

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

III.1.1 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos preparados se realizaron en la región comprendida entre 4000 y 200 cm^{-1} en un espectrofotómetro PERKIN – ELMER modelo 16F PC FT-IR y en un espectrómetro FT-IR Nicolet 550. Las muestras se prepararon utilizando suspensiones de nájol en polietileno.

III.1.2 Análisis Elemental

Los análisis C, H y N se realizaron en un micro analizador automático CARLOS ERBA EA- 1108. Para facilitar la combustión de las muestras, se quemaron en presencia de V_2O_5 y MgO.

III.1.3 Determinación de puntos de fusión o descomposición

Los puntos de fusión de los complejos se determinaron mediante un aparato SANYO modelo GALLENKAMP, compuesto de un microscopio y placa calefactora con regulador de temperatura.

III.1.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN fueron realizados tanto en espectrofotómetros Bruker AC 200 y AC300, utilizando como patrón interno el tetrametilsilano y ácido fosfórico respectivamente.

III.1.5 Espectrometría de masas F.A.B

El análisis por espectrometría de masas fue realizado en un FISONS VG AUTOESPEC. Los iones fueron producidos por FAB estático con un haz de átomos de cesio. El espectrómetro de masas operó con un voltaje de aceleración de 8Kv. Se trata de un equipo magnético trisector de alta resolución (600000 al 10 % valle). Se opero a 1000 de resolución. El ciclo de barrido es de 5 scan por segundo. Los datos encontrados en el espectro de masas corresponden a un barrido simple. La calibración se realizo con CsI.

III.1.6 Desechado de disolventes

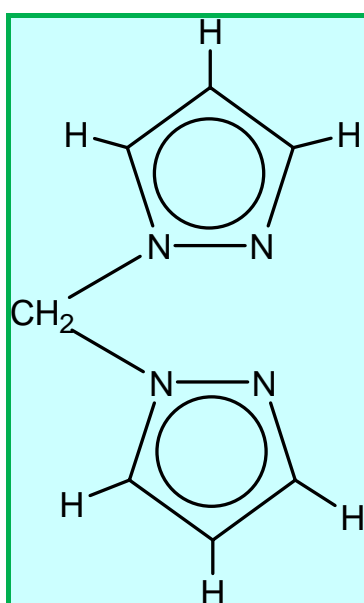
Todos los disolventes utilizados fueron previamente destilados y desecados por los procedimientos habituales.

III.2. PREPARACIÓN DE SUSTANCIAS DE PARTIDA

III.2.1. Preparación de bispirazolilmetano (bpzm)

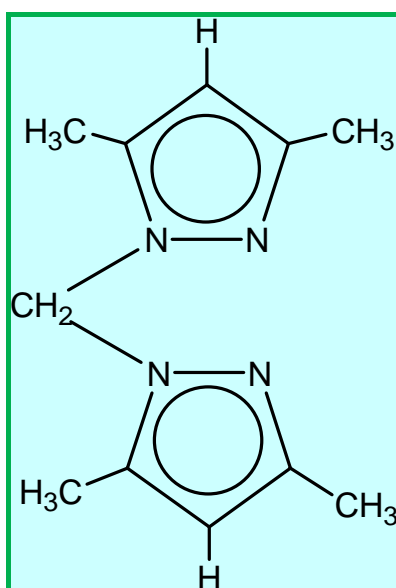
Como paso previo todos los reactivos deben de estar en el desecador un par de días antes de realizar la reacción. Pasados los dos días, se introducen en un matraz de dos bocas de 100 ml, 4 g de pirazol (58.8 mmol), 6.52 g (120 mmol) de KOH recientemente pulverizada y 0.75 g (17.7 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio que mediante agitación se transforma en una masa pastosa. Después de una hora de agitación vigorosa, añadimos 2.49 ml de CH_2Cl_2 , manteniendo la agitación cinco horas más. Pasado este tiempo se elimina el disolvente a vacío hasta sequedad absoluta

El producto obtenido se deja un par de días en el desecador para posteriormente purificarlo mediante sublimación utilizando el dedo frío. La temperatura de sublimación en las condiciones de nuestro laboratorio está entre los 105 y 120 °C.



III.2.2. Preparación de bis3,5dimetilpirazolilmetano (bpzm*)

Una mezcla de 5 g (52 mmol) de 3,5 dimetilpirazol, 0.8 g (2.57 mmol) de bromuro de tetrabutil amonio, 7.1 g (52 mmol) de carbonato potásico anhidro y 4 g (70 mmol) de KOH recientemente pulverizado se agitan vigorosamente de CH_2Cl_2 (153 ml), a reflujo, durante 8 horas. Transcurrido este tiempo se filtra en caliente, recogiendo por un lado la disolución sobre sulfato de magnesio anhidro y por otro el residuo sólido que se agita de nuevo en CH_2Cl_2 caliente para arrastrar la mayor parte del compuesto. Se repite este proceso un par de veces y, finalmente, se juntan todas las fracciones, dejando agitar 15 minutos más sobre sulfato de magnesio, se separa éste por filtración y la disolución se lleva a sequedad. El sólido blanco cristalino se obtiene purificando el producto crudo por sublimación a 110°C .



III.2.3. Preparación de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$

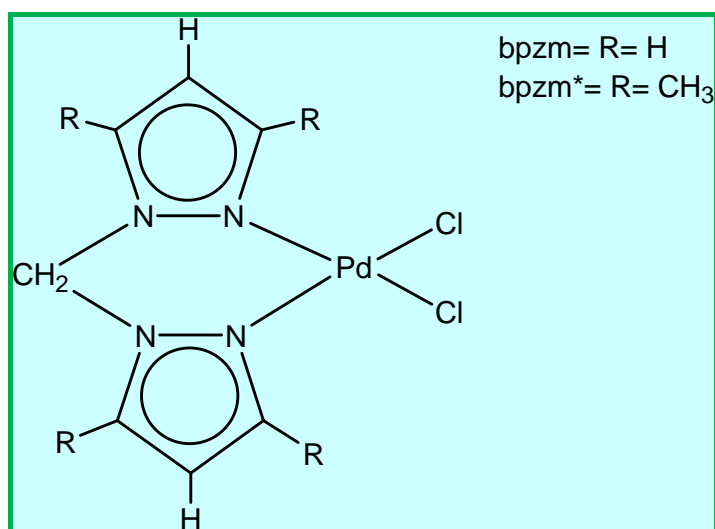
Una suspensión de 2 g (11.3 mmol) de PdCl_2 en benzonitrilo (50 ml) se mantuvo a reflujo durante 1 hora. Posteriormente se filtra en caliente sobre un matraz que contiene 100 ml de hexano y con agitación vigorosa.

Se obtiene un precipitado amarillo que se filtra, se seca al aire y se lava con hexano.

III.2.4. Preparación de $\text{Pd}(\text{N} - \text{N})\text{Cl}_2$

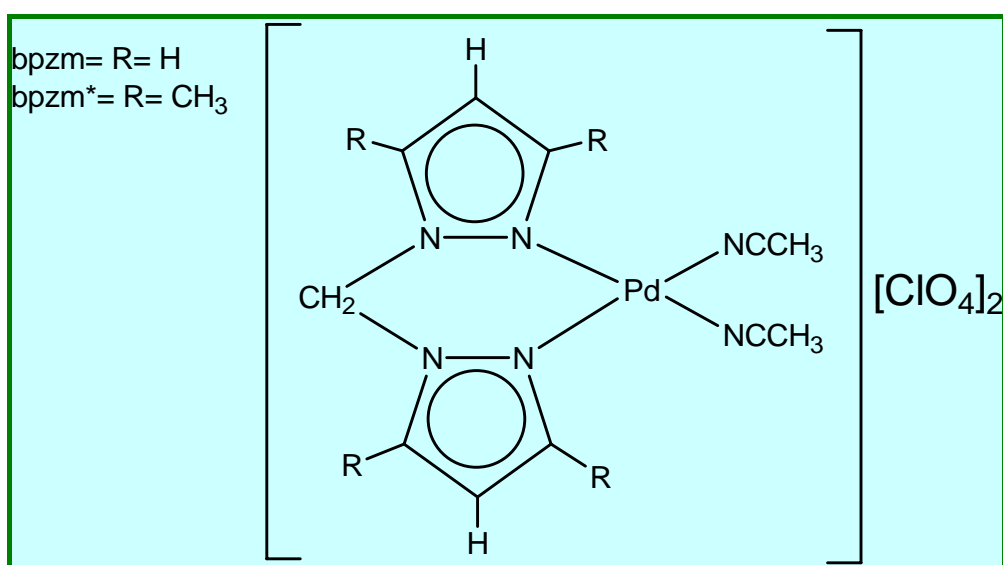
Una disolución en diclorometano del ligando correspondiente se le añade a otra de $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ en estequiometria 1:1 en la mínima cantidad del mismo disolvente, dejando en agitación durante 2 horas.

Transcurridas las dos horas, filtramos los precipitados que son de color anaranjado, y los lavamos con éter etílico, secándolos al aire.



III.2.5. Preparación de $[\text{Pd}(\text{N} - \text{N})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_2$

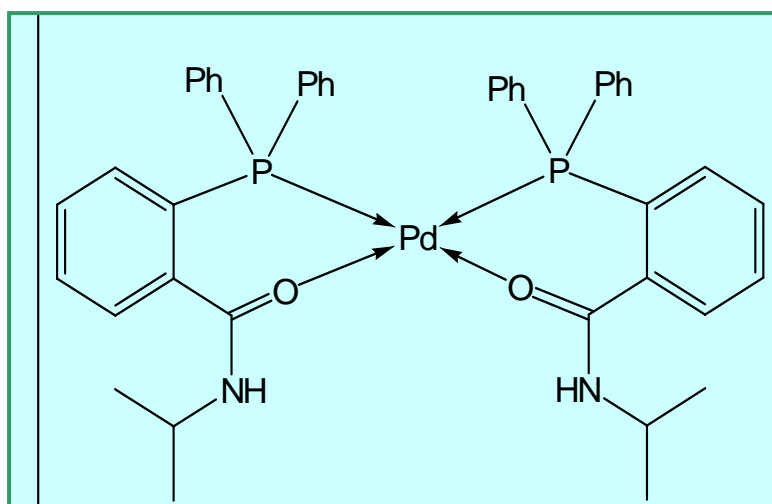
A una suspensión de $\text{Pd}(\text{N} - \text{N})\text{Cl}_2$ en 10 ml de acetonitrilo se le añadió la cantidad estequiometria (1:2) de AgClO_4 . En loa compuestos de Paladio, inmediatamente apareció un precipitado esponjoso de AgCl en una disolución amarilla. Tras separar el AgCl se eliminó disolvente a presión reducida hasta un volumen final aproximado de 5 ml. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido que se separó por filtración, se lavó con éter etílico y se secó al aire.



III.3. PREPARACIÓN DE $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{R})_2][\text{ClO}_4]_2$ $\{\text{R} = \textit{i}\text{Pr}, \text{Ph}, \textit{p}\text{-Me-C}_6\text{H}_4, \textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\}$.

III.3.1. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH-}\textit{i}\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,1268 g (0,17 mmol) de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH-}\textit{i}\text{Pr}$ se disolvieron en 5 ml de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,07 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,0757 g (0,17 mmol) de AgClO_4 , la mezcla se mantuvo en agitación durante media hora y a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido que se filtró, se lavó con éter y se secó al aire.



<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Amarillo	73	235

❖ Análisis elemental (%):

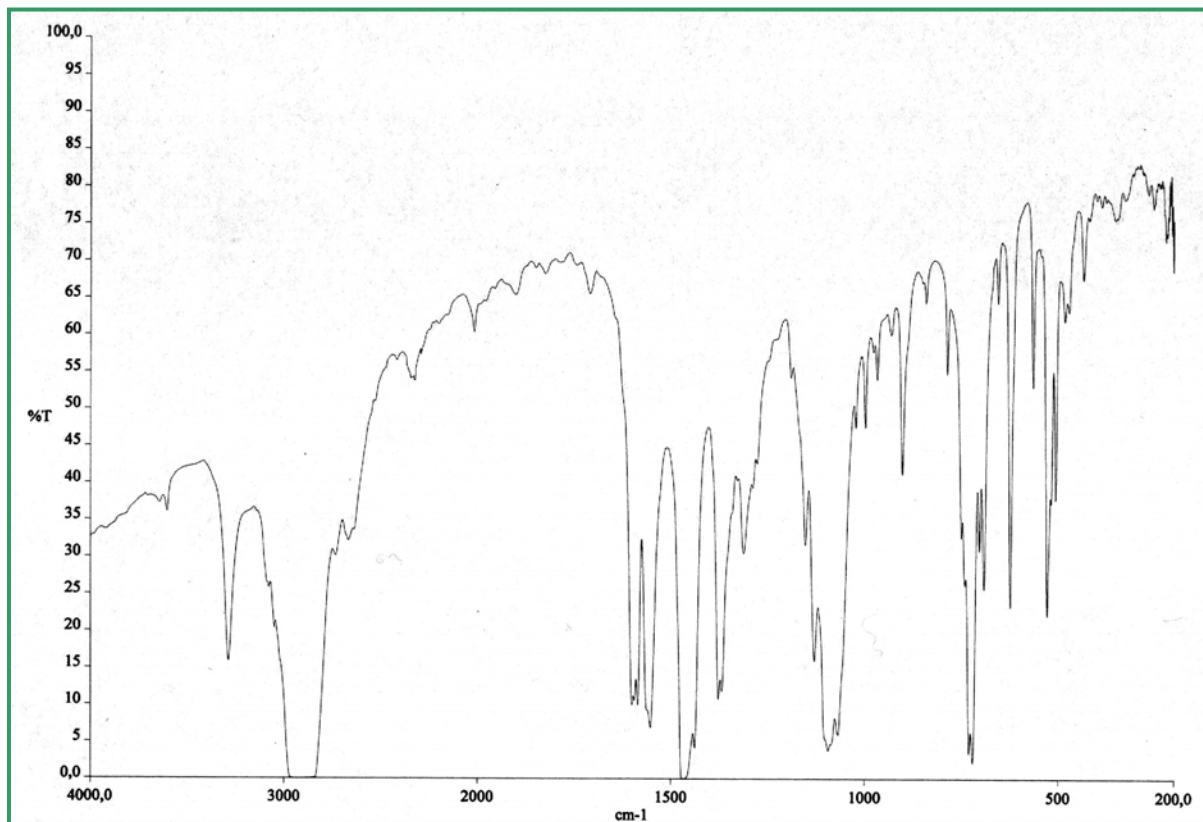
	C	H	N
Exp.	65.8	5.7	3.6
Calc.	66.0	5.5	3.5

❖ I.R. (v_{\max}/cm^{-1})

NH: 3287

ClO₄: 1093, 624

CO: 1600-1584

PPh₂: 527-506

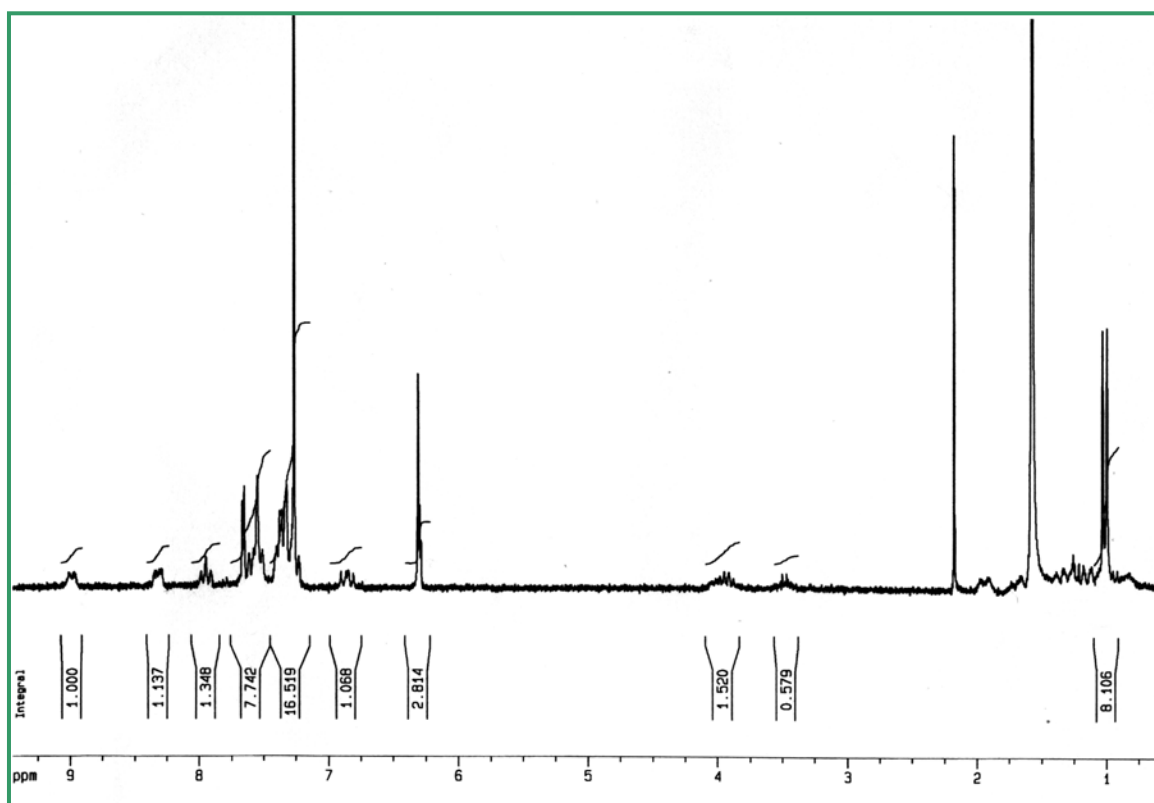
Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

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

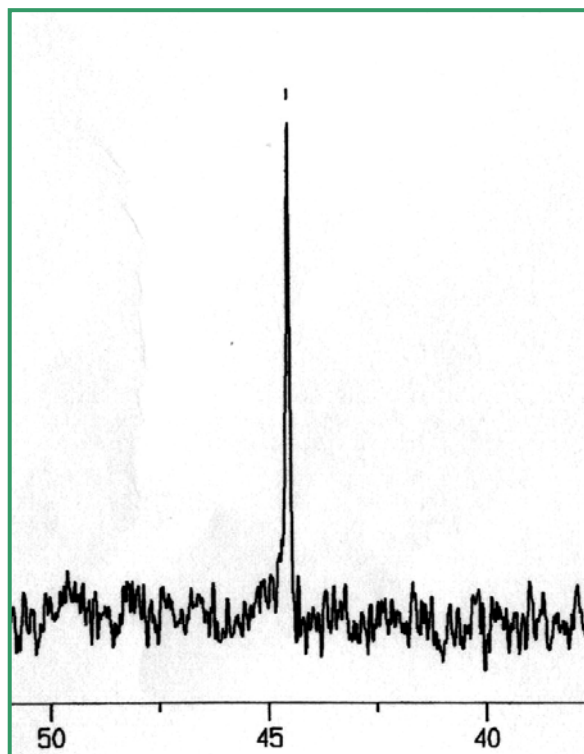
- 8.89 (d, 2H, NH)
8.30 (m, 2H, P-C₆H₄-C)
7.92 (t, 2H, P-C₆H₄-C)
7.65 (d, 2H, P-C₆H₄-C)
7.58-7.51 (m, 8H, PPh₂)
7.40-7.28 (m, 12H, PPh₂)
6.90 (t, 2H, P-C₆H₄-C)
3.95 (m, 2H, CH de ⁱPr)
0.94 (d, 12H, CH₃ de ⁱPr)

δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P

44.53



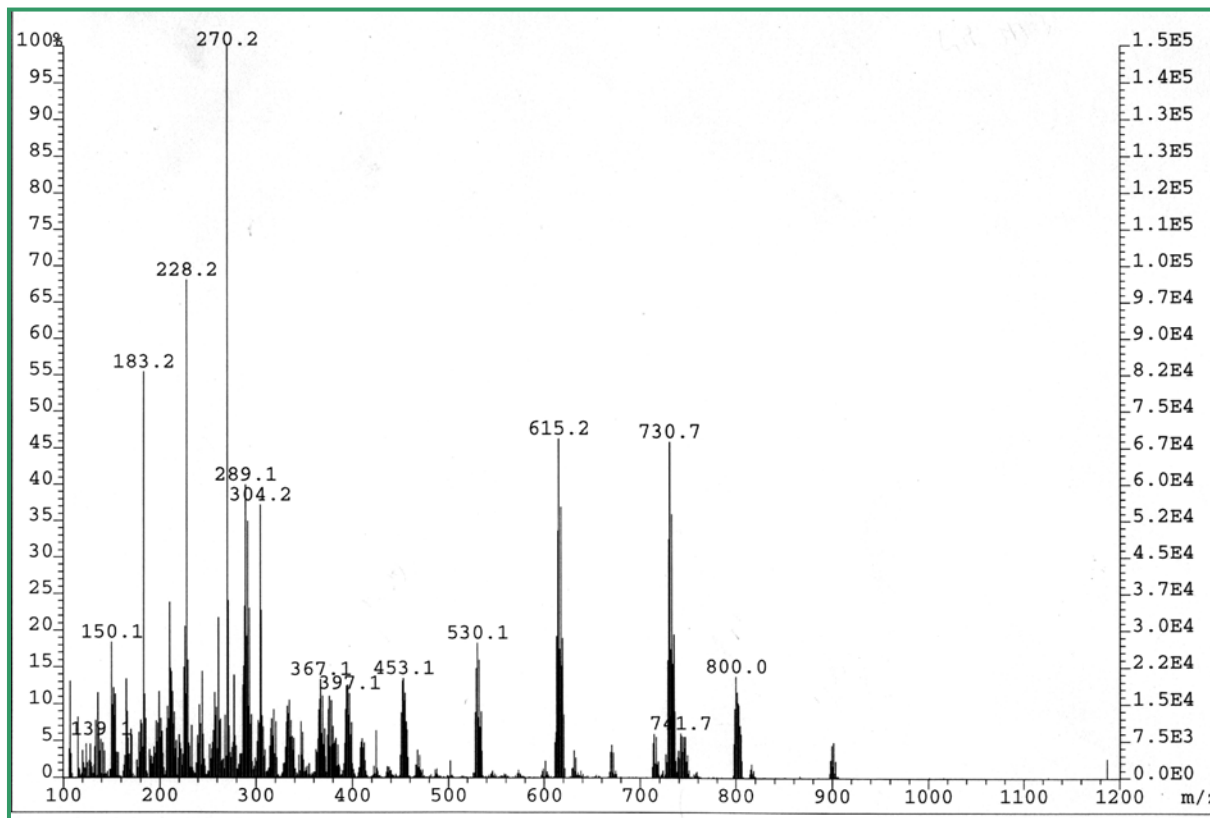
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-ⁱPr)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN-³¹P de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-ⁱPr)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃

❖ F.A.B.(+)

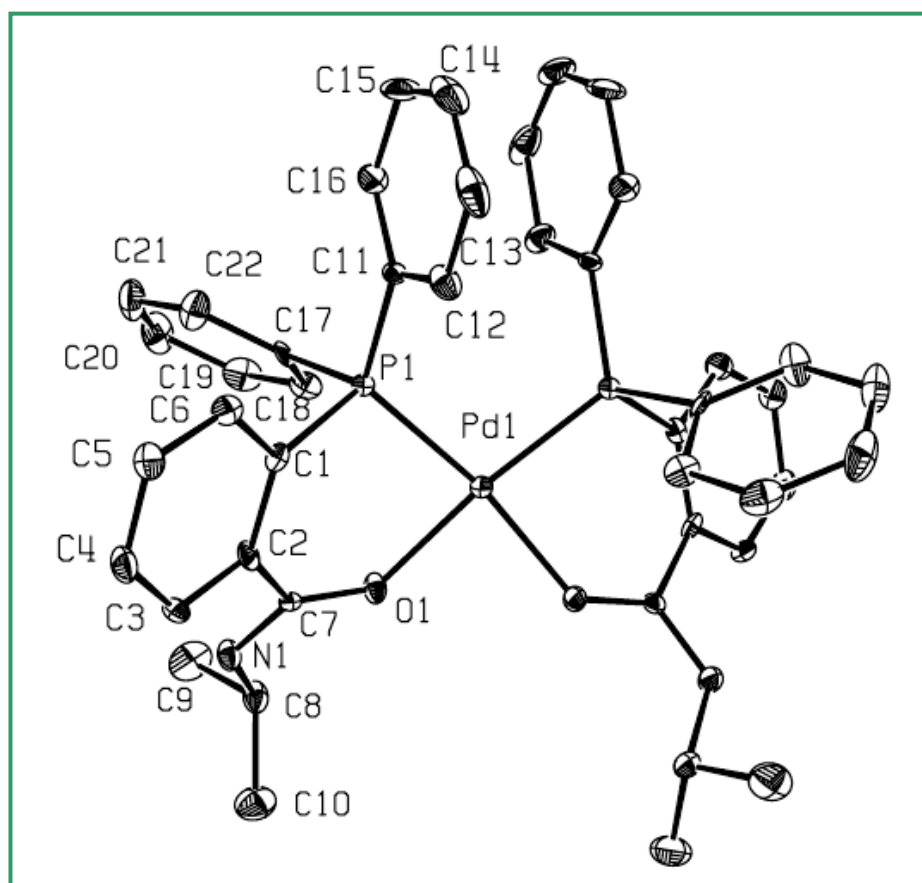
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2]$	800
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]$	900
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})]$	453



Espectro de FAB(+) de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$ en NBA

❖ DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$

La estructura cristalina del complejo ha sido comprobada por difracción de rayos X de monocristal. A continuación se muestran los parámetros cristalográficos más relevantes, así como las longitudes y los ángulos de enlace (Tablas III.1. y III.2., respectivamente) del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$.



Estructura cristalina del $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$

Tabla III.1. Datos cristalográficos del compuesto

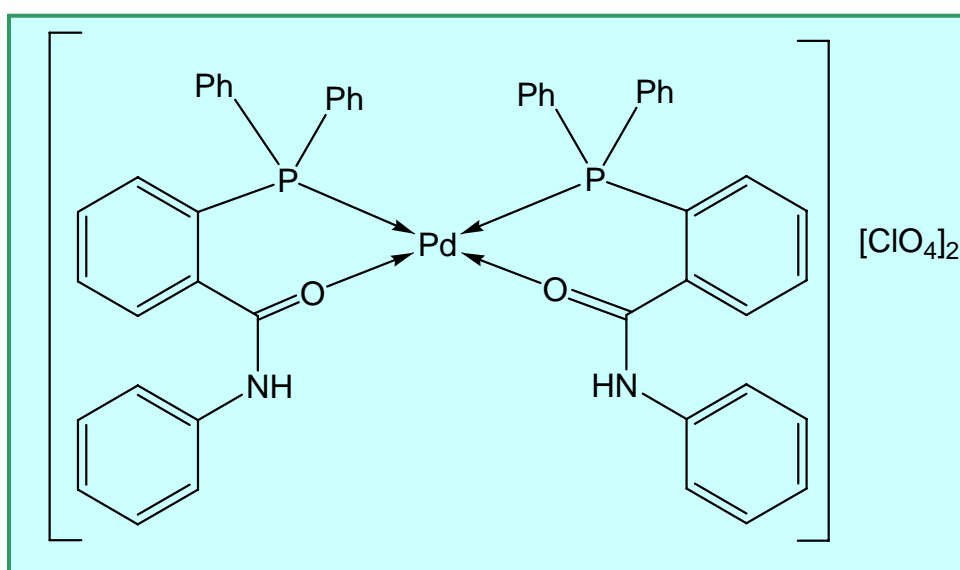
<i>Fórmula empírica</i>	C ₄₄ H ₄₄ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ P ₂ Pd
<i>Peso molecular</i>	1000.05
<i>Temperatura</i>	100(2) K
<i>Longitud de onda</i>	0.71073 Å
<i>Sistema cristalino</i>	Ortorrómbico
<i>Grupo espacial</i>	Pbnn
<i>Dimensiones de la celdilla unidad</i>	a = 10.2127(4) Å α = 90°. b = 17.8225(8) Å β = 90°. c = 24.5073(11) Å γ = 90°.
<i>Volumen</i>	4460.7(3) Å ³
<i>Z</i>	4
<i>Densidad (calculada)</i>	1.489 Mg/m ³
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.667 mm ⁻¹
<i>F(000)</i>	2048
<i>Tamaño del cristal</i>	0.11 x 0.10 x 0.08 mm ³
<i>Rango de theta para la colección de datos</i>	2.16 to 28.21°.
<i>Rango de índices</i>	-13<=h<=13, -23<=k<=22, -32<=l<=32
<i>Colección de reflexiones</i>	48947
<i>Reflexiones independientes</i>	5328 [R(int) = 0.0591]
<i>Corrección de la absorción</i>	Ninguna
<i>Método de refinamiento</i>	Full-matrix least-squares on F ²
<i>Datos/ restricciones/ parámetros</i>	5328 / 0 / 269
<i>Goodness-of-fit on F²</i>	1.008
<i>Final R índices [I>2sigma(I)]</i>	R1 = 0.0834, wR2 = 0.2143
<i>R índices (todos los datos)</i>	R1 = 0.0919, wR2 = 0.2215
<i>Mayor diferencia entre picos y valles</i>	3.746 and -1.326 e.Å ⁻³

Tabla III.2. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para la estructura cristalina de $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NH^iPr)_2][ClO_4]_2$

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

III.3.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,139 g (0,17 mmol) de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}$ se disolvieron en 5 ml de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,07 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,0757 g (0,17 mmol) de AgClO_4 , la mezcla se mantuvo en agitación durante media hora y a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido que se filtró, se lavó con éter y se secó al aire.



<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Amarillo	68	194

❖ Análisis elemental (%):

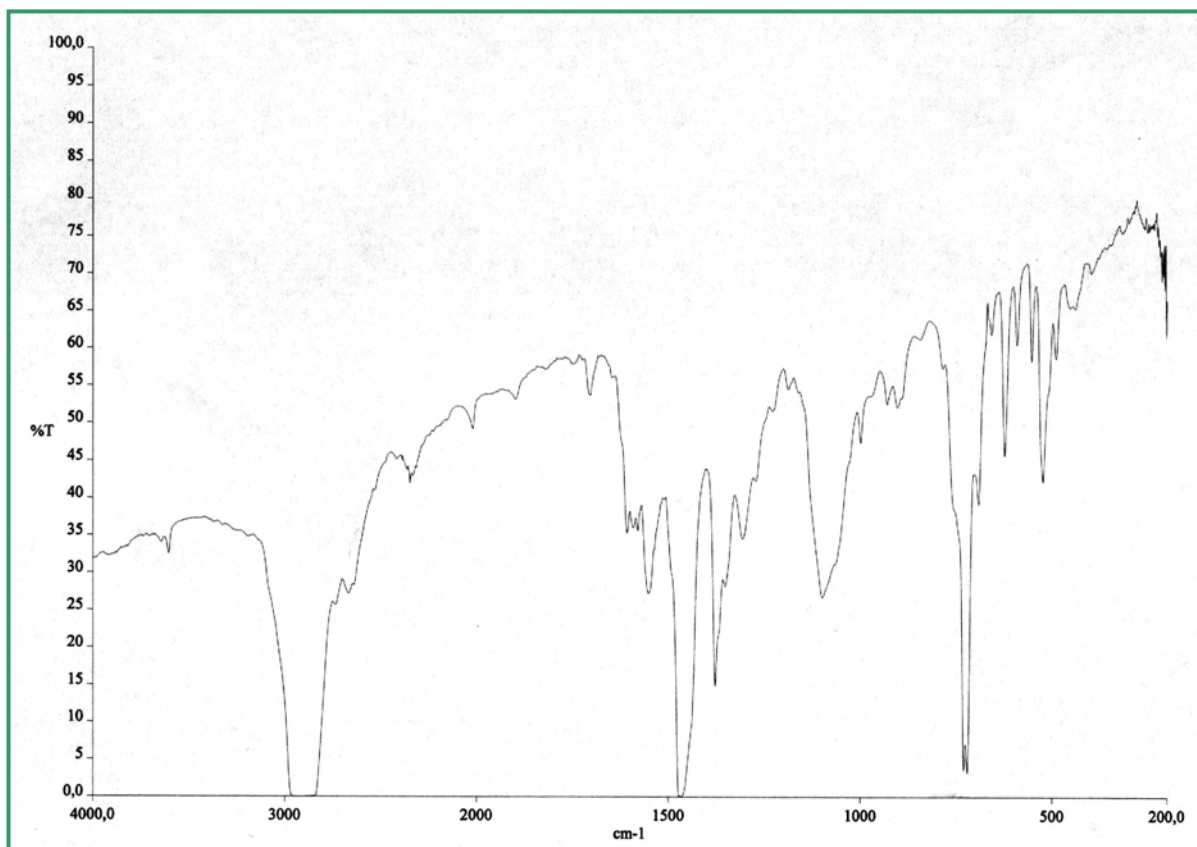
	C	H	N
Exp.	69.3	4.9	3.3
Calc.	69.1	4.6	3.2

❖ I.R. ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)

CO: 1606-1578

ClO₄: 1097, 623

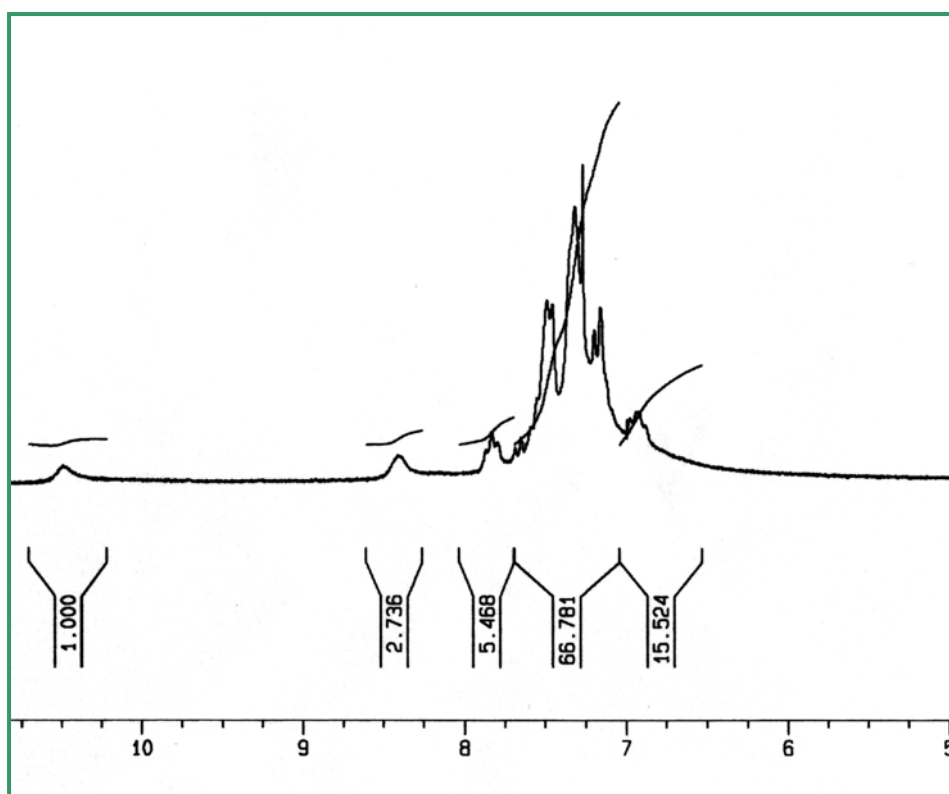
NH: 3336

PPh₂: 523

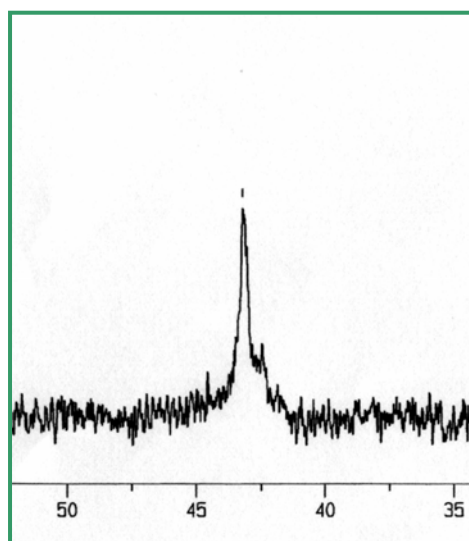
Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

❖ R.M.N. (CDCl₃, 200 MHz)

<u>δ (ppm)/TMS, ¹H</u>	<u>δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P</u>
10.49 (br, 2H, NH)	43.21
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)	



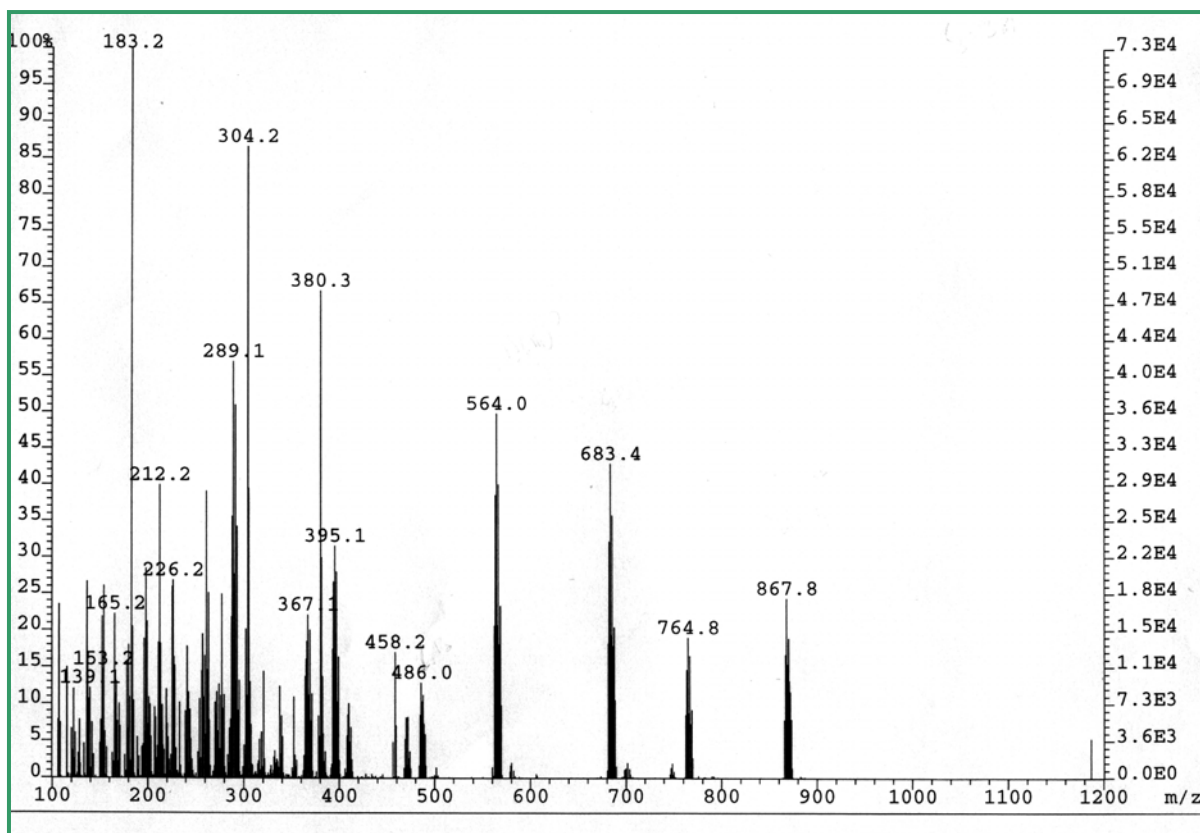
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-Ph)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN-³¹P de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-Ph)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃

❖ F.A.B.(+)

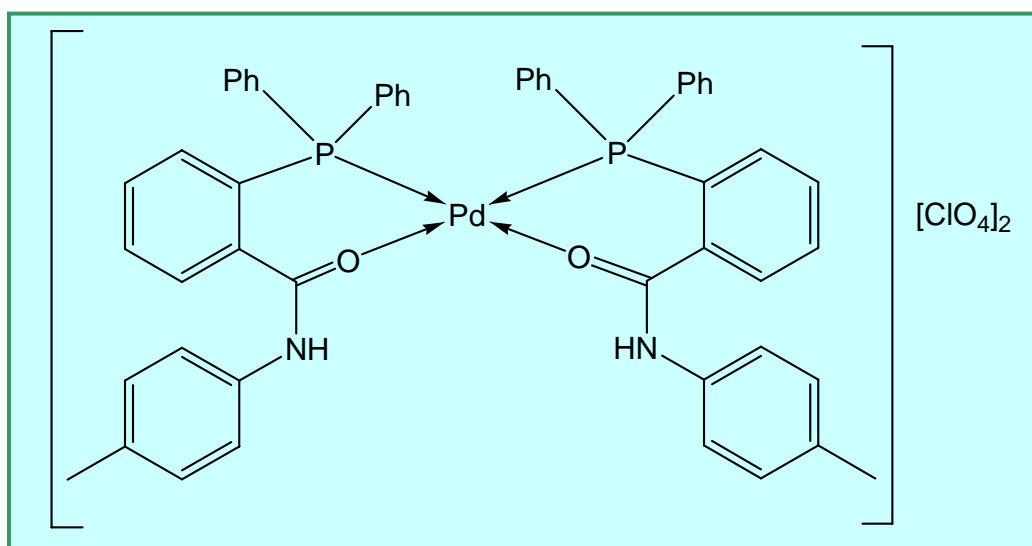
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph})_2]$	868
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph})][\text{ClO}_4]_2$	683
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph})]$	486



Espectro de FAB(+) de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]_2$ en NBA

III.3.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,07 g (0,17 mmol) de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ se disolvieron en 5 ml de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,034 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,0367 g (0,17 mmol) de AgClO_4 , la mezcla se mantuvo en agitación durante media hora y a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido que se filtró, se lavó con éter y se secó al aire.



<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Amarillo	68	231

❖ Análisis elemental (%):

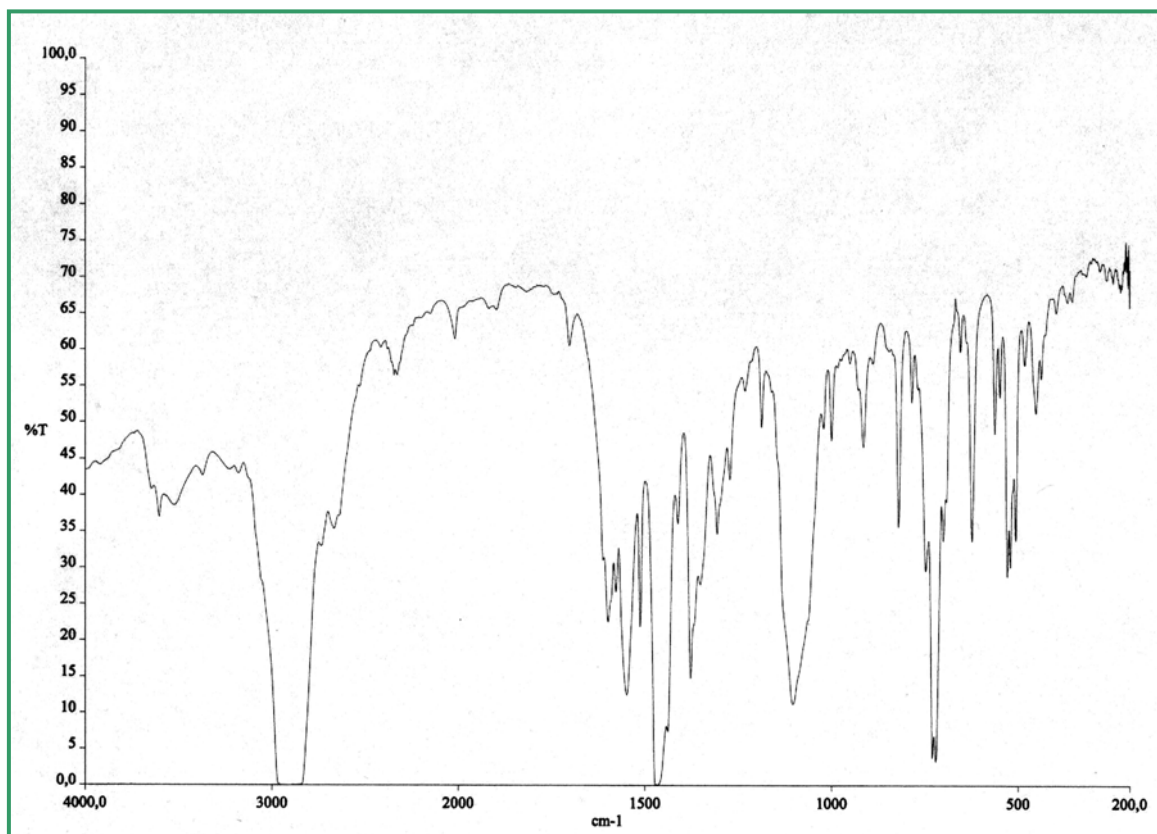
	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Exp.	69.9	5.1	3.3
Calc.	69.6	4.9	3.1

❖ I.R. (v_{\max}/cm^{-1})

NH: 3371

ClO₄: 1103, 624

CO: 1598-1577

PPh₂: 528, 520

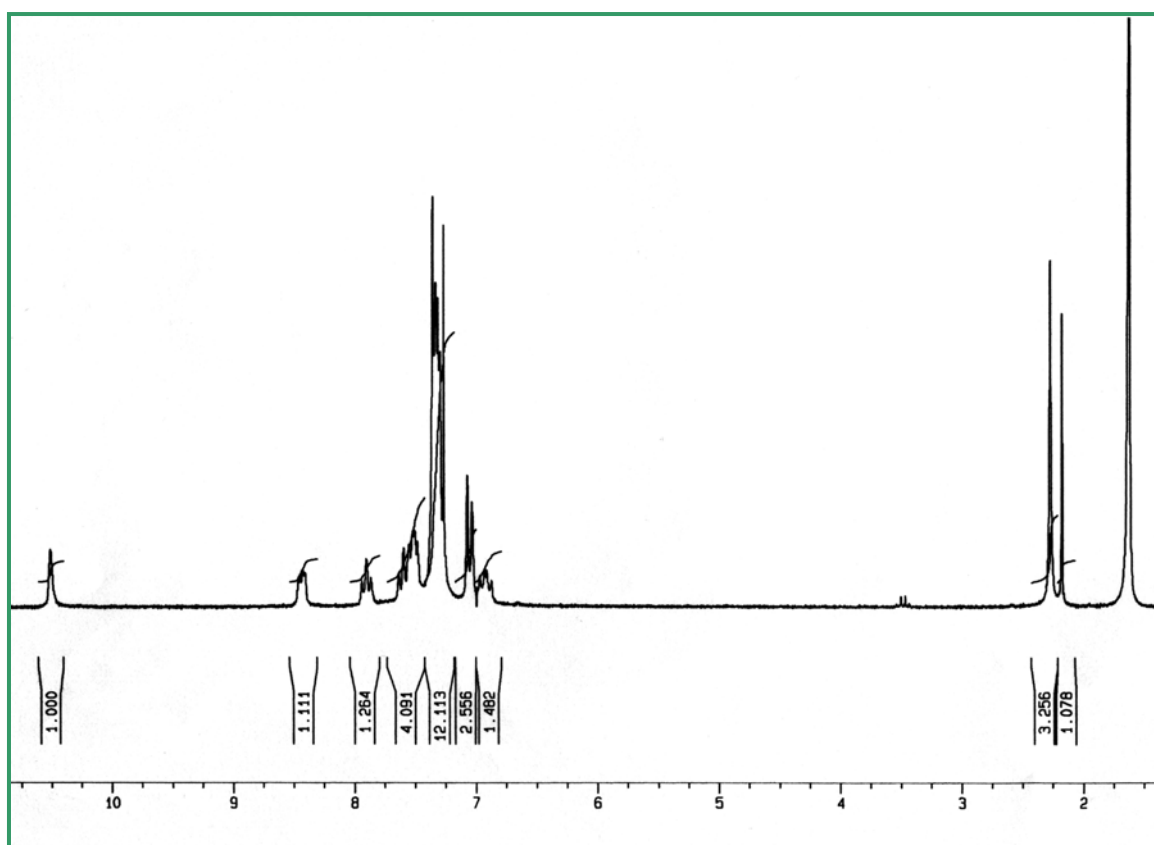
Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2][\text{ClO}_4]_2$ en nújol

❖ R.M.N. (CDCl₃, 200 MHz)δ (ppm)/TMS, ¹H

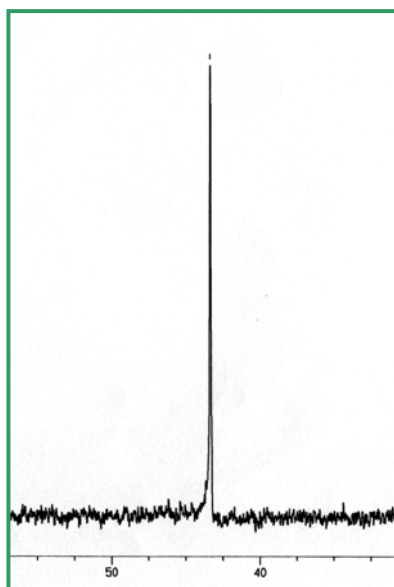
10.51 (s, 2H, NH)

8.46-8.41 (m, 2H, P-C₆H₄-C)7.88 (t, 2H, P-C₆H₄-C)7.55-7.48 (m, 8H, PPh₂)7.36-7.28 (m, 20H, PPh₂ + N-C₆H₄-Me)7.05 (d, 2H, P-C₆H₄-C)6.94 (t, 2H, P-C₆H₄-C)2.27 (s, 6H, CH₃)δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P

43.34



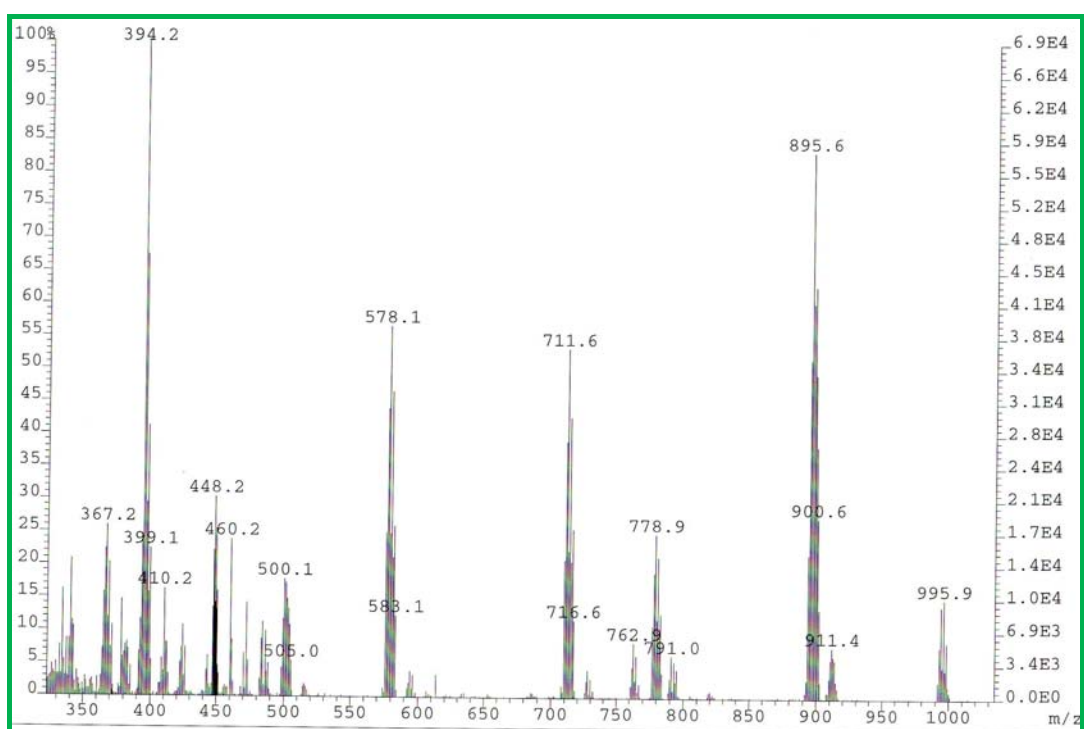
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-C₆H₄-CH₃)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN-³¹P de $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-CH_3)_2][ClO_4]_2$ en $CDCl_3$

❖ F.A.B.(+)

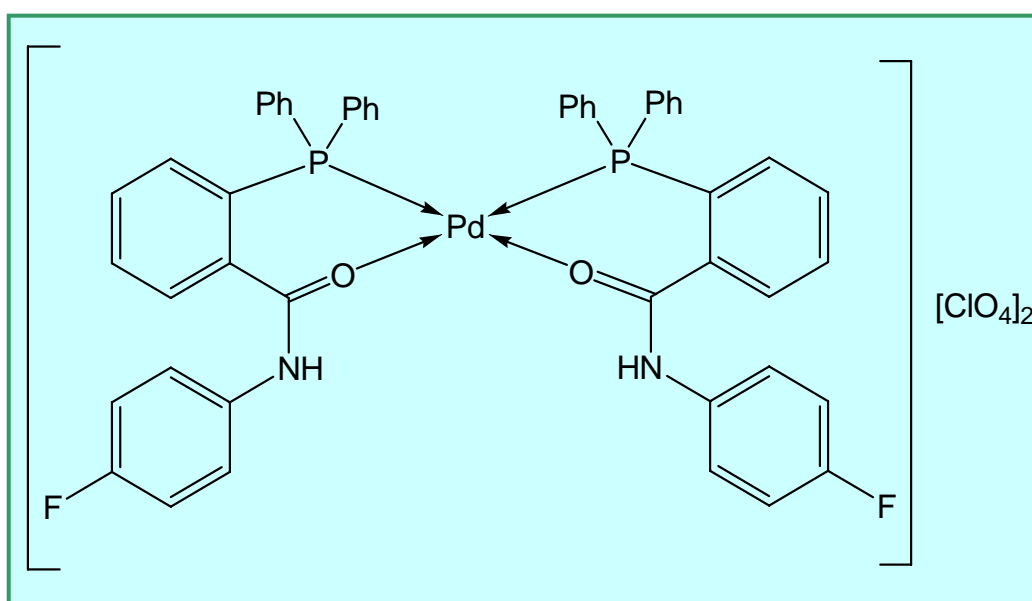
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2][\text{ClO}_4]$	995
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2]$	895
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)]$	500



Espectro de FAB(+) de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2][\text{ClO}_4]_2$ en NBA

III.3.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,146 g (0,17 mmol) de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$ se disolvieron en 5 ml de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,07 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,0757 g (0,17 mmol) de AgClO_4 , la mezcla se mantuvo en agitación durante media hora y a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido que se filtró, se lavó con éter y se secó al aire.



<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Amarillo	74	191

❖ Análisis elemental (%):

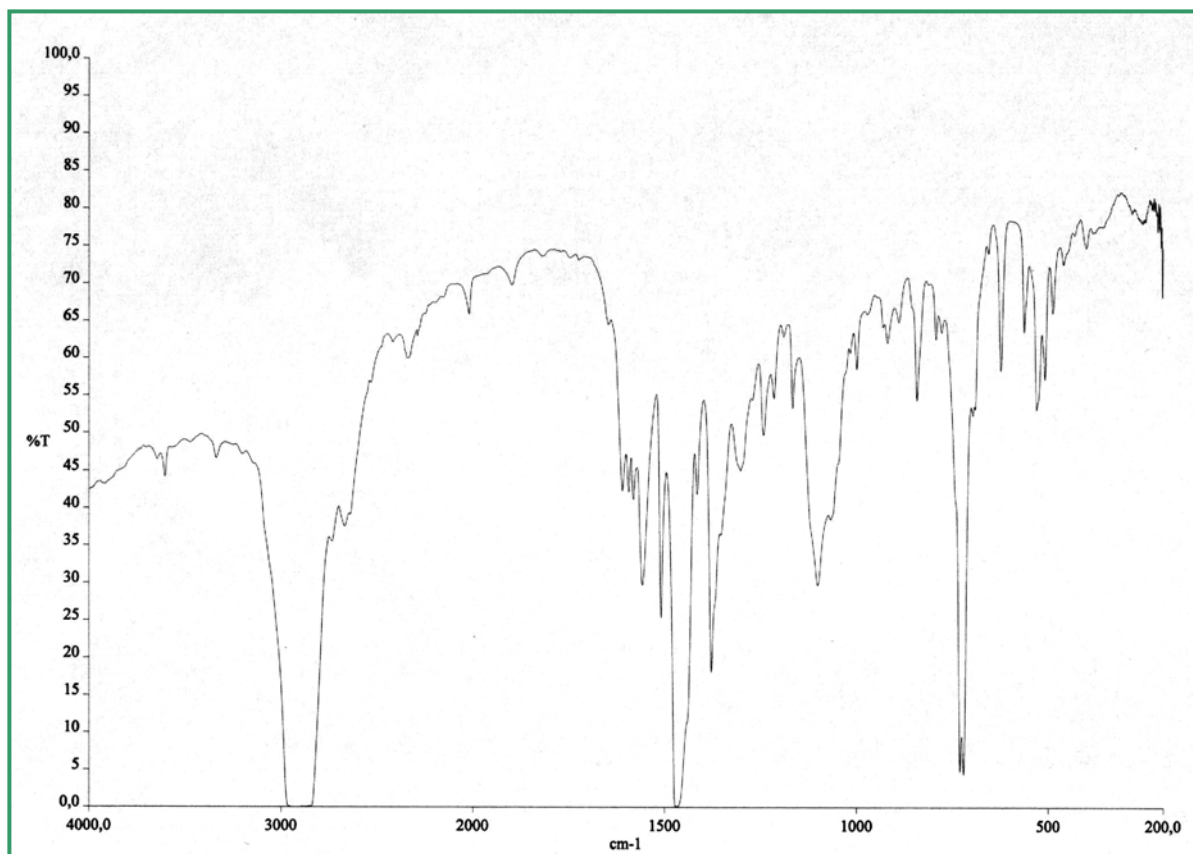
	C	H	N
Exp.	66.4	4.5	3.4
Calc.	66.3	4.2	3.1

❖ I.R. ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)

NH: 3336

ClO₄: 1100, 623

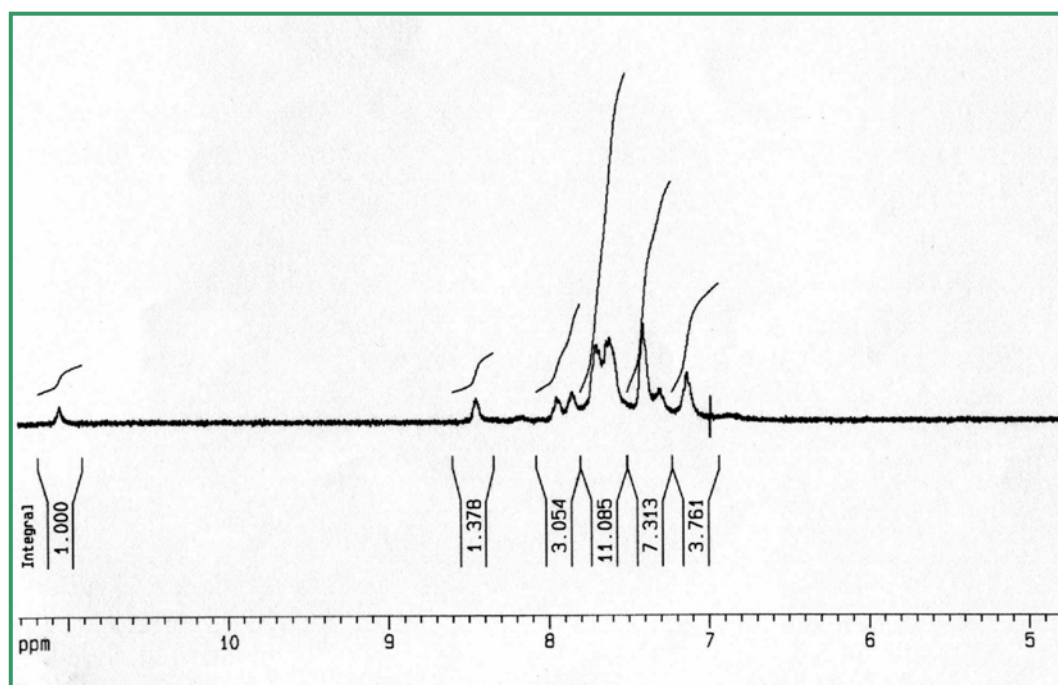
CO: 1609-1580

PPh₂: 529, 507

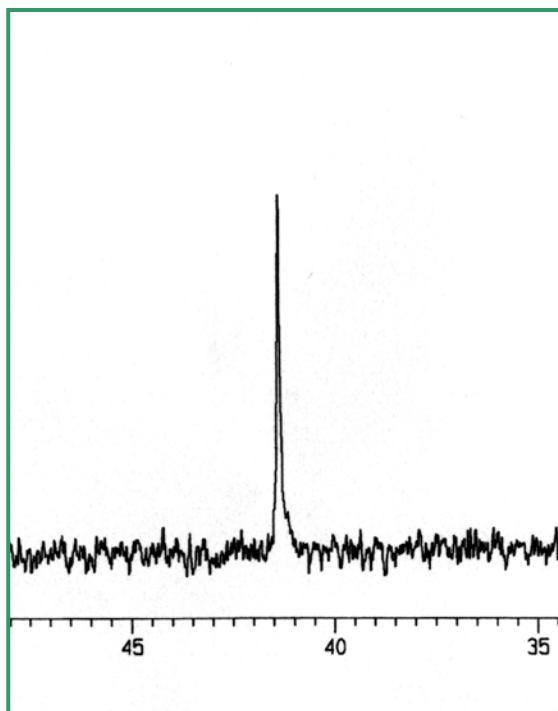
Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

❖ R.M.N. (Me₂CO-d₆, 400 MHz)

<u>δ (ppm)/TMS, ¹H</u>	<u>δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P</u>	<u>δ(ppm), ¹⁹F</u>
11.05 (s, 2H, NH)	41.39	-120.30
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, 16H, PPh ₂ + N-C ₆ H ₄ -F)		
7.40-7.30 (m, 12H, PPh ₂)		
6.99 (d, 2H, P-C ₆ H ₄ -C)		



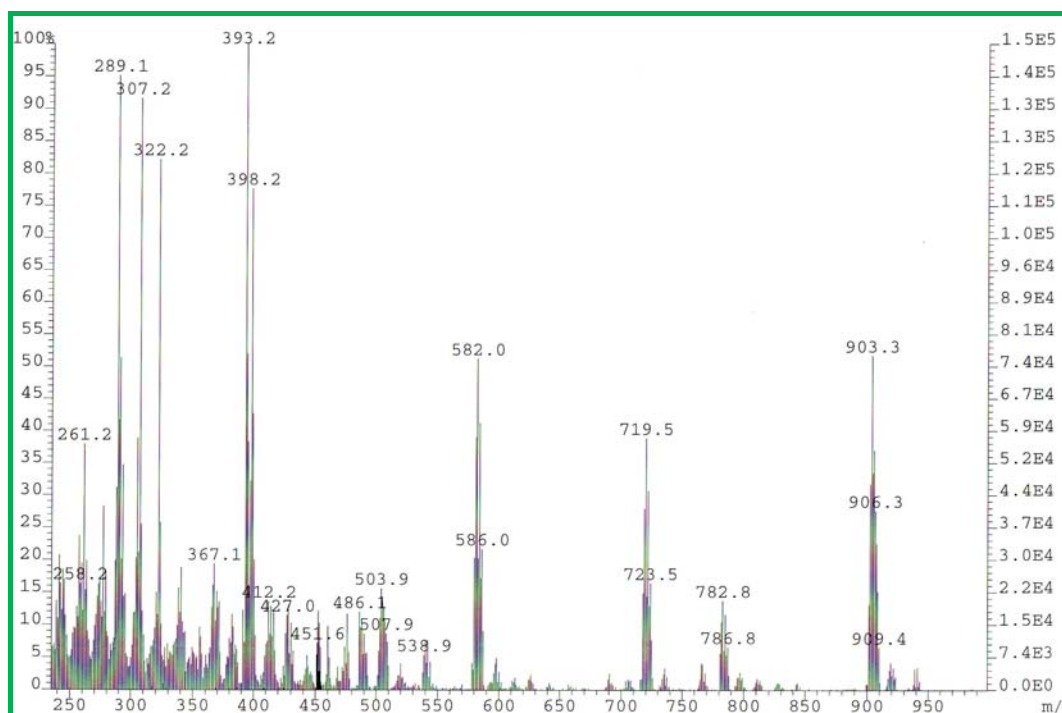
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-C₆H₄-F)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN-³¹P de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-C₆H₄-F)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃

❖ F.A.B.(+)

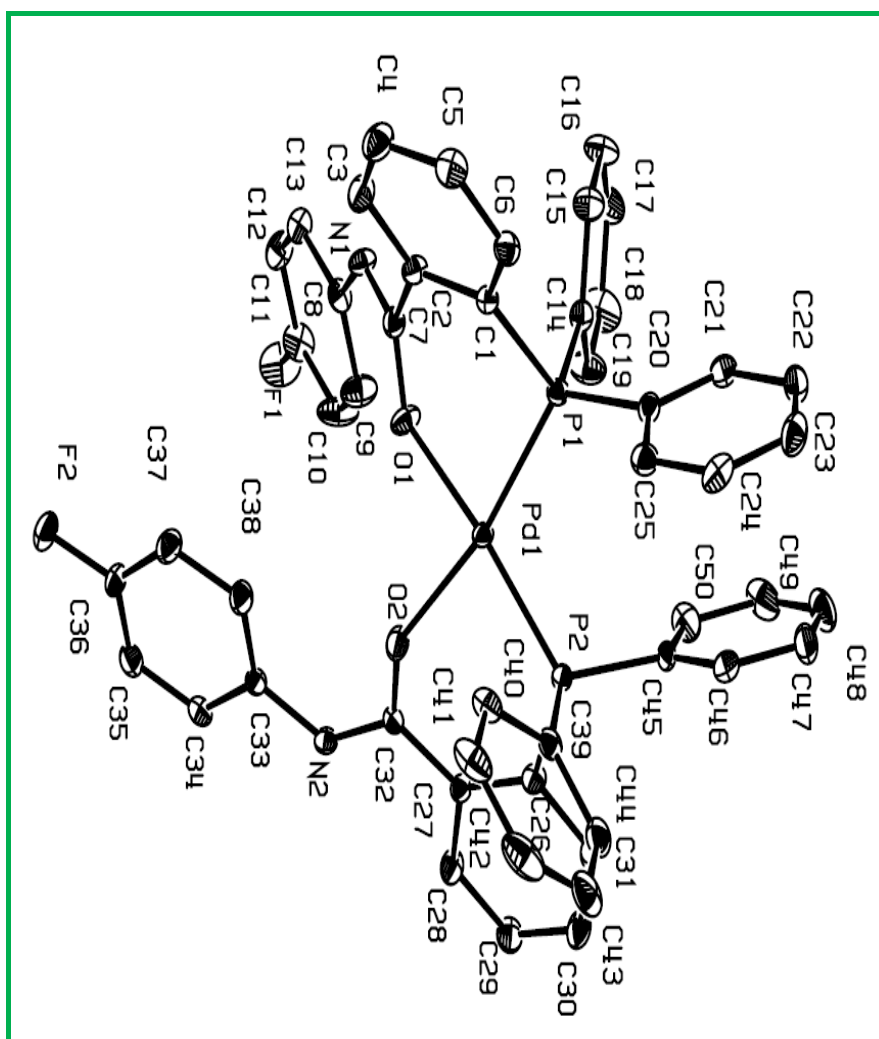
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -F) ₂]	906
[Pd(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -F)]	507



Espectro de FAB(+) de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CO-NH-C₆H₄-F)₂][ClO₄]₂ en NBA

❖ DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{F})_2][\text{ClO}_4]_2$

La estructura cristalina del complejo ha sido comprobada por difracción de rayos X de monocristal. A continuación se muestran los parámetros cristalográficos más relevantes, así como las longitudes y los ángulos de enlace (Tablas III.3. y III.4., respectivamente) del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{F})_2][\text{ClO}_4]_2$.



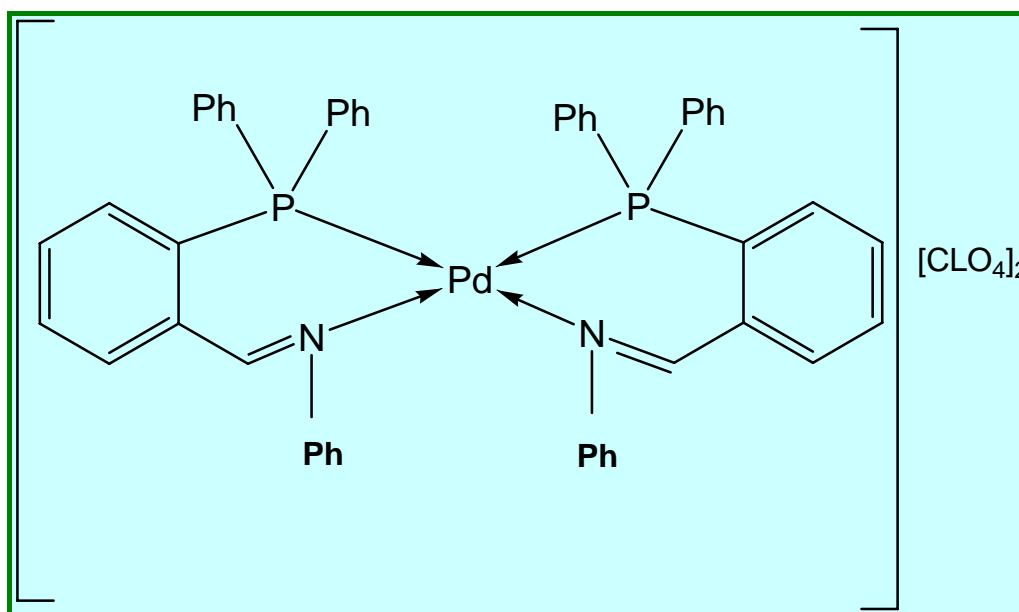
Estructura cristalina del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{F})_2][\text{ClO}_4]_2$

Tabla III.3. Datos cristalográficos del compuesto $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NH-F)_2][ClO_4]_2$	
<i>Fórmula empírica</i>	C ₅₀ H ₃₈ Cl ₂ F ₂ N ₂ O ₁₀ P ₂ Pd
<i>Peso molecular</i>	1104.06
<i>Temperatura</i>	100(2) K
<i>Longitud de onda</i>	0.71073 Å
<i>Sistema cristalino</i>	monoclinic
<i>Grupo espacial</i>	P21/n
<i>Dimensiones de la celdilla unidad</i>	a = 12.4876(5) Å α = 90°. b = 19.6441(7) Å β = 91.1520(10)°. c = 19.2333(7) Å γ = 90°.
<i>Volumen</i>	4717.1(3) Å ³
<i>Z</i>	4
<i>Densidad (calculada)</i>	1.555 Mg/m ³
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.645 mm ⁻¹
<i>F(000)</i>	2240
<i>Tamaño del cristal</i>	0.15 x 0.08 x 0.06mm ³
<i>Rango de theta para la colección de datos</i>	1.48 to 28.21°.
<i>Rango de índices</i>	-15<=h<=16, -26<=k<=25, -24<=l<=25
<i>Colección de reflexiones</i>	54276
<i>Reflexiones independientes</i>	11001 [R(int) = 0.0588]
<i>Corrección de la absorción</i>	Ninguna
<i>Método de refinamiento</i>	Full-matrix least-squares on F ²
<i>Datos/ restricciones/ parámetros</i>	11001 / 0 / 622
<i>Goodness-of-fit on F²</i>	1.652
<i>Final R índices [I>2sigma(I)]</i>	R1 = 0.0821, wR2 = 0.2053
<i>R índices (todos los datos)</i>	R1 = 0.0945, wR2 = 0.2117
<i>Mayor diferencia entre picos y valles</i>	8.261 and -1.381 e.Å ⁻³

III.4. PREPARACIÓN DE $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{R})_2][\text{ClO}_4]_2$ {R = Ph, ⁱPr, Et, Met}.

III.4.1. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,1 g (0,34 mmol) de 2-(difenilfosfino) benzaldehído ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHO}$) se disolvió en 10 mL de fenilamina (anilina). La disolución se mantuvo en agitación durante cinco horas a la temperatura de reflujo. Pasado este tiempo, la disolución se concentró hasta sequedad obteniendo un residuo naranja que se disolvió en 5 mL de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,07 g (0,17 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,075 g (0,34 mmol) de AgClO_4 y la mezcla se mantuvo en agitación durante treinta minutos. La disolución resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida hasta más o menos la mitad. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido de color naranja que se filtró, se lavo con éter y se secó al aire.



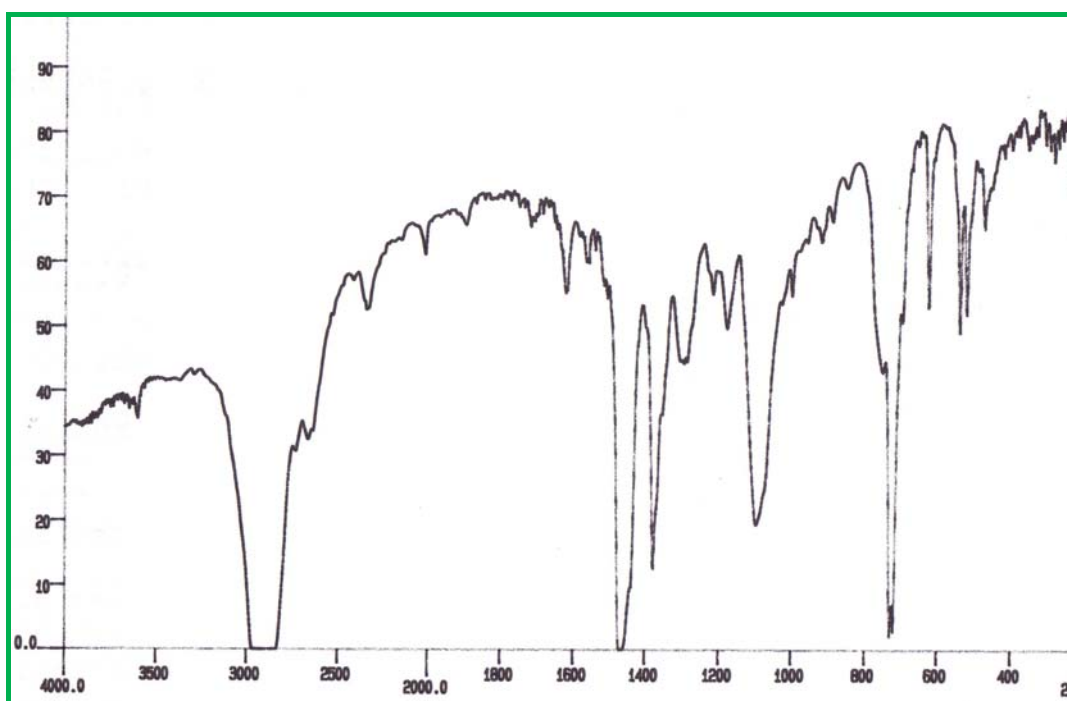
<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Naranja	61	193

❖ **Análisis elemental (%):**

	C	H	N
Exp.	72.2	5.5	3.3
Calc.	72.0	5.3	3.2

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

HC=N: 1622

ClO₄: 1096,624PPh₂: 520

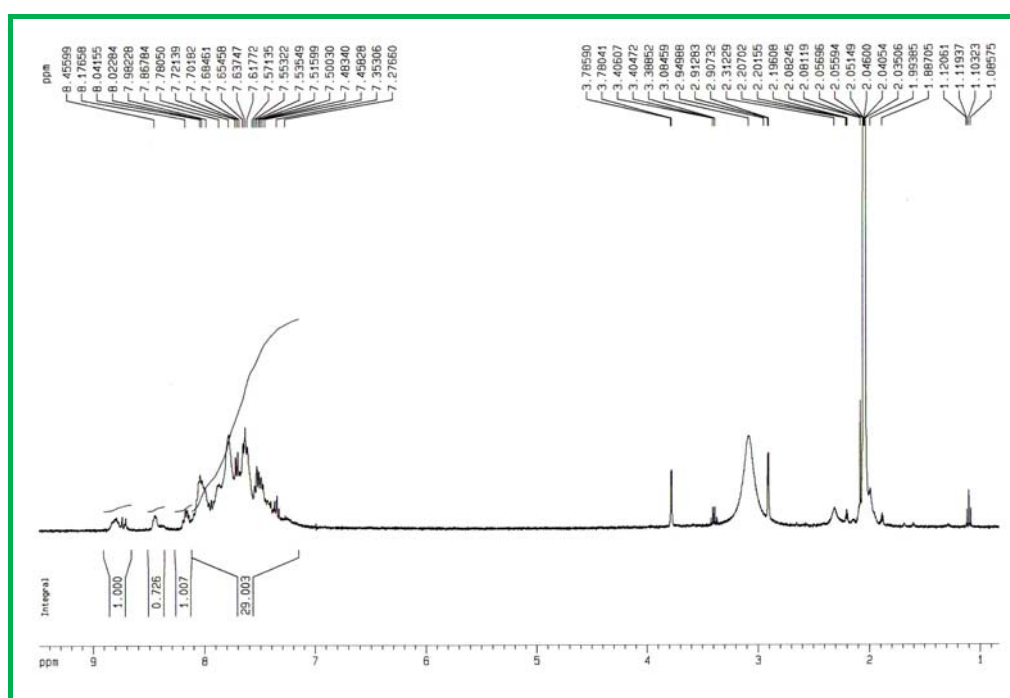
Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

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

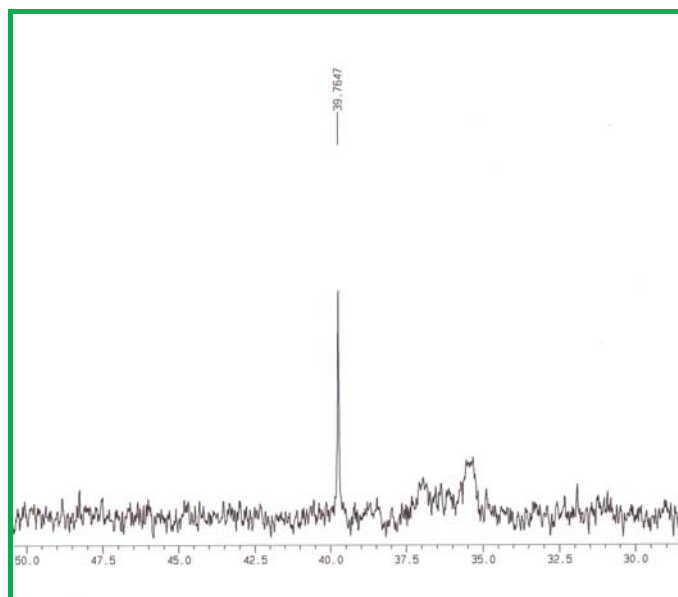
8.90 (m, 2H, HC=N)

8.45 (m, 2H, P-C₆H₄-C)8.17 (m, 2H, P-C₆H₄-C)8.04-7.27 (m, 34H, P-C₆H₄-C, PPh₂,
CH de Ph)δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P

39.76



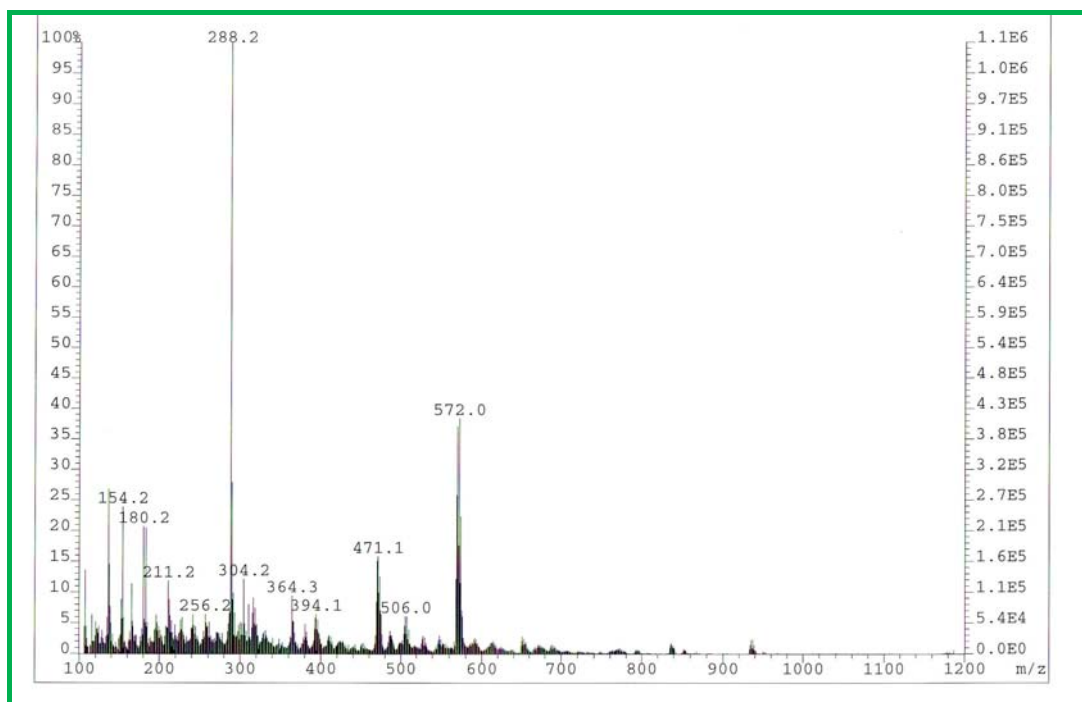
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CN-Ph)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN-³¹P de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CN-Ph)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃

❖ F.A.B.(+)

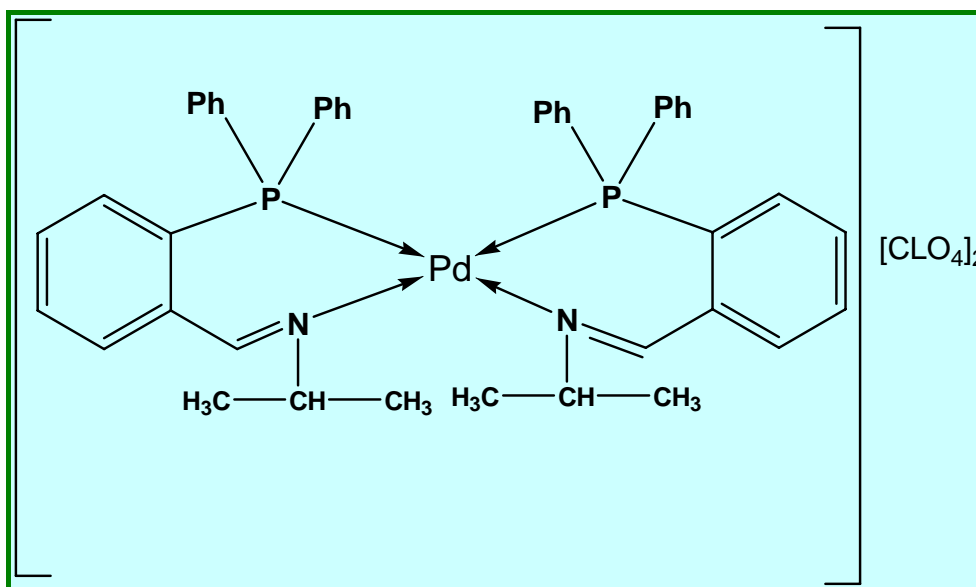
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]$	937
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})][\text{ClO}_4]$	572
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})]$	471



Espectro de FAB(+) de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Ph})_2][\text{ClO}_4]_2$ en NBA

III.4.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,05 g (0,17 mmol) de 2-(difenilfosfino) benzaldehído ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHO}$) se disolvió en 10 mL de isopropilamina. La disolución se mantuvo en agitación durante cinco horas a la temperatura de reflujo. Pasado este tiempo, la disolución se concentró hasta sequedad obteniendo un residuo blanco que se disolvió en 5 mL de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,033 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,036 g (0,17 mmol) de AgClO_4 y la mezcla se mantuvo en agitación durante treinta minutos. La disolución resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida hasta más o menos la mitad. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido de color naranja que se filtró, se lavo con éter y se secó al aire.



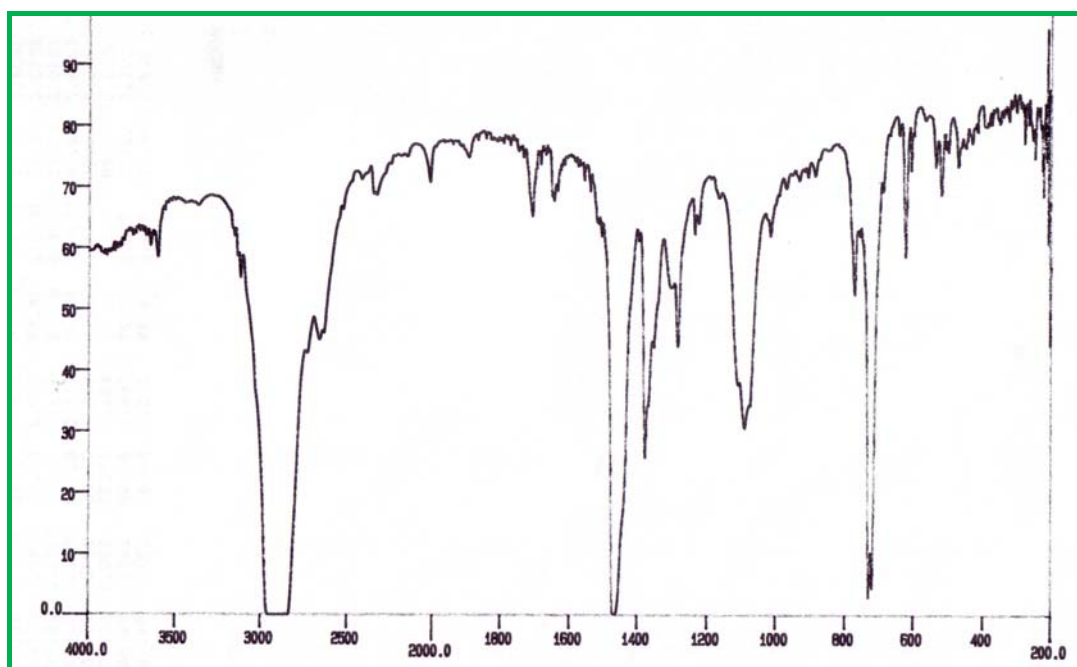
<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Blanco-Amarillo	64	190

❖ **Análisis elemental (%):**

	C	H	N
Exp.	68.8	5.9	3.8
Calc.	68.7	5.7	3.6

❖ **I.R. (v_{\max}/cm^{-1})**

CH=N: 1646

ClO₄: 1090,624PPh₂: 538

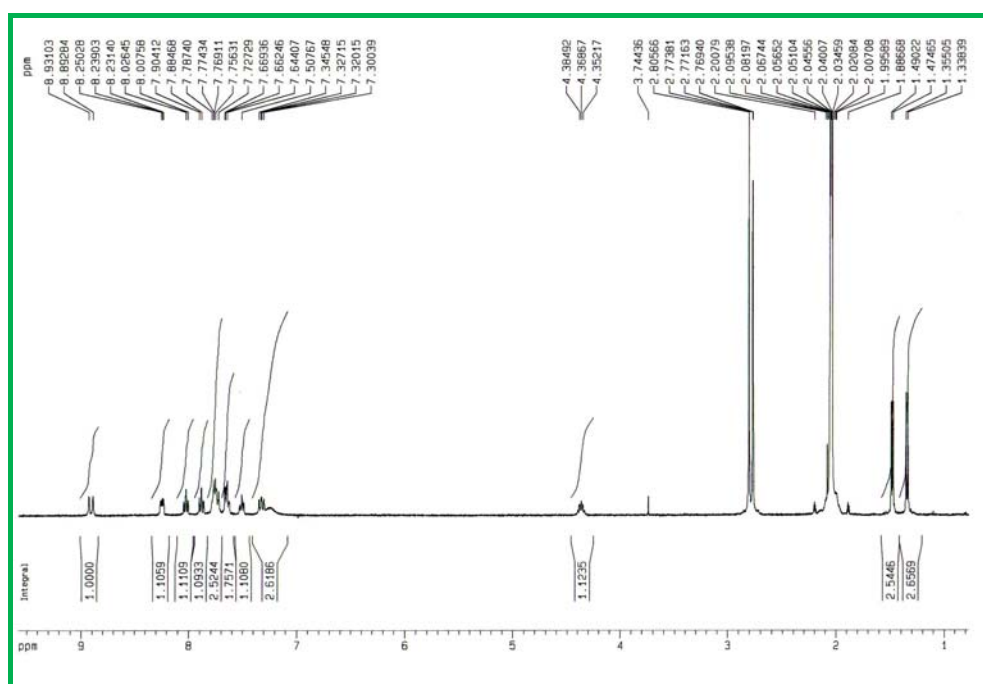
Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nújol

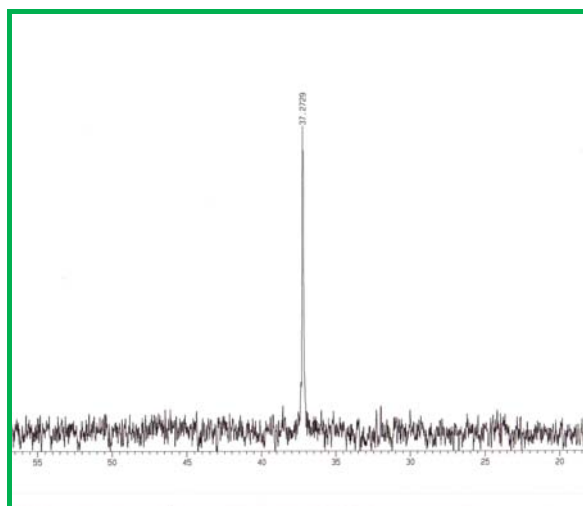
❖ R.M.N. (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)/TMS, ¹H

8.93(d, 2H, HC=N)

8.25 (m, 2H, P-C₆H₄-C)8.01 (m, 2H, P-C₆H₄-C)7.90 (m, 2H, P-C₆H₄-C)7.50 (m, 2H, P-C₆H₄-C)7.78-7.75 (m, 8H, PPh₂)7.66-7.64 (m, 8H, PPh₂)7.34-7.36 (m, 4H, PPh₂)4.36 (m, 2H, CH de ⁱPr)1.49 (d, 6H, CH₃ de ⁱPr)1.35 (d, 6H, CH₃ de ⁱPr) δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P

37.27

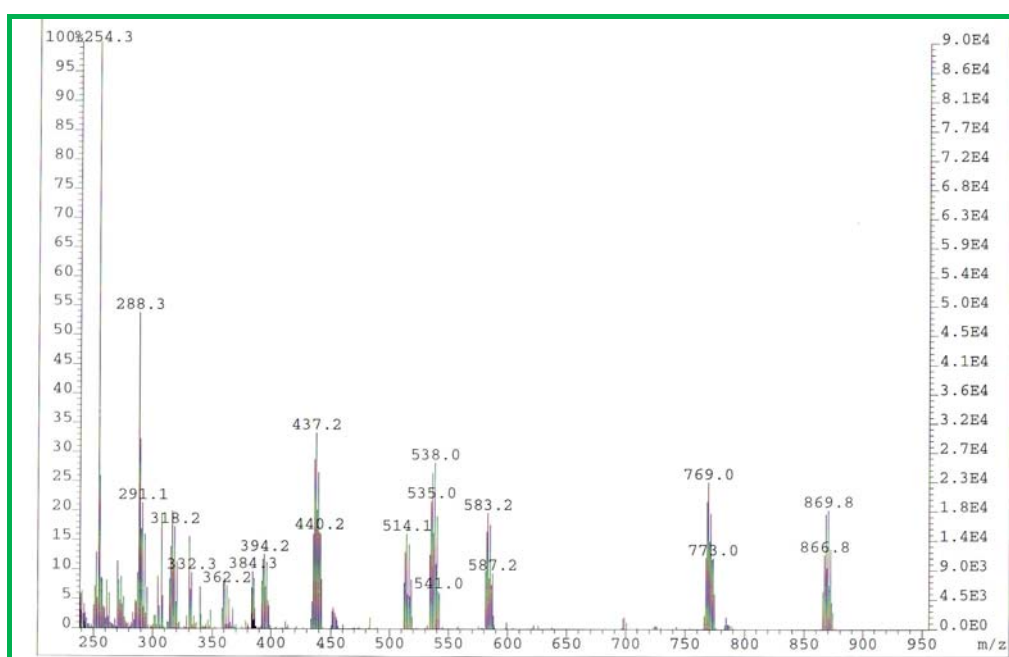
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CN-ⁱPr)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN-³¹P de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CN-ⁱPr)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃

❖ F.A.B.(+)

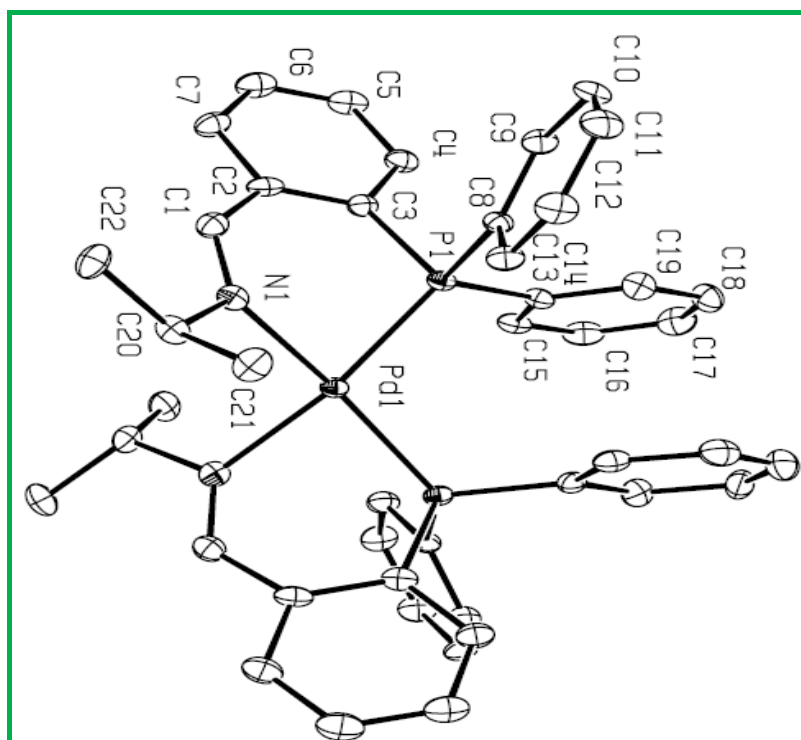
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]$	869
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2]$	769
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})][\text{ClO}_4]$	538
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})]$	437



Espectro de FAB(+) 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 NBA

❖ DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$

La estructura cristalina del complejo ha sido comprobada por difracción de rayos X de monocristal. A continuación se muestran los parámetros cristalográficos más relevantes, así como las longitudes y los ángulos de enlace (Tablas II.9. y II.10., respectivamente) del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}^i\text{Pr})_2][\text{ClO}_4]_2$.



Estructura cristalina del $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{F})_2][\text{ClO}_4]_2$

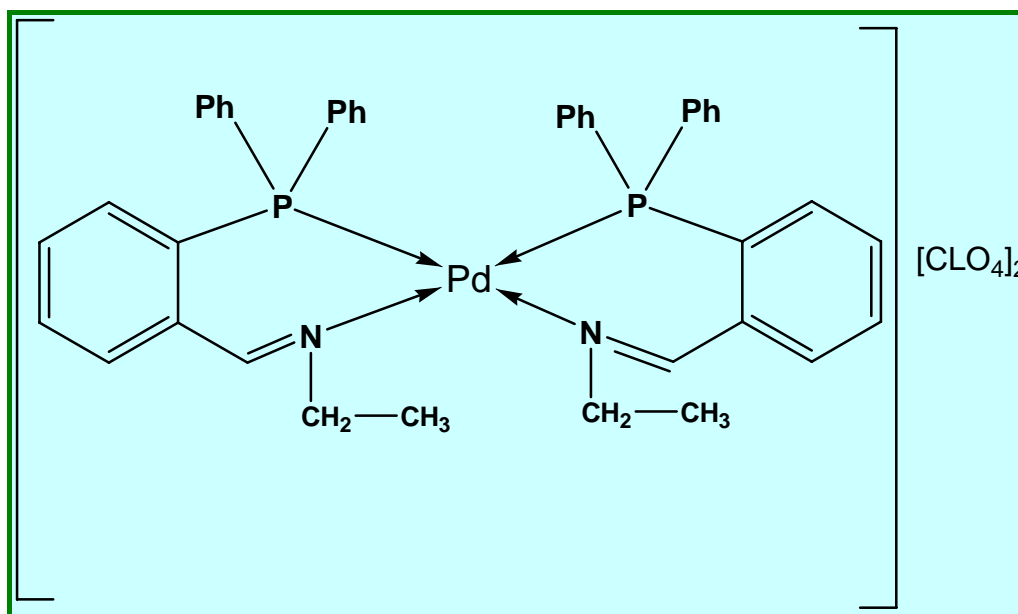
Tabla II.9. Datos cristalográficos del compuesto $[Pd(Ph_2P-C_6H_4-CO-NH-F)_2][ClO_4]_2$	
<i>Fórmula empírica</i>	C ₄₅ H ₄₆ Cl ₄ N ₂ O ₈ P ₂ Pd
<i>Peso molecular</i>	1052.98
<i>Temperatura</i>	100(2) K
<i>Longitud de onda</i>	0.71073 Å
<i>Sistema cristalino</i>	monoclinic
<i>Grupo espacial</i>	P21/n
<i>Dimensiones de la celdilla unidad</i>	a = 13.8266(11) Å α = 90°. b = 16.8343(14) Å β = 90.2860(10)°. c = 19.4930(16) Å γ = 90°.
<i>Volumen</i>	4537.2(6) Å ³
<i>Z</i>	4
<i>Densidad (calculada)</i>	1.542 Mg/m ³
<i>Coefficiente de absorción</i>	0.770 mm ⁻¹
<i>F(000)</i>	2152
<i>Tamaño del cristal</i>	0.25 x 0.11 x 0.10mm ³
<i>Rango de theta para la colección de datos</i>	1.60 to 28.20°.
<i>Rango de índices</i>	-17<=h<=18, -22<=k<=21, -25<=l<=24
<i>Colección de reflexiones</i>	51122
<i>Reflexiones independientes</i>	10479 [R(int) = 0.0518]
<i>Corrección de la absorción</i>	Ninguna
<i>Método de refinamiento</i>	Full-matrix least-squares on F ²
<i>Datos/ restricciones/ parámetros</i>	10479 / 0 / 559
<i>Goodness-of-fit on F²</i>	1.041
<i>Final R índices [I>2sigma(I)]</i>	R1 = 0.1099, wR2 = 0.2538
<i>R índices (todos los datos)</i>	R1 = 0.1167, wR2 = 0.2580
<i>Mayor diferencia entre picos y valles</i>	2.516 and -1.937 e.Å ⁻³

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)

III.4.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}-\text{Et})_2][\text{ClO}_4]_2$.

0,05 g (0,17 mmol) de 2-(difenilfosfino) benzaldehído ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHO}$) se disolvió en 10 mL de etilamina. La disolución se mantuvo en agitación durante tres horas a la temperatura de reflujo. Pasado este tiempo, la disolución se concentró hasta sequedad obteniendo un residuo blanco que se disolvió en 5 mL de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,034 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,037 g (0,17 mmol) de AgClO_4 y la mezcla se mantuvo en agitación durante treinta minutos. La disolución resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida hasta más o menos la mitad. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido de color naranja que se filtró, se lavo con éter y se secó al aire.



<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Naranja	72	190

❖ **Análisis elemental (%):**

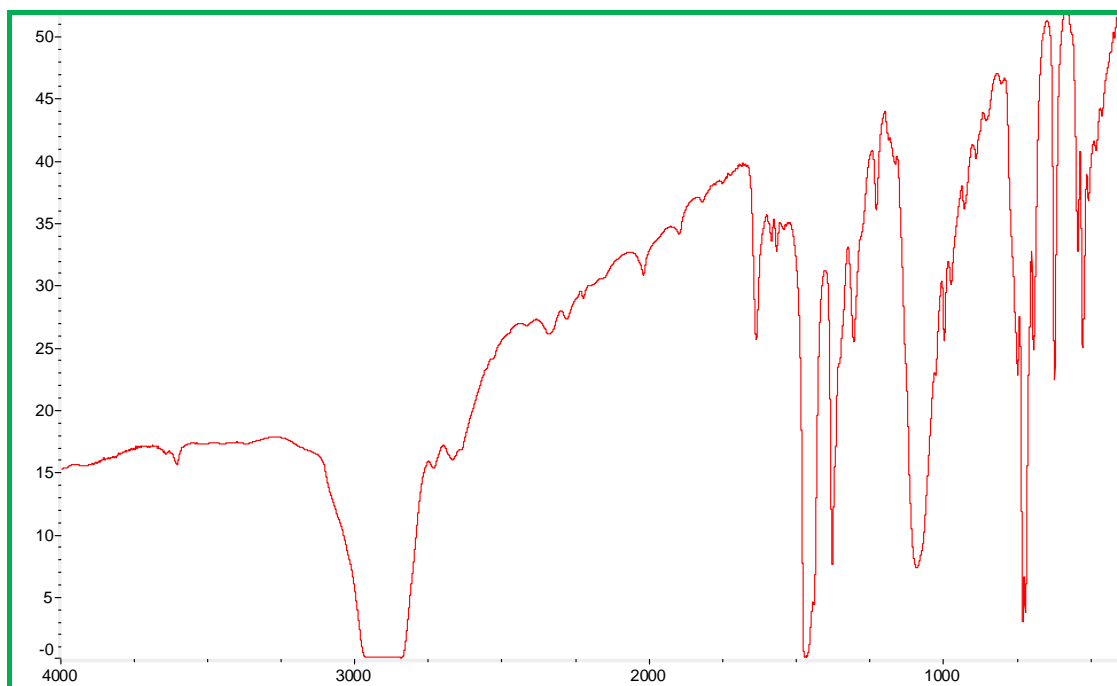
	C	H	N
Exp.	68.3	5.6	3.9
Calc.	68.1	5.4	3.8

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

CH=N: 1634

ClO₄: 1089,622

PPh₂: 542



Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

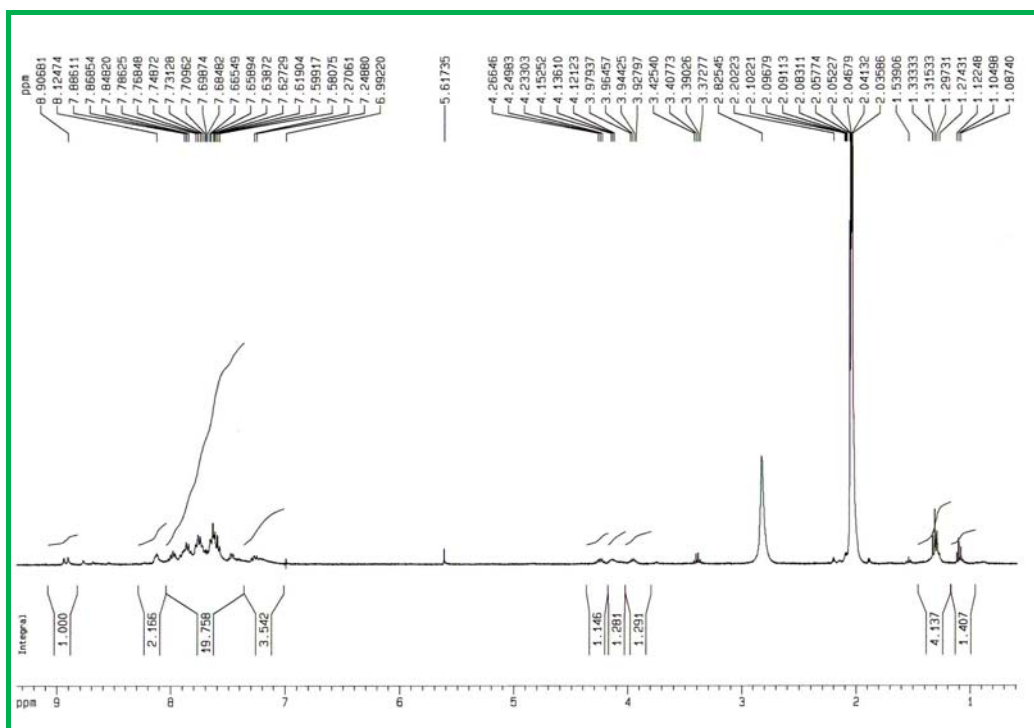
❖ R.M.N. (CDCl₃, 300 MHz)

δ (ppm)/TMS, ¹H

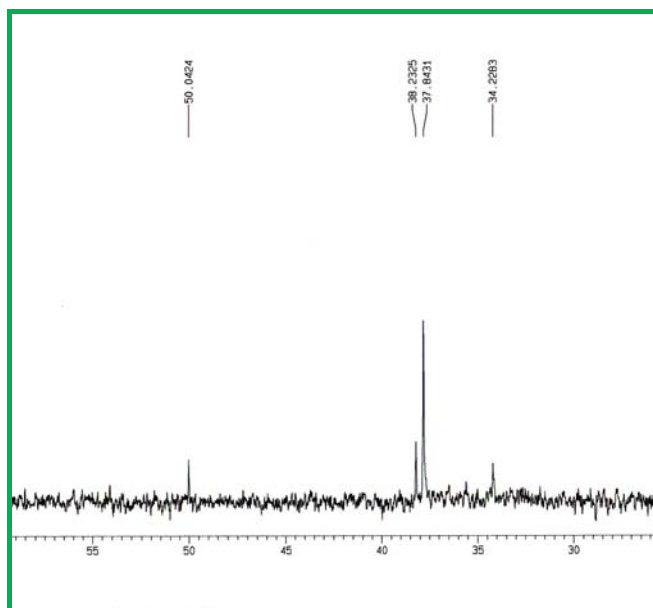
- 8.90(d, 2H, HC=N)
- 8.12 (m, 2H, P-C₆H₄-C)
- 7.88-7.58 (m, 20H, PPh₂)
- 7.27-6.99 (m, 6H, P-C₆H₄-C)
- 4.26 (m, 2H, CH₂ de Et)
- 4.15 (m, 2H, CH₂ de Et)
- 1.33 (m, 3H, CH₃ de Et)
- 1.12 (m, 3H, CH₃ de Et)

δ (ppm)/H₃PO₄, ³¹P

37.84



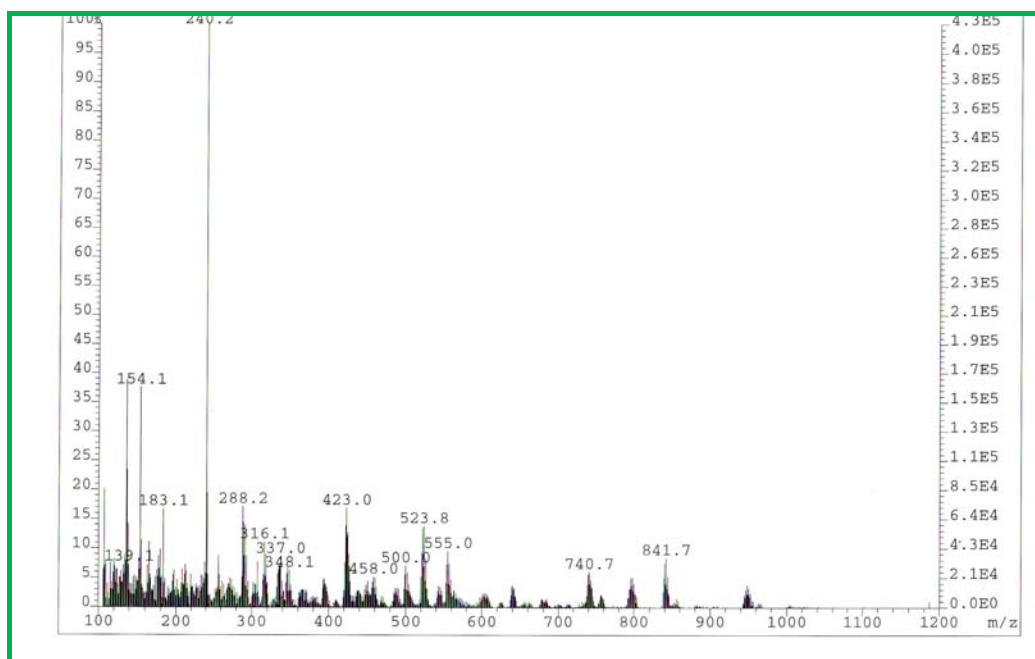
Espectro de RMN-¹H de [Pd(Ph₂P-C₆H₄-CN-Et)₂][ClO₄]₂ en CDCl₃



Espectro de RMN- ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2][\text{ClO}_4]_2$ en CDCl_3

❖ F.A.B.(+)

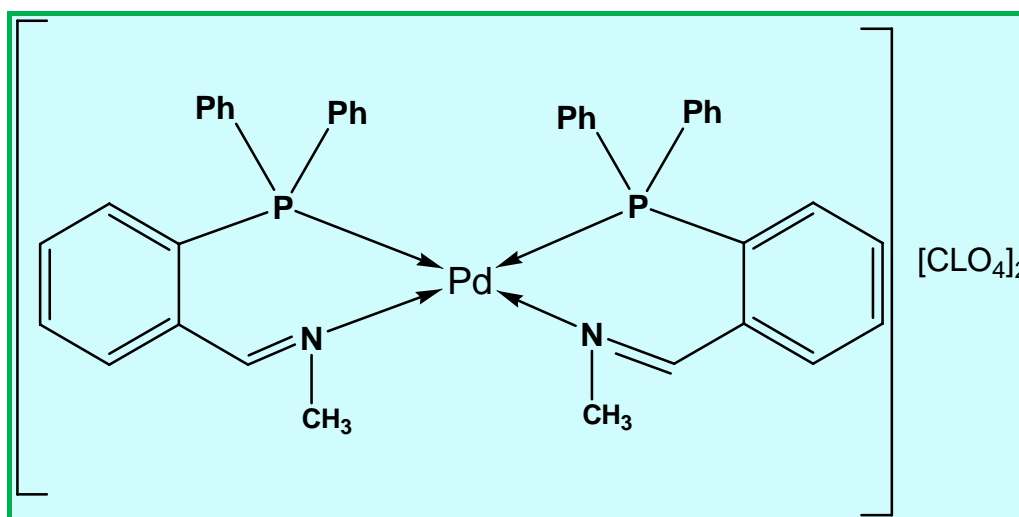
<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2][\text{ClO}_4]$	841
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2]$	740
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})][\text{ClO}_4]$	523
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})]$	423



Espectro de FAB(+) de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Et})_2][\text{ClO}_4]_2$ en NBA

III.4.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]_2$

0,05 g (0,17 mmol) de 2-(difenilfosfino) benzaldehído ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHO}$) se disolvió en 10 mL de metilamina. La disolución se mantuvo en agitación durante tres horas a la temperatura de reflujo. Pasado este tiempo, la disolución se concentró hasta sequedad obteniendo un residuo blanco que se disolvió en 5 mL de diclorometano. A esta disolución se le añadió 0,034 g (0,09 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ y 0,037 g (0,17 mmol) de AgClO_4 y la mezcla se mantuvo en agitación durante treinta minutos. La disolución resultante se filtró para eliminar el AgCl formado y el filtrado se concentró a presión reducida hasta más o menos la mitad. La adición de éter etílico produjo la precipitación de un sólido de color naranja que se filtró, se lavo con éter y se secó al aire.



<u>Color</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
Blanco	74	192

❖ **Análisis elemental (%):**

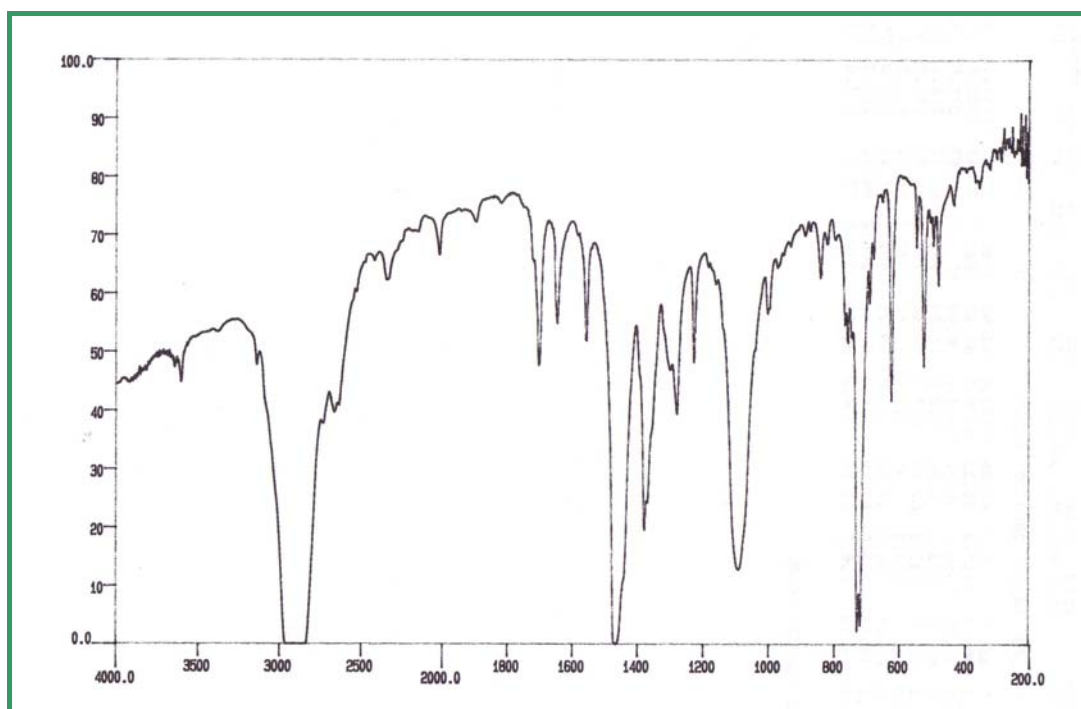
	C	H	N
Exp.	67.5	5.2	4.1
Calc.	67.3	5.1	3.9

❖ **I.R. (v_{\max}/cm^{-1})**

CH=N: 1646

ClO_4 : 1092,624

PPh_2 : 526



Espectro de IR del complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]_2$ en nujol

❖ R.M.N. (CDCl_3 , 300 MHz)

δ (ppm)/TMS, ^1H

8.87 (d, 2H, HC=N)

8.04-7.89 (m, 8H, PPh_2)

7.80-7.61 (m, 8H, PPh_2)

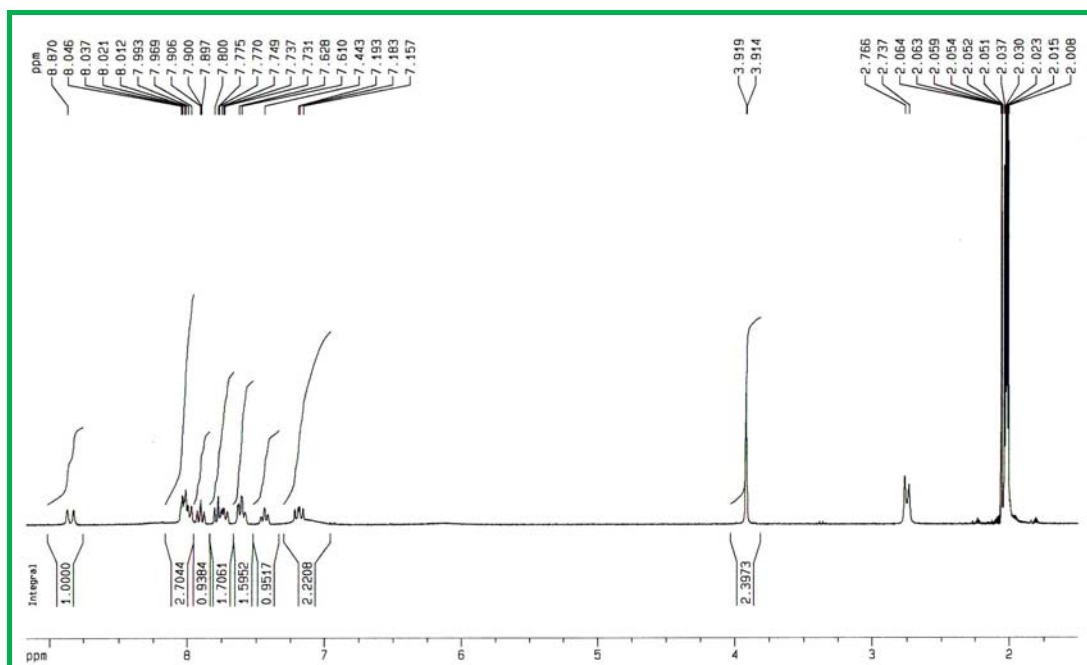
7.44 (m, 2H, PPh_2)

7.19-7.15 (m, 2H, CH, PPh_2)

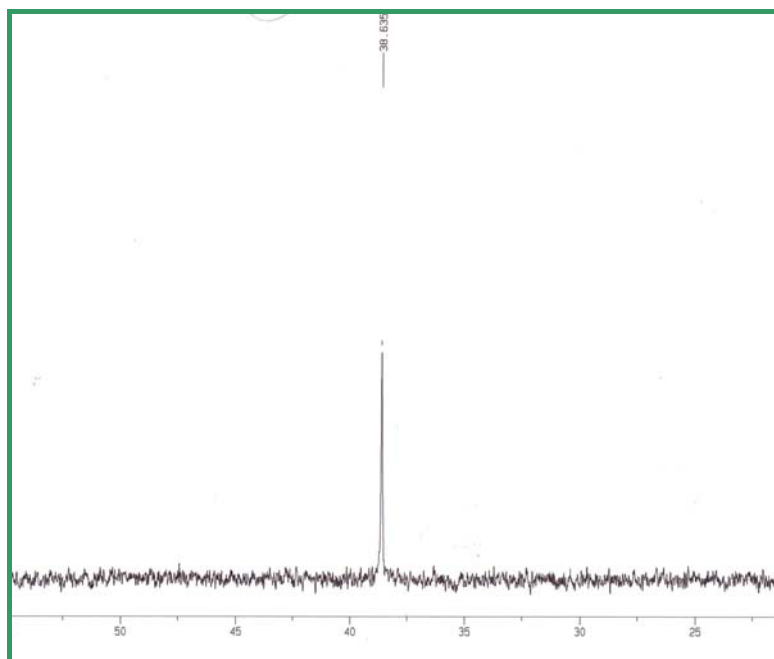
3.91 (s, 3H, CH_3)

δ (ppm)/ H_3PO_4 , ^{31}P

38.63



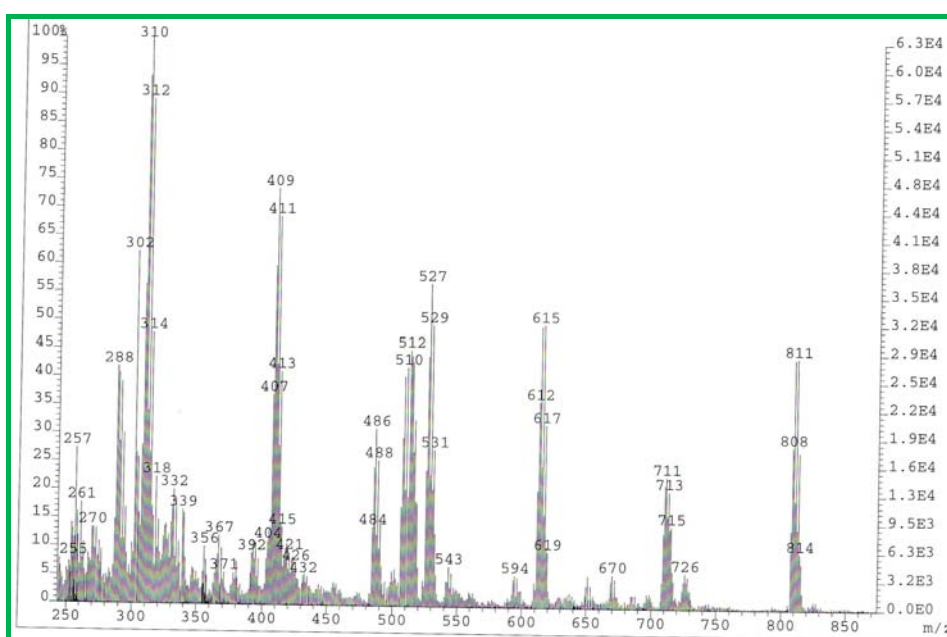
Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]_2$ en CDCl_3



Espectro de RMN- ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]_2$ en CDCl_3

❖ F.A.B.(+)

<u>Fragmento</u>	<u>m/z</u>
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]$	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



***Espectro de FAB(+)** de $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{Met})_2][\text{ClO}_4]_2$ en NBA*