarbénico está limitada.



Espectro de RMN de ^1H del complejo **5a**



Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del complejo **5a**

6. CONCLUSIONES.

El ligando base de Schiff **a** reacciona con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ para dar lugar al compuesto ciclotmetalado dímero **1a** con ligandos acetato puentes donde el ligando actúa como bidentado [C,N] coordinándose al centro metálico a través del carbono C₆ y del nitrógeno imínico. Este dímero presenta una estructura de “libro semiabierto” en la que los ligandos acetato se encuentran enfrentados en una disposición paralela.

El derivado **1a** experimenta fácilmente la reacción de metátesis con NaCl intercambiando sus ligandos acetato por ligandos Cl que también actúan como ligando puente. En este caso la estructura del dímero ciclotmetalado resulta ser plana.

La adición de **trifos** da lugar al compuesto **3a** en el que esta fosfina actúa como ligando tridentado quelatante expulsando de la esfera de coordinación del metal a los ligandos cloro manteniéndose el enlace metal-carbono y metal-nitrógeno por lo que nos encontramos ante un complejo pentacoordinado de Pd (II).

La reacción del compuesto ciclotmetalado **1a** con el ligando carbénico derivado de tiazol **c** provoca la rotura del puente acetato en el dímero, dando lugar a un compuesto ciclotmetalado mononuclear en el que el carbeno entra a formar parte de la esfera de coordinación del metal y el ligando acetato ha sido sustituido por un ligando cloro procedente del disolvente empleado en la purificación que actúa como ligando terminal.

La reacción del compuesto **2a** con el derivado carbénico **2b** da lugar a un compuesto ciclotmetalado mononuclear en el que el carbeno pasa a formar parte de la esfera de coordinación del metal y el cloruro pasa a actuar como ligando terminal.

CONCLUSIONS.

Schiff base ligand **a** reacts with Pd(AcO)₂ to give the cyclometallated dimer compound **1a** with two acetate bridging ligands. Ligand **a** acts as [C, N] bidentate coordinating to the metal centre via the C6 carbon and the imine nitrogen. Dimer **1a** shows a "semi-open book" structure in which the cyclometallated ligands are arranged in an almost-parallel disposition.

Complex **1a** undergoes straightforwardly metathesis reaction with NaCl replacing the acetate by chloride ligands, which act also as bridging ligands, to give complex **2a** with a characteristic flat structure.

Reaction of **2a** with the tertiary triphosphine **trifos** gives complex **3a** in which trifos is acting as tridentate chelating ligand and the Schiff base **a** as [C,N] bidentate. Consequently the palladium atom shows a five-coordinated environment.

Reaction of the acetate-bridged dimer **1a** with the N-heterocyclic carbene derived from thiazole **c** yielded a cyclometallated mononuclear compound in which the carbene becomes part of the coordination sphere of the palladium atom. A terminal chlorine ligand, coming from the dichloromethane used in purification process, completes the coordination sphere of palladium.

The reaction of compound **2a** with the carbenic precursor **2b** gave a cyclometallated mononuclear complex in which the imidazol-2-ylidene ligand is coordinated through the carbenic carbon and a terminal chloride ligand completes the coordination sphere about the palladium atom.