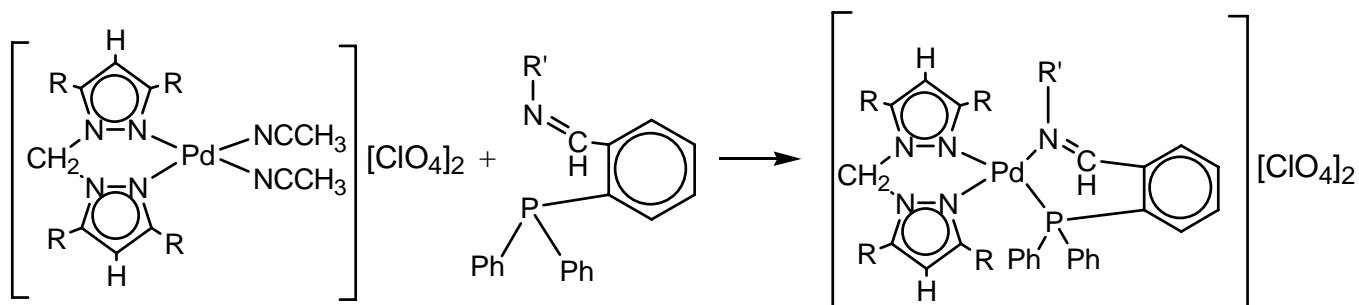


II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.1. Reactividad de los complejos $[\text{Pd}\{\text{H}_2\text{C}(\text{pz}^x)_2\}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{ClO}_4]$ ($\text{H}_2\text{C}(\text{pz}^x)_2 = \text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2$ y $\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$).

Los solvento-complejos de metales del grupo del platino han sido utilizados ampliamente como precursores en síntesis de nuevos complejos metálicos por reacciones de sustitución del disolvente (ligando lábil) por diferentes ligandos neutros y aniónicos. Como se ha comentado en el capítulo I, en nuestro grupo de investigación se han preparado complejos del tipo $[\text{Pd}\{\text{H}_2\text{C}(\text{pz}^x)_2\}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_2$ ($\text{H}_2\text{C}(\text{pz}^x)_2 = \text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2$ y $\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$) que han resultado ser excelentes precursores de nuevos compuestos en sus reacciones con ligandos neutros N- ó P- dadores, bien monodentados como piridina o trifenilfosfina, o bidentados como etiléndiamina, o-feniléndiamina, 2,2'-bipiridilo (N^N-dadores) o bis(difenilfosfino)etano (P^P-dadores). Las reacciones transcurrían a temperatura ambiente y en tan solo media hora, aislándose los complejos $[\text{Pd}\{\text{H}_2\text{C}(\text{pz}^x)_2\}(\text{L}^x\text{L}^x)][\text{ClO}_4]$ por precipitación con éter etílico. Estos resultados previos nos sugirieron la idea inicial de este proyecto, que pretendía la preparación de nuevos complejos con ligandos O^P y N^P dadores y esqueleto de tipo

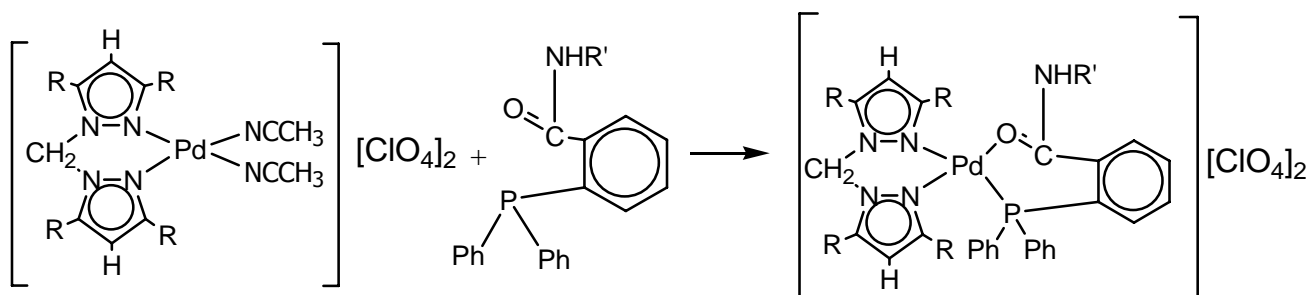
bis(pirazolil)metano de manera análoga, por sustitución del ligando lábil acetronitrilo tal y como se muestra en el esquema siguiente:



R= H= bpzm

R= CH₃= bpzm*

R'= Met, Et, ⁱPr, ^tbu



R= H= bpzm

R= CH₃= bpzm*

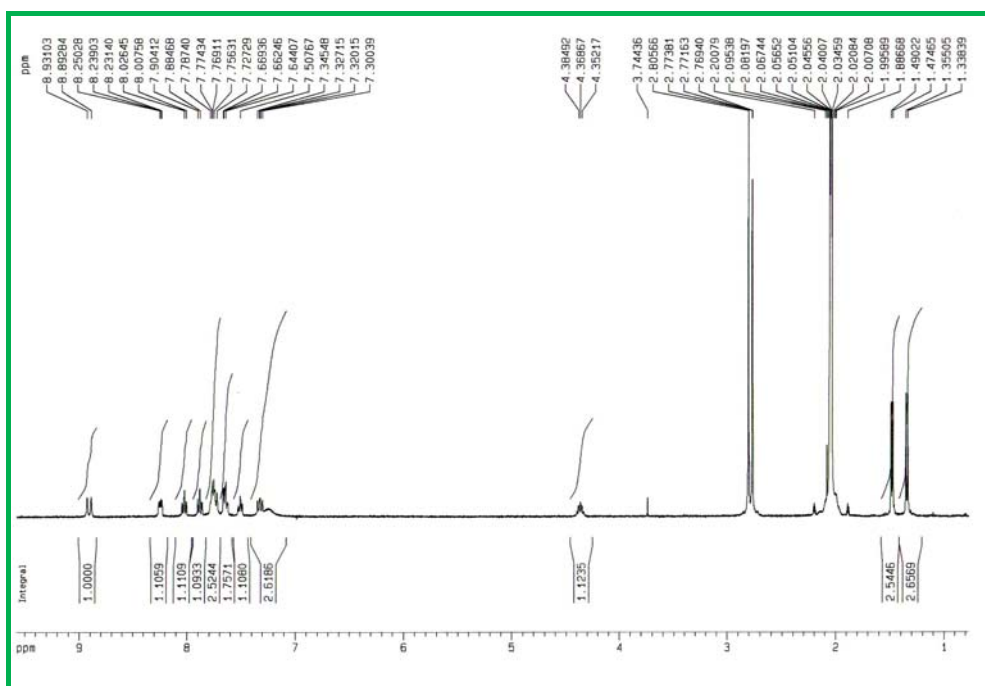
R'= ⁱPr, Ph, p-Me-C₆H₄, p-F-C₆H₄

Sin embargo, cuando se llevan a cabo estas reacciones encontramos un comportamiento muy diferente al esperado, siendo imposible aislar y caracterizar los complejos $[Pd\{H_2C(pz^x)_2\}(L^{\wedge}P)][ClO_4]_2$ ($L^{\wedge}P = N^{\wedge}P$ o $O^{\wedge}P$). Se realizaron ensayos variando el orden de los reactivos, el disolvente y los tiempos de reacción, lo que sólo produjo ligeros cambios. A continuación se detallan los resultados obtenidos, que también difieren según el esqueleto de bis(pirazolil)alcano implicado.

Así, la reacción de $[\text{Pd}(\text{bpzm})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_2$ con iminofosfinas derivadas de la condensación del 2-(difenilfosfino)benzaldehído con aminas primarias conduce a la formación de los complejos homolépticos $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{P})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{N}^{\wedge}\text{P} = o\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-CH=N-R}$; $\text{R} = \text{Et, Me, }^i\text{Pr, }^t\text{Bu}$), tal y como demuestran los espectros realizados para su caracterización. A continuación se muestra un espectro de $\text{H}^1\text{-RMN}$ en el que se aprecian las señales del ligando $\text{N}^{\wedge}\text{P}$ en un entorno simétrico y la ausencia de señales atribuibles al ligando bpzm, que probablemente es desplazado y queda en disolución.

❖ **R.M.N. (CDCl_3 , 300 MHz)**

<u>δ (ppm)/TMS, ^1H</u>	<u>δ (ppm)/H_3PO_4, ^{31}P</u>
8.93(d, 2H, NC=H)	37.27
8.25 (m, 2H, P- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	
8.01 (m, 2H, P- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	
7.90 (m, 2H, P- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	
7.50 (m, 2H, P- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	
7.78-7.75 (m, 8H, PPh_2)	
7.66-7.64 (m, 8H, PPh_2)	
7.34-7.36 (m, 4H, PPh_2)	
4.36 (m, 2H, CH de ^iPr)	
1.49 (d, 6H, CH_3 de ^iPr)	
1.35 (d, 6H, CH_3 de ^iPr)	



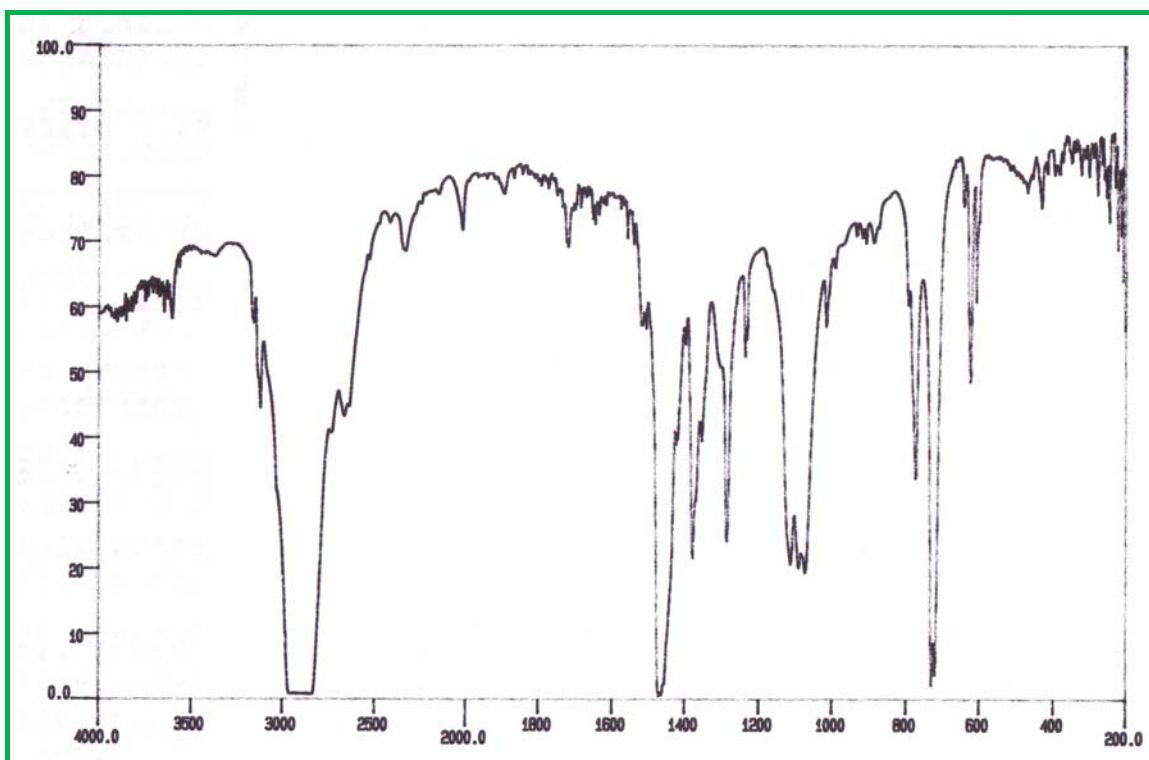
Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$ en CDCl_3

Sólo en el caso de un sustituyente voluminoso ($R = {}^t\text{Bu}$), que probablemente dificulta la formación del complejo $[\text{Pd}({}^t\text{Bu-N}^{\wedge}\text{P})_2](\text{ClO}_4)_2$, se obtuvo una primera fracción de un compuesto blanco insoluble cuyos datos espectroscópicos correspondían a la especie $[\text{Pd}(\text{bpzm})_2](\text{ClO}_4)_2$. A continuación se muestran los espectros de IR y ${}^1\text{H}$ -RMN en los que no aparecen las señales correspondientes a un ligando $\text{N}^{\wedge}\text{P}$ coordinado a paladio. El espectro FAB-MS de este compuesto mostró unos pocos picos a una relación m/z que apoya la formulación propuesta.

❖ I.R. ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$)

bpzm: 1516,1428,1232,778,638

ClO_4 : 1090,624



Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{bpzm})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

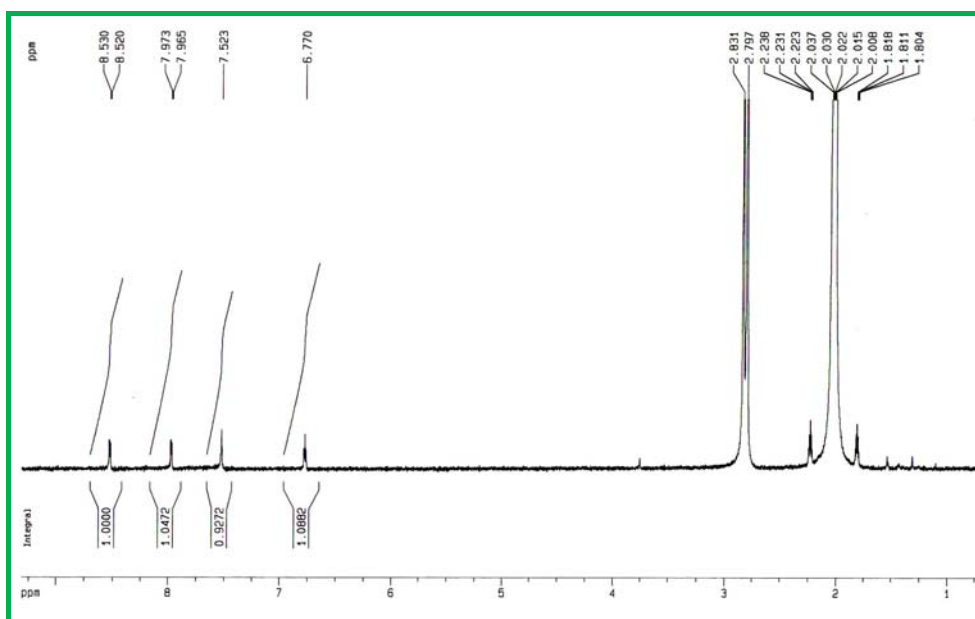
❖ R.M.N. (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)/TMS, ^1H

8.53-8.52 (s, 2H, bpzm)

7.97-7.96 (s, 2H, bpzm)

7.52 (s, 2H, bpzm)

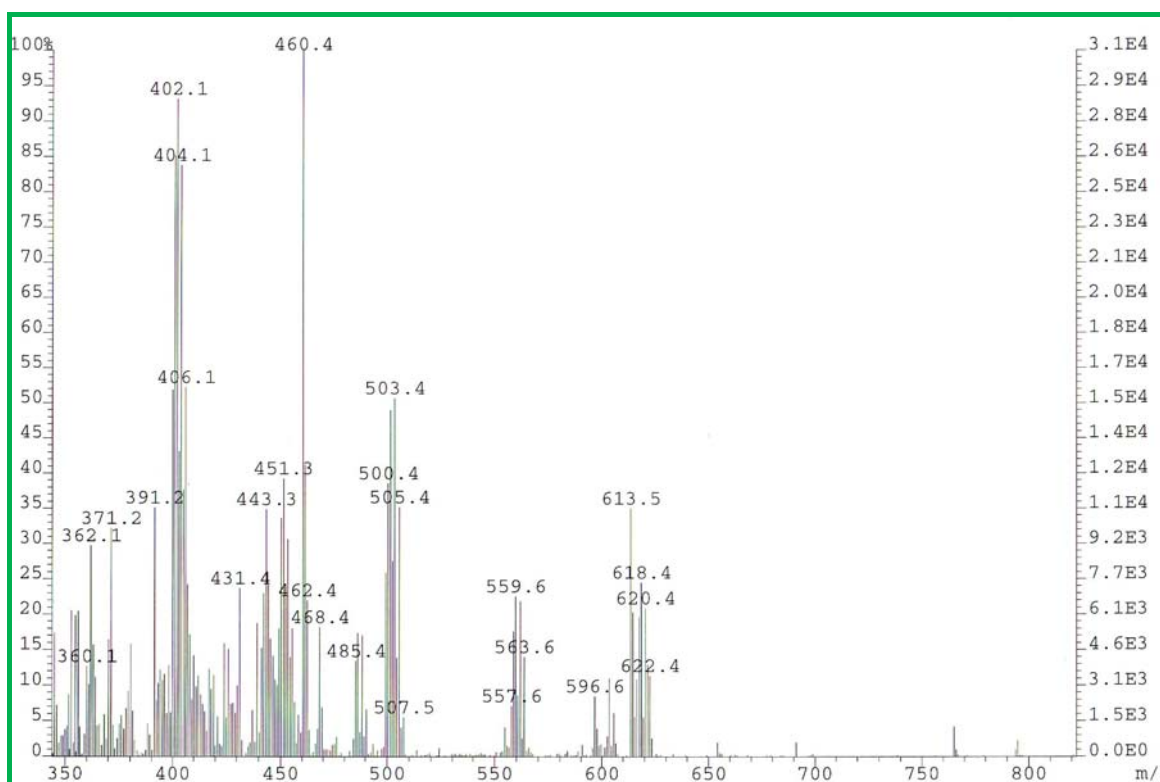
6.77 (s, 2H, bpzm)



Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bpzm})_2][\text{ClO}_4]_2$ en CDCl_3

❖ F.A.B.(+)

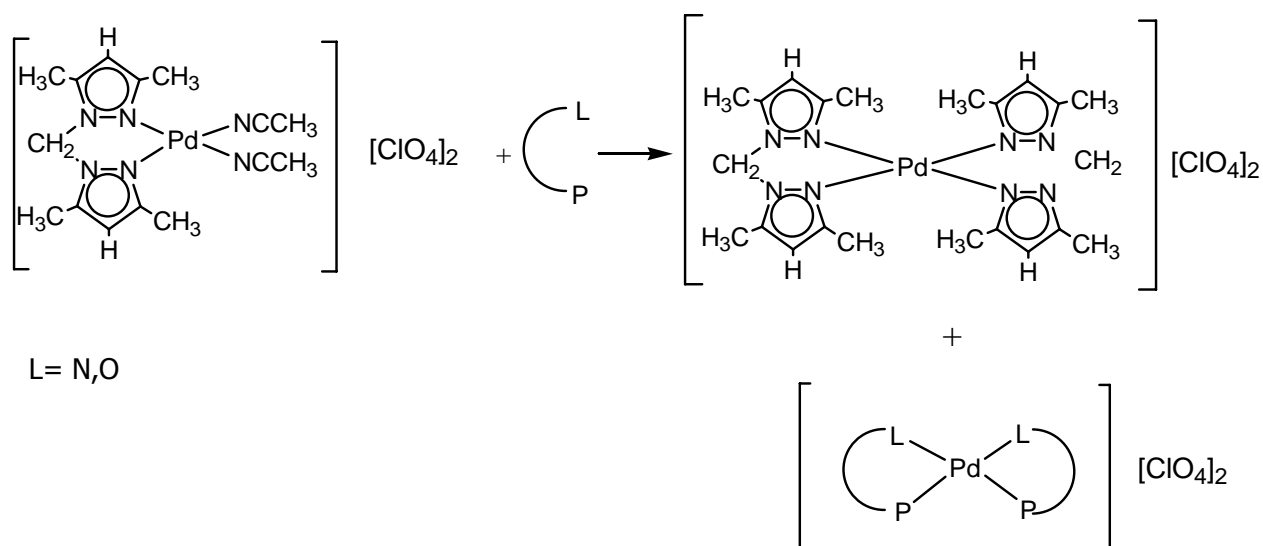
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
[Pd(bpzm) ₂][ClO ₄] ₂	596
[Pd(bpzm) ₂][ClO ₄]	503
[Pd(bpzm)][ClO ₄] ₂	451
[Pd(bpzm) ₂]	402



Espectro de FAB(+) de [Pd(bpzm)₂][ClO₄]₂ en NBA

En sus reacciones con ligandos O[^]P de tipo fosfinoamida el precursor [Pd(bpzm)(CH₃CN)₂][ClO₄]₂ demostró idéntico comportamiento, produciendo los complejos homolépticos [Pd(O[^]P)₂](ClO₄)₂ (O[^]P = o-Ph₂PC₆H₄-CH=N-R; R = ⁱPr, Ph, *p*-Me-C₆H₄, *p*-F-C₆H₄). En algún caso se pudo aislar una primera fracción que una vez caracterizada resultó ser [Pd(bpzm)₂](ClO₄)₂, con idénticos espectros a los mostrados más arriba.

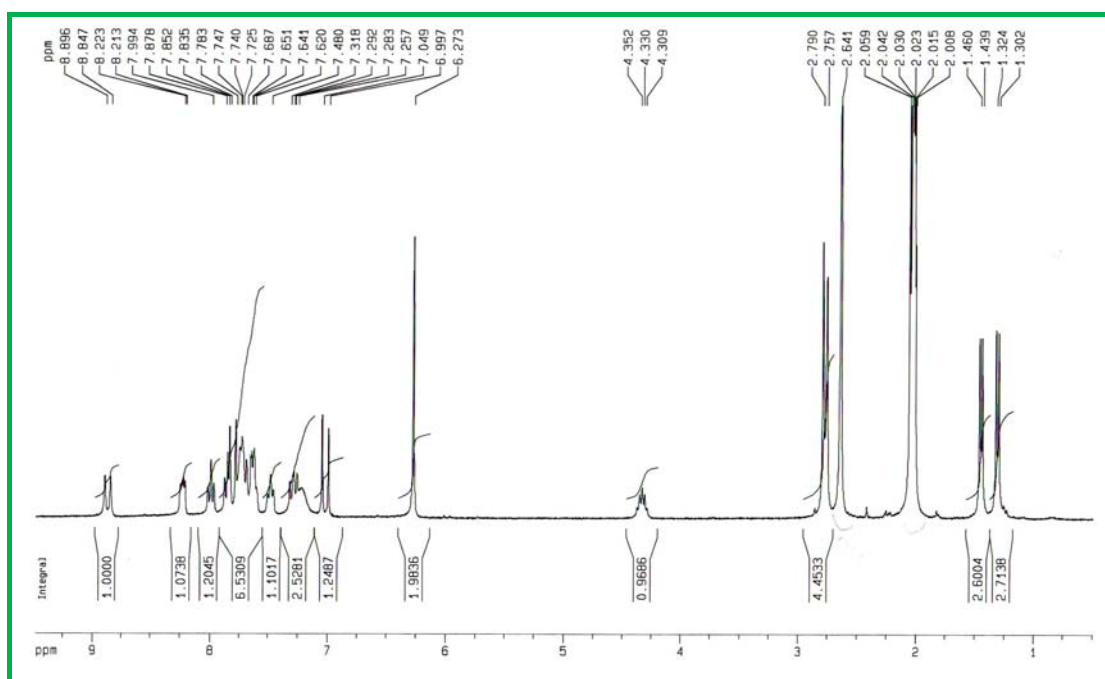
Por su parte, el precursor [Pd(bpzm*)(CH₃CN)₂][ClO₄]₂ mostró un comportamiento ligeramente diferente, dentro de una misma tendencia a formar las especies homolépticas [Pd(bpzm*)₂](ClO₄)₂ y [Pd(L[^]P)₂](ClO₄)₂ en lugar de los complejos mixtos buscados.



Así, en la mayoría de las reacciones ensayadas tanto con ligandos iminofosfina (N[^]P) como fosfino amida (O[^]P) se obtuvo una mezcla de esos complejos homolépticos, que en esta ocasión muestran una solubilidad y estabilidad parecidas y son difíciles de separar. De hecho en algunos ensayos iniciales la obtención de sólidos en los que la proporción de ambos complejos era al 50% nos indujo a pensar que se estaban formando los complejos mixtos, ya que los espectros de ¹H-RMN indicaban la presencia de los ligandos bpzm* y X[^]P en la proporción adecuada, tal y como se muestra en la Figura II.1 (espectro de RMN y asignación tentativa). También los espectros de IR apuntaban al éxito de la reacción buscada, al aparecer absorciones típicas de los dos tipos de ligando y el anión perclorato (Figura II.2).

❖ R.M.N. (CDCl₃, 300 MHz)δ (ppm)/TMS, ¹H

- 8.89-8.84(d, 1H, CH=N)
- 8.22-8.21 (m, 1H, P-C₆H₄-C)
- 7.99 (m, 1H, P-C₆H₄-C)
- 7.87-7.62 (m, 7H, 6 PPh₂ + 1 CH bpsz*)
- 7.48 (m, 1H, P-C₆H₄-C)
- 7.31-7.25 (m, 5H, 4 PPh₂+1H, P-C₆H₄-C)
- 7.01 (d, 1H, CH₂ de bpsz*)
- 6.27 (s, 2H, 4, 4' bpsz*)
- 4.35-4.31 (m, 1H, CH de ⁱPr)
- 2.79 (s, 6H, CH₃ de bpsz*)
- 2.75 (s, 6H, CH₃ de bpsz*)
- 1.46-1.43 (d, 3H, CH₃ de ⁱPr)
- 1.32-1.30 (d, 3H, CH₃ de ⁱPr)



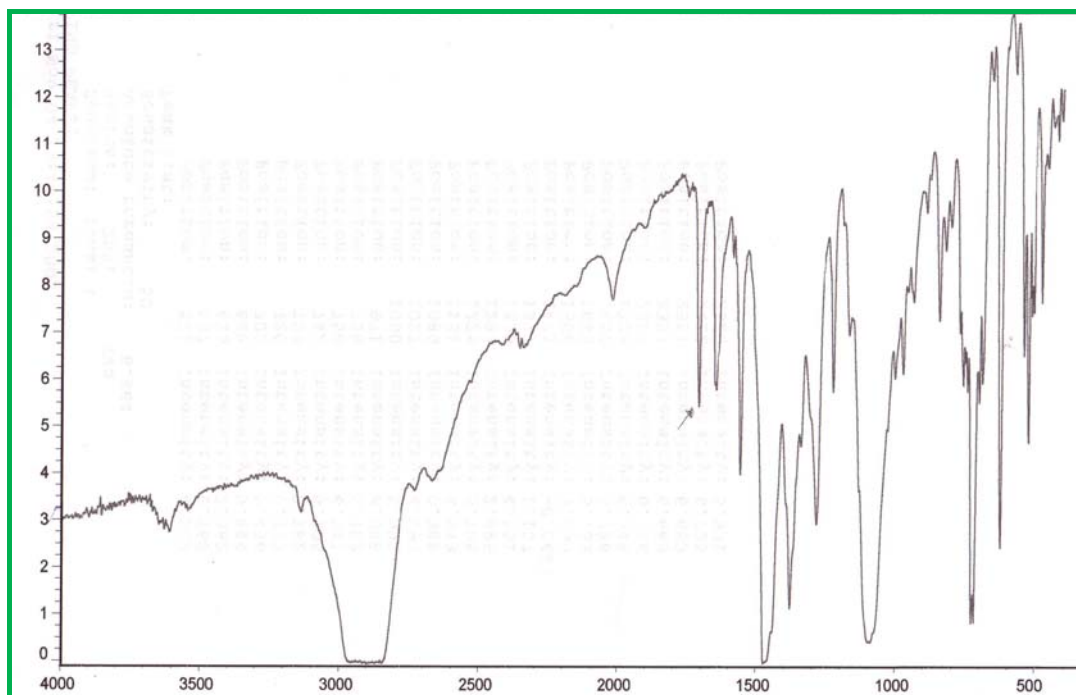
**Figura II.1. Espectro de RMN-¹H de supuesto
[Pd(bpsz*)(Ph₂P-C₆H₄-CN-ⁱPr)][ClO₄]₂ en CDCl₃**

❖ **I.R. ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)**

Bpzm*: 1556,1268,776,674

ClO₄: 1089,623

CH=N: 1645

PPh₂: 521

**Figura II.2. Espectro de IR del complejo supuesto
[Pd(bpzm*)(Ph₂P-C₆H₄-CN-ⁱPr)][ClO₄]₂ en nujol**

Un primer indicio de que la reacción no transcurría por la ruta deseada lo aportó la espectrometría de masas FAB-MS, ya que no se observaban fragmentos correspondientes a una relación m/z que se pudiese atribuir a un complejo mixto con los dos tipos de ligandos. (Figura II.3. FAB) No obstante esta técnica no es definitiva puesto que algunos de los fragmentos que sí se observan, recogidos en la Tabla II.3 pueden provenir del mencionado complejo mixto.

❖ F.A.B.(+)

Fragmento	m/z
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]$	867
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-i\text{Pr})_2]$	768
$[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)_2][\text{ClO}_4]$	615
$[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)_2]$	513
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-i\text{Pr})]$	436
$[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)]$	254

Tabla II.3. FAB(+) del supuesto complejo $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-i\text{Pr})][\text{ClO}_4]_2$ en NBA

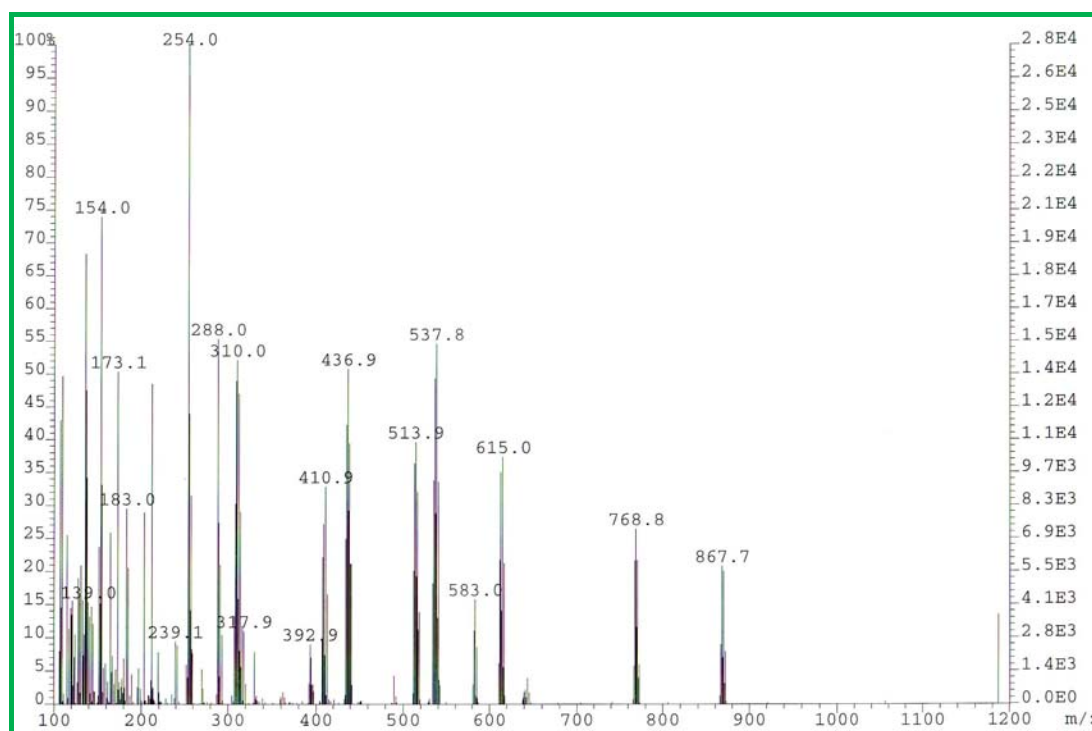


Figura II.3. Espectro de FAB(+) de $[Pd]bpzm^*(Ph_2P-C_6H_4-CN^iPr)[ClO_4]_2$ en NBA

No obstante, la observación más detallada del espectro 1H -RMN revela que, en un entorno asimétrico como sería el complejo mixto, los grupos metilo del ligando bpzm* deberían producir 4 señales singlete y los protones 4, 4' dos señales diferenciadas, en lugar de las señales observadas (dos y un singlete respectivamente) que finalmente provienen del complejo $[Pd(bpzm^*)_2](ClO_4)_2$. En algunos casos, dejando la reacción agitando 24 horas, se pudo confirmar esta reactividad ya que se produjo la precipitación inicial de $[Pd(bpzm^*)_2](ClO_4)_2$, para posteriormente aislar de la disolución los complejos $[Pd(L^P)_2](ClO_4)_2$ más solubles. La obtención de cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X del complejo $[Pd(bpzm^*)_2](ClO_4)_2$ (Figura II.4) en la reacción de $[Pd(bpzm^*)(CH_3CN)_2][ClO_4]_2$ con $o-Ph_2PC_6H_4-CH=N^tBu$ confirmó lo que sugerían los datos espectroscópicos.

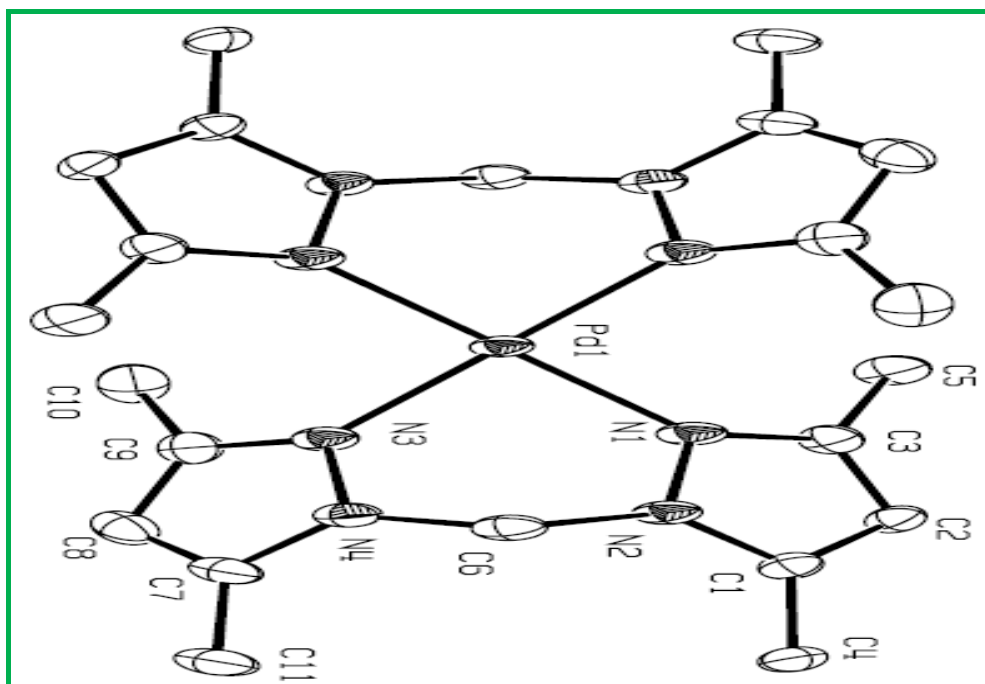


Figura II.4

El catión complejo presenta dos moléculas en la unidad asimétrica, ambas son plano-cuadradas sin distorsión, como es de esperar debido a la presencia del átomo de paladio en un centro de inversión cristalográfico. Utilizando el método de clasificación⁶³ se ha comprobado que los anillos de seis miembros Pd1-N1-N2-C6-N4-N3 y Pd2-N7-N8-C17-N6-N5 tienen conformación "boat", probabilidad 1.00 con una deformación de 11 y 9° respectivamente. Las distancias Pd1-N1 (2.015(3)), Pd1-N3 (2.017(3)), Pd2-N5 (2.012(3)) y Pd2-N7 (2.001(3)) son muy similares al complejo [Pd(bpzm)₂] (BF₄)₂ descrito previamente⁶¹.

Las distancias Pd1-C6 y Pd2-C17 son 3.057 y 3.042 Å respectivamente, ligeramente inferiores a la de 3.126 del complejo mencionado, cuya estructura "boat" tiene una distorsión mayor (18°) (Tabla II.4)

Tabla II.4. Parámetros conformacionales de anillos de seis miembros					
MOLECULA 1		MOLECULA 2		[Pd(bpzm)₂] (BF₄)₂	
Pd1-N1-N2-C6	- 6.16	Pd2-N7-N8-C17	1.35	Pd-N11-N7-C6	- 11.80
N1-N2-C6-N4	64.90	N7-N8-C17-N6	- 61.09	N11-N7-C6-N5	64.70
N2-C6-N4-N3	- 59.04	N8-C17-N6-N5	58.26	N7-C6-N5-N1	- 62.30
C6-N4-N3-Pd1	- 3.32	C17-N6-N5-Pd2	3.17	C6-N5-N1-Pd	7.90
N4-N3-Pd1-N1	44.74	N6-N5-Pd2-N7	- 45.29	N5-N1-Pd-N11	31.80
N3-Pd1-N1-N2	- 39.62	N5-Pd2-N7-N8	42.74	N1-Pd-N11-N7	- 30.00

También se pudo resolver por esta técnica la estructura del catión complejo $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CN-^iPr)_2]^{2+}$ (Figura II.5) a partir de cristales obtenidos de la reacción de $[Pd(bpzm^*)(CH_3CN)_2][ClO_4]_2$ con $o-Ph_2PC_6H_4-CH=N-^iPr$. En las Tabla II.5 se recogen los parámetros geométricos más relevantes de esta estructura, que tampoco había sido descrita previamente. La coordinación alrededor del átomo de paladio es tetraédrica distorsionada, ($\omega_1 = -10.31^\circ$ $\omega_2 = -8.65^\circ$)⁶².

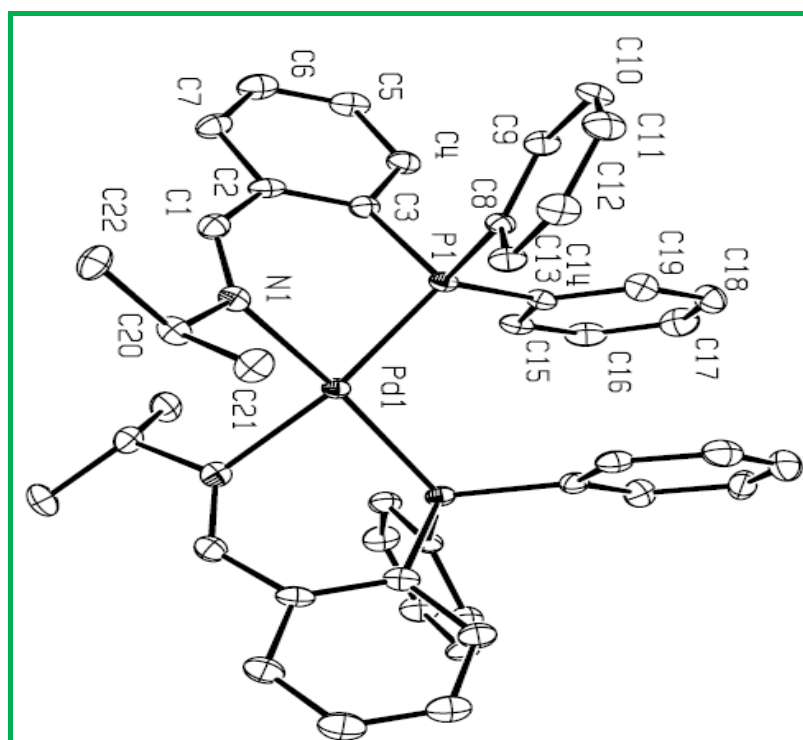


Figura II.5. Estructura molecular del catión complejo



Tabla II.5. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para la estructura cristalina de $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CN^iPr)_2][ClO_4]_2$

Pd(1)-N(1)	2.105(5)	N(1)-Pd(1)-N(1)*	89.60(3)
Pd(1)-P(1)	2.257(13)	N(1)-Pd(1)-P(1)	86.83(13)
		N(1)-Pd(1)-P(1)*	165.15(12)
		P(1)-Pd(1)-P(1)*	100.09(7)

Utilizando el método de clasificación⁶³ se ha comprobado que los dos anillos de seis miembros alrededor del átomo de paladio, Pd1-P1-C3-C2-C1-N1 y Pd1-N2-C23-C24-C25-P2 tienen conformación "screw-boat", con probabilidad 0.94 y 0.97, con una deformación de 6 y 5° respectivamente (Tabla II.6). Siguiendo la clasificación de Dance y Scudder⁶⁴ para el ligando $P(C_6H_4)_3$ basada en medidas de ángulos de torsión M-P-Cipso la conformación del grupo fosfina de nuestro complejo se puede describir como no rotor.

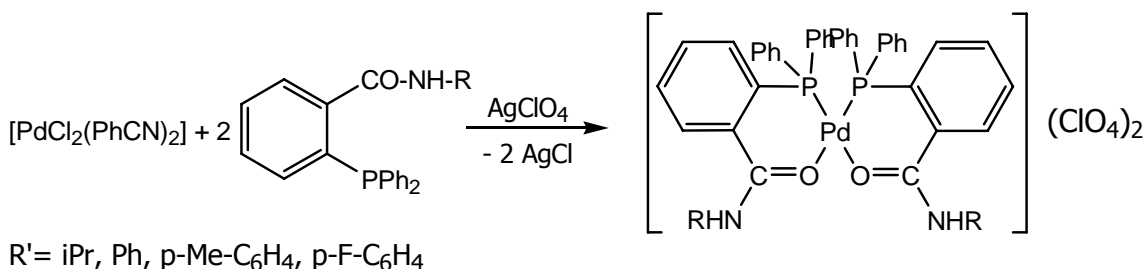
Tabla II.6. Parámetros conformacionales de anillos de seis miembros

MOLECULA 1		MOLECULA 2	
Pd1-P1-C3-C2	44.75	Pd1-N2-C23-C24	- 7.54
P1-C3-C2-C1	- 4.34	N2-C23-C24-C25	- 23.13
C3-C2-C1-N1	- 21.46	C23-C24-C25-P2	- 2.64
C3-C1-N1-Pd1	- 8.25	C24-C25-P2-Pd1	44.18
C1-N1-Pd1-P1	42.96	C25-P2-Pd1-N2	- 50.59
N1-Pd1-P1-C3	- 49.86	P2-Pd1-N2-C23	42.78

II.2. Complejos homolépticos de Pd(II) con ligandos difenilfosfino-benzamidas.

Ante la imposibilidad de preparar los complejos mixtos y la aparición de complejos homolépticos del tipo $[\text{Pd}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2](\text{ClO}_4)_2$ como productos alternativos de las reacciones, reorientamos el proyecto hacia la síntesis de estos compuestos que no habían sido preparados hasta la fecha. Para ello diseñamos una nueva ruta de síntesis en la que obviamente no era necesario involucrar a los ligandos de tipo bpzm. Además, de este modo podríamos comprobar de forma inequívoca la identidad de los complejos obtenidos casualmente en el apartado anterior.

Así, si hacemos reaccionar el complejo lábil $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ con las fosfino-benzamidas en la relación molar 1:2, y en presencia de una sal de plata como el perclorato, después de eliminar el cloruro de plata insoluble en el disolvente diclorometano, es posible aislar, tal como se describe en la parte experimental, los correspondientes complejos catiónicos de Pd(II) con dos moléculas de las difenilfosfino-benzamidas.



Los datos de análisis elemental parcial, color, rendimiento y puntos de descomposición de los complejos se dan en la Tabla II.7 y son compatibles con la formulación propuesta. Todos los compuestos son de color amarillo, se obtienen con buenos rendimientos y son estables al aire hasta temperaturas en torno a los 200°C. Son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano y acetona e insolubles en éter etílico, pentano y hexano. Además, las disoluciones de los complejos en acetona se comportan como electrolitos 1:2.

Tabla II.7. Datos de análisis elemental parcial, color, rendimiento y puntos de descomposición de los complejos $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NHR)_2](ClO_4)_2$ $[R = ^iPr, Ph, p-C_6H_4-CH_3, p-C_6H_4-F]$

Complejo	Color	Rto. (%)	Análisis (%) ^a			P.f. ^b (°C)
			C	H	N	
<i>iPr</i>	Amarillo	73	65.8 (66.0)	5.7 (5.5)	3.6 (3.5)	235
<i>Ph</i>	Amarillo	68	69.3 (69.1)	4.9 (4.6)	3.3 (3.2)	194
<i>C₆H₄-CH₃</i>	Amarillo	68	69.9 (69.6)	5.1 (4.9)	3.3 (3.1)	231
<i>C₆H₄-F</i>	Amarillo	74	66.4 (66.3)	4.5 (4.2)	3.4 (3.1)	191

^a Valores teóricos entre paréntesis. ^b Temperaturas de descomposición

En la Tabla II.8 se dan las absorciones más relevantes encontradas en los espectros infrarrojos de los compuestos, que se muestran en la parte experimental. En todos los casos, aparece la vibración debida a la tensión N-H de los ligandos entre los 3250 y 3370 cm^{-1} y las absorciones debidas a la vibración de tensión C=O desplazadas a menor energía respecto al ligando libre, por la coordinación al centro metálico.

Tabla II.8. Datos de I.R. (cm^{-1} , Nujol) de los complejos $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NHR)_2](ClO_4)_2$ $[R = ^iPr, Ph, C_6H_4-CH_3, C_6H_4-F]$

Complejo	$\nu(N-H)$	$\nu(C=O)$	$\nu(PPh_2)$
<i>iPr</i>	3287	1600,1584	527,506
<i>Ph</i>	3336	1606,1578	523
<i>C₆H₄-CH₃</i>	3371	1598,1577	520,506
<i>C₆H₄-F</i>	3336	1609,1580	529,507

Los datos de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{31}P y ^{19}F (en un caso) se muestran en la Tabla II.9 y confirman la presencia de los ligandos difenilfosfinobenzamida. Uno de los aspectos más relevantes de los espectros de RMN- ^1H es la presencia de un solo conjunto de hidrógenos asignados a los ligandos lo que descarta la presencia, en disolución, de isómeros *cis-trans*. En todos los casos se observa una señal a campo bajo debido al protón del grupo amida de los ligandos difenilfosfinobenzamidas neutros.

Tabla II.9. Datos de RMN $\{\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})\}$ de los de los complejos $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NHR})_2] (\text{ClO}_4)_2$ $[\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}]$			
Complejo	^1H (SiM₄)	^{31}P (H₃PO₄)	^{19}F (CFCl₃)
<i>i</i>Pr	8.89 (d, 2H, NH) 8.30 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.92 (t, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.65 (d, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.58-7.51 (m, 8H, PPh ₂) 7.40-7.28 (m, 12H, PPh ₂) 6.90 (t, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 3.95 (m, 2H, CH de <i>i</i> Pr) 0.94 (d, 12H, CH ₃ de <i>i</i> Pr)	44.5	-
Ph	10.49 (br, 2H, NH) 8.41(m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.83-7.80 (t, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.69-7.65 (t, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.65-7.16 (m, 30H, PPh ₂ , Ph) 7.00-6.92 (t, 2H, P-C ₆ H ₄ -C)	43.2	-
<i>p</i>-C₆H₄-CH₃	10.51 (s, 2H, NH) 8.46-8.41 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.88 (t, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.55-7.48 (m, 8H, PPh ₂) 7.36-7.28 (m, 12H, PPh ₂) 7.05 (d, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 6.94 (t, , 2H, P-C ₆ H ₄ -C)) 2.27 (s, 6H, CH ₃)	43.3	-

<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	11.05 (s, 2H, NH) 8.46 (d, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.85 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.75 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.69-7,62 (m, 20H, arom.) 7.40-7.30 (m, 12H, PPh ₂) 6.99 (d, 2H, P-C ₆ H ₄ -C)	41.4	-120.3
--	---	------	--------

Los espectros de RMN-³¹P muestran una señal única, para cada complejo, correspondiente a los núcleos de fósforo de las difenilfosfino-benzamidas en el intervalo comprendido entre los 41 y 45 ppm con un desplazamiento considerable de las señales a campo bajo (más de 50 ppm) respecto de los ligandos libres por efecto de la coordinación al átomo de paladio.

En la Figura II.6 se muestra la estructura molecular del catión complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2]^{2+}$ y en la Tabla II.10 se da una selección de los ángulos y longitudes de enlace más relevantes desde el punto de vista estructural (los datos cristalográficos se dan en la parte experimental, Capítulo III). La geometría del entorno de coordinación del paladio, situado en un centro de inversión, es plano cuadrada con una distorsión tetraédrica ($\omega_1 = 5.25^\circ$; $\omega_2 = 7.06^\circ$)⁶². Cada átomo metálico está coordinado por un conjunto *cis*-O₂P₂ con unas distancias Pd-P de 2,23Å y Pd-O de 2,05Å. Esas longitudes de enlace son similares a las encontradas en complejos ortometalados de Pd(II) con difenilfosfino-benzamidatos coordinados (2,21 y 2,11Å, respectivamente).

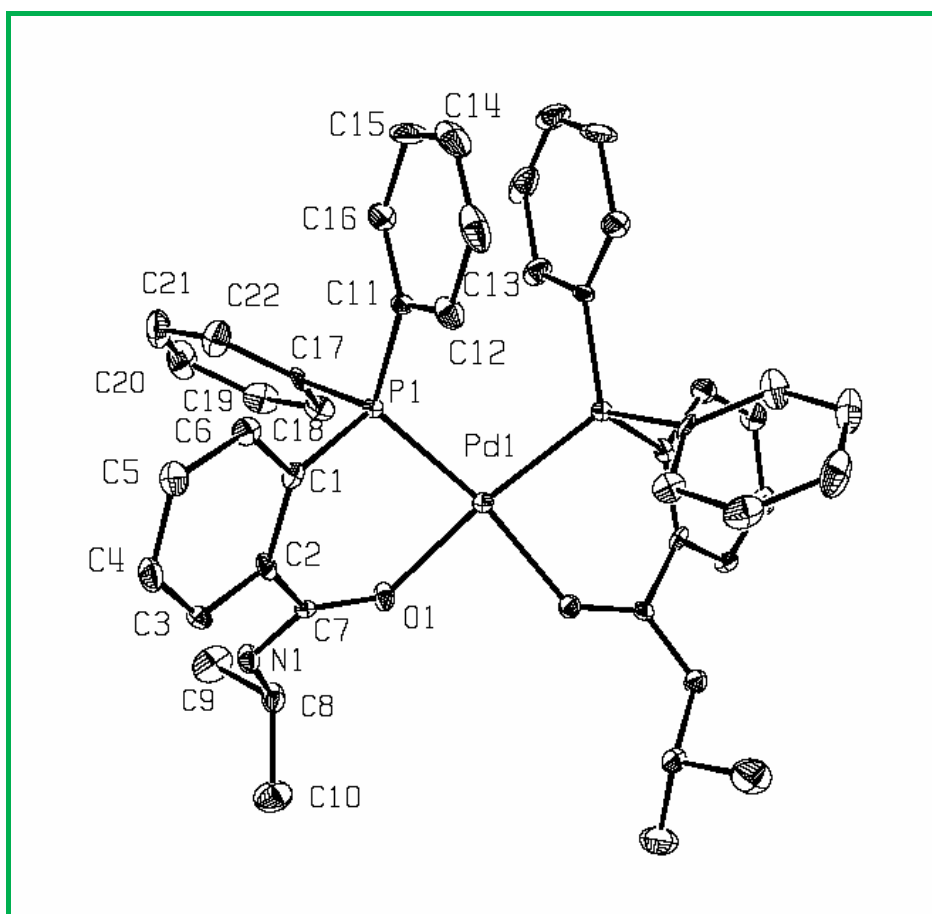


Figura II.6. Estructura molecular del catión complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2]^{2+}$

Tabla II.10. Longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace seleccionados para el compuesto $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NH^iPr)_2]^{2+}$

Pd(1)-O(1)	2.050(4)	O(2)-Pd(1)-O(1)	84.9(2)
Pd(1)-P(1)	2.2266(12)	O(2)-Pd(1)-P(1)	167.70(10)
		O(1)-Pd(1)-P(1)	87.27(10)
		P(1)-Pd(1)-P(2)	101.90(6)

Utilizando el método de clasificación⁶³ se ha comprobado que el anillo de seis miembros, Pd1-P1-C1-C2-C7-O1 tiene conformación "screw-boat", con probabilidad 0.99, con una deformación de 14° (Tabla II.11). Siguiendo la clasificación de Dance y Scudder⁶⁴ para el ligando P(4-F-C6H4)3 basada en medidas de ángulos de torsión M-P-C_{ipso} la conformación del grupo fosfina de nuestro complejo se puede describir como no rotor.

Tabla II.11. Parámetros conformacionales de anillos de seis miembros

MOLECULA 1	
Pd1-P1-C1-C2	- 42.77
P1-C1-C2-C7	1.28
C1-C2-C7-O1	35.59
C2-C7-O1-Pd1	- 17.74
C7-O1-Pd1-P1	- 22.61
O1-Pd1-P1-C1	42.75

En la Figura II.7 se muestra la estructura molecular del catión complejo $[\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-F}]^{2+}$ y en la Tabla II.12 se da una selección de los ángulos y longitudes de enlace más relevantes desde el punto de vista estructural. La geometría del entorno de coordinación del paladio, es plano cuadrada con una ligera distorsión tetraédrica ($\omega_1 = 5.58^\circ$; $\omega_2 = 4.25^\circ$)⁶². Las distancias Pd-P son prácticamente iguales a las del complejo descrito anteriormente, mientras que las Pd-O son similares.

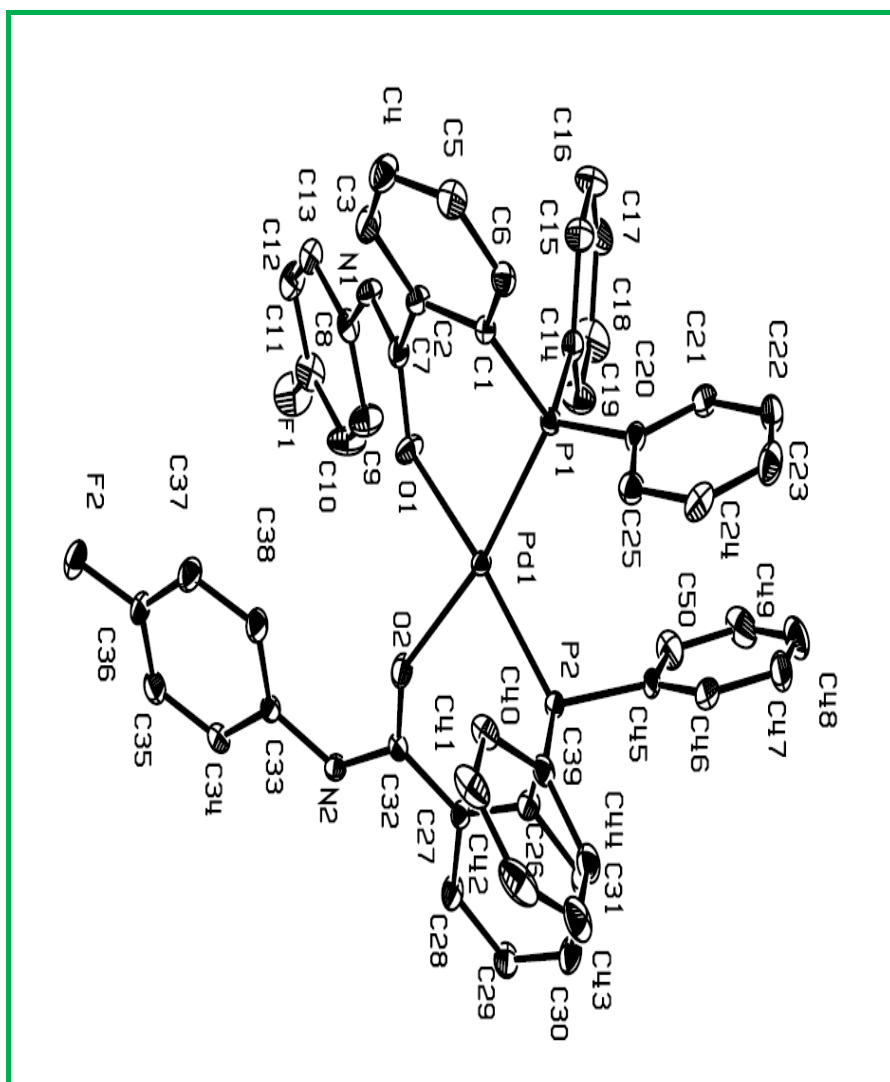


Figura II.7. Estructura molecular del catión complejo
 $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-F})_2]^{2+}$

Tabla II. 12. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para la estructura cristalina de $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NH-F)_2][ClO_4]_2$

		O(2)-Pd(1)-O(1)	85.49(18)
Pd(1)-O(2)	2.036(4)	O(2)-Pd(1)-P(2)	86.57(13)
Pd(1)-O(1)	2.065(4)	O(1)-Pd(1)-P(2)	167.52(12)
Pd(1)-P(2)	2.2148(15)	O(2)-Pd(1)-P(1)	168.76(13)
Pd(1)-P(1)	2.2295(15)	O(1)-Pd(1)-P(1)	84.86(12)
		P(2)-Pd(1)-P(1)	103.88(6)

Utilizando el método de clasificación⁶³ se ha comprobado que los dos anillos de seis miembros, Pd1-P1-C1-C2-C7-O1 y Pd1-P2-C26-C27-C32-O2 tienen conformación "screw-boat", con probabilidad 0.91 y una deformación de 17°, y "envelope" 0.65 deformada 12° respectivamente (Tabla II.13). Siguiendo la clasificación de Dance y Scudder⁶⁴ para el ligando $P(C_6H_4)_3$ basada en medidas de ángulos de torsión M-P-C_{ipso} la conformación del grupo fosfina de nuestro complejo se puede describir como no rotor.

Tabla II. 13. Parámetros conformacionales de anillos de seis miembros

MOLECULA 1		MOLECULA 2	
Pd1-P1-C1-C2	- 54.11	Pd1-P2-C26-C27	- 24.48
P1-C1-C7-C1	6.86	P2-C26-C27-C32	- 2.83
C1-C2-C7-O1	39.92	C26-C27-C32-O2	6.15
C2-C7-O1-Pd1	- 25.62	C27-C32-O2-Pd1	30.51
C7-O1-Pd1-P1	- 21.88	C32-O2-Pd1-P2	- 49.08
O1-Pd1-P1-C1	49.52	O2-Pd1-P2-C26	34.44

Por otra parte, la espectrometría de masas FAB+ ha demostrado ser muy útil para la caracterización de complejos de metales de transición mononucleares y multinucleares, aportando una información rápida sobre pesos moleculares, patrones de fragmentación y elucidación estructural⁶⁴. Los únicos requisitos que los complejos deben reunir son los de ser suficientemente estables en la matriz utilizada (habitualmente alcohol nitrobenílico) y que su fragmentación no se produzca en los primeros barridos del espectrómetro.

En nuestro caso, la naturaleza mononuclear de los nuevos compuestos ha sido confirmada, y así sus espectros de masas (FAB+) muestran picos a una relación m/z concordante con la formulación propuesta. Los principales fragmentos que se observan en los espectros se recogen en la Tabla II.14.

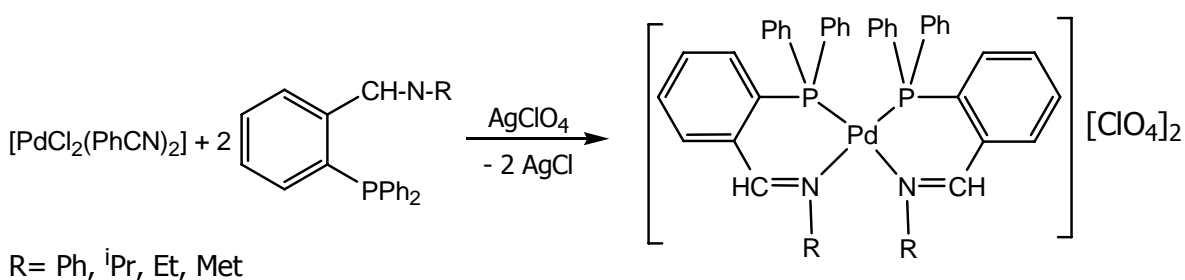
El modelo de fragmentación es similar en todos los casos, así, aunque nos se observan claramente las señales debidas al ión molecular aparecen otras que corresponden a la pérdida de uno o dos aniones perclorato o la pérdida de un ligando.

<i>Tabla II.14. Datos de FAB de los de los complejos [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NHR)₂](ClO₄)₂ [R = ⁱPr, Ph, p-C₆H₄-CH₃, p-C₆H₄-F]</i>		
Complejo	Fragmento	m/z
ⁱPr	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH- ⁱ Pr) ₂][ClO ₄]	900
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH- ⁱ Pr) ₂]	800
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH- ⁱ Pr)]	453
Ph	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-Ph) ₂]	868
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-Ph)][ClO ₄] ₂	683
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-Ph)]	486
p-C₆H₄-CH₃	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃) ₂][ClO ₄]	995
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃) ₂]	895
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃)]	500
ⁱPr p-C₆H₄-F	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -F) ₂]	906
	[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -F)]	507

II.3. Complejos homolépticos de Pd(II) con ligandos iminofosfina

Al igual que ocurría con los ligandos difenilfosfina benzamida, abordamos en este proyecto la preparación de complejos homolépticos con iminosfosfinas de forma directa.

Para ello y de forma análoga, utilizamos el complejo lábil $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ como precursor por reacción con la correspondiente iminofosfina en presencia de un anión voluminoso no coordinante como es el perclorato, según el siguiente esquema de reacción:



Los complejos así obtenidos se comportan como electrolitos 1:2 y sus datos analíticos son compatibles con la formulación propuesta. (Tabla II.15).

Tabla II.15. Datos de análisis elemental parcial, color, rendimiento y puntos de descomposición de los complejos $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{R})_2][\text{ClO}_4]_2$ {R = Ph, ⁱPr, Et, Met}.

Complejo	Color	Rto. (%)	Análisis (%) ^a			P.f. ^b (°C)
			C	H	N	
Ph	Naranja	61	72.2 (72.0)	5.5 (5.3)	3.3 (3.23)	193
ⁱ Pr	Blanco-Amarillo	64	68.8 (68.7)	5.9 (5.7)	3.8 (3.6)	190
Et	Naranja	72	68.3 (68.1)	5.6 (5.4)	3.9 (3.8)	190
Met	Blanco	74	67.5 (67.3)	5.2 (5.1)	4.1 (3.9)	192

^a Valores teóricos entre paréntesis. ^b Temperaturas de descomposición

En los espectros infrarrojos se observa una señal a 1644 cm^{-1} debida al enlace C=N. También se puede observar, en todos los casos, una absorción intensa a aproximadamente 1100 cm^{-1} característica del anión perclorato y las bandas en torno a 600 cm^{-1} debidas a los ligandos iminofosfina (Tabla II.16).

<i>Tabla II.16. Datos de I.R. (cm^{-1}, Nujol) de los complejos complejos $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{R})_2][\text{ClO}_4]_2$ {R = Ph, ⁱPr, Et, Met}.</i>			
Complejo	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	$\nu(\text{PPh}_2)$
Ph	1622	1096,624	522
ⁱ Pr	1646	1090,624	538
Et	1634	1089,622	542
Met	1646	1092,624	526

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H confirman la presencia de únicamente los ligandos neutros iminofosfina (Tabla II.17), y una total coincidencia con los espectros que presentaban las supuestas especies mixtas con ligandos bpz m que se buscaban inicialmente. Las señales atribuidas a iminofosfina aparecen a valores esperados de desplazamiento químico, confirmando la formulación propuesta. El hecho más destacado es un considerable acoplamiento a fósforo de los hidrógenos $\text{H}_\square\text{H}^3$ y H^6 . En la tabla también se presentan los datos de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los nuevos compuestos, que muestran una señal singulete en el rango de desplazamiento químico habitual para este tipo de complejos. En la Figura II.8 se presenta un espectro característico.

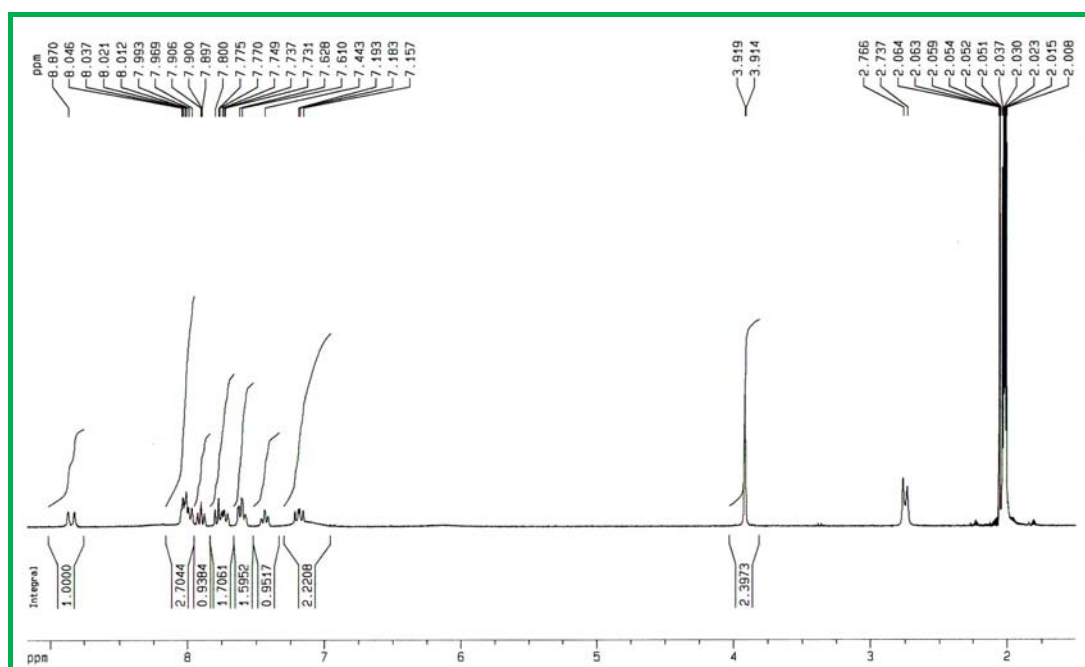


Figura II.8. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-C=N-Met})_2][\text{ClO}_4]_2$ en CDCl_3

Tabla II.17. Datos de RMN $\{\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})\}$ de los de los complejos $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{R})_2][\text{ClO}_4]_2$ $\{\text{R} = \text{Ph}, \text{ }^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Met}\}$.		
Complejo	^1H (SiM_4)	^{31}P (H_3PO_4)
Ph	8.90 (m, 2H, HC=N) 8.45 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 8.17 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 8.04-7.27 (m, 34H, P-C ₆ H ₄ -C, PPh ₂ , CH de Ph)	39.76
ⁱPr	8.93(d, 2H, NC=H) 8.25 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 8.01 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.90 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.50 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.78-7.75 (m, 8H, PPh ₂) 7.66-7.64 (m, 8H, PPh ₂) 7.34-7.36 (m, 4H, PPh ₂) 4.36 (m, 2H, CH de ⁱ Pr) 1.49 (d, 6H, CH ₃ de ⁱ Pr) 1.35 (d, 6H, CH ₃ de ⁱ Pr)	37.27
Et	8.90(d, 2H, NC=H) 8.12 (m, 2H, P-C ₆ H ₄ -C) 7.88-7.58 (m, 20H, PPh ₂) 7.27-6.99 (m, 6H, P-C ₆ H ₄ -C) 4.26 (m, 2H, CH ₂ de Et) 4.15 (m, 2H, CH ₂ de Et) 1.33 (m, 3H, CH ₃ de Et) 1.12 (m, 3H, CH ₃ de Et)	37.84
Met	8.87 (d, 2H, NC=H) 8.04-7.89 (m, 8H, PPh ₂) 7.80-7.61 (m, 8H, PPh ₂) 7.44 (m, 2H, PPh ₂) 7.19-7.15 (m, 2H, CH, PPh ₂) 3.91 (s, 3H, CH ₃)	38.63

De nuevo la espectrometría de masas FAB resulto una importante herramienta en la caracterización de los nuevos complejos. En la Tabla II.18 se presentan los fragmentos más relevantes que denotan un mismo patrón de fragmentación para todos ellos.

<i>Tabla II.18. Datos de FAB de los de los complejos complejos $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{R})_2][\text{ClO}_4]_2$ {R = Ph, ⁱPr, Et, Met}.</i>		
Complejo	Fragmento	m/z
Ph	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]$	937
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})][\text{ClO}_4]$	572
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})]$	471
ⁱPr	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]$	869
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{}^i\text{Pr})_2]$	769
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{}^i\text{Pr})][\text{ClO}_4]$	538
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{}^i\text{Pr})]$	437
Et	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2][\text{ClO}_4]$	841
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2]$	740
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})][\text{ClO}_4]$	523
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})]$	423
Met	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]$	811
	$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2]$	711
	$[\text{Pd}[(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})] [\text{ClO}_4]$	510
	$[\text{Pd}[(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})]$	409

Por ultimo, es interesante mencionar que se obtuvo un monocristal del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$ sintetizado por esta vía, y que su estudio por difracción de rayos X produjo idénticos datos estructurales que los presentados más arriba para el mismo complejo obtenido como producto no deseado en la búsqueda de los complejos mixtos $[\text{Pd}(\text{bpzm})(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})][\text{ClO}_4]_2$.