

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial



Síntesis y caracterización de nuevos
imidato-complejos de paladio (II)
con bencilidenanilina

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial
Intensificación: Química Industrial
Alumno/a: Manuel Barranco Tinoco
Director/a/s: José Luis Serrano Martínez
Luis García González

Cartagena, Marzo de 2009

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial



Síntesis y caracterización de nuevos
imidato-complejos de paladio (II)
con bencilidenanilina

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial
Intensificación: Química Industrial
Alumno/a: Manuel Barranco Tinoco
Director/a/s: José Luis Serrano Martínez
Luis García González

Cartagena, Marzo de 2009

Agradecimientos

A Dr. José Luis Serrano por permitirme trabajar con él y aprender de su experiencia.

A los Dres. José Pérez Pérez, Luis García, Eduardo Pérez Pardo y a la oficial de laboratorio Ana Pineda, por toda la ayuda prestada durante la elaboración de este proyecto.

A los profesores que he tenido en el transcurso de la carrera por la formación académica que me han proporcionado.

Al personal del S.A.I.T y del S.U.I.C por el soporte técnico cedido.

A mis familiares, amigos, compañeros y demás personas con las que he coincidido durante la elaboración de este proyecto.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Complejos ortometalados de paladio(II)	13
1.1.1. Tipos de Paladaciclos	13
1.1.2. Métodos de Preparación y Reactividad	16
1.1.3. Aplicaciones de Paladaciclos	19
1.2. Complejos de Metales de Transición con Ligandos Imidato	24
1.3. Hemilabilidad de los Ligandos Imidato	28
1.4. Objetivo y Estructuración del Trabajo	30
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
2.1. Complejos Dinucleares de Paladio(II) con N - Bencilidenanilina y Puentes Imidato	32
2.1.1. Estudio térmico de complejos dinucleares de Paladio(II) con N - Bencilidenanilina y puentes Imidato	37
2.1.2. Ataque nucleófilo sobre la glutarimida. Formación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$	39
2.2. Complejos Mononucleares de Paladio(II) con N - Bencilidenanilina y Ligandos Imidato Terminales	43
2.2.1. Estudio térmico de $[Pd(bza)(suc)(PR_3)]$	52
3. PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1. Técnicas Experimentales	54
3.1.1. Espectroscopía Infrarroja	54
3.1.2. Determinación de puntos de fusión o descomposición	54
3.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	54
3.1.4. Espectrometría de masas F.A.B	54
3.1.5. Desecado de disolventes	54
3.2. Preparación de Sustancias de Partida	55
3.2.1. Preparación de N - Bencilidenanilina	55
3.2.2. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-AcO})\}_2]$	55
3.3. Preparación de Nuevos Complejos Dinucleares de Paladio(II) con Ligandos Imidato	56
3.3.1. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-imidato})\}_2]$	56

3.3.1.1.	Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	56
3.3.1.2.	Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	58
3.3.2.	Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-imidato})\}_2]$	60
3.3.2.1.	Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	60
3.3.2.2.	Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	62
3.3.2.3.	Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	65
3.4.	Preparación de Nuevos Complejos Mononucleares de Paladio(II) con Ligandos Imidato Terminales	68
3.4.1.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PR}_3)]$	68
3.4.1.1.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$	68
3.4.1.2.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	70
3.4.1.3.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	71
3.4.1.4.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	72
3.4.2.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PR}_3)]$	73
3.4.2.1.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$	73
3.4.2.2.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	75
3.4.2.3.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	76
3.4.2.4.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	77
3.4.3.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PR}_3)]$	78
3.4.3.1.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$	78
3.4.3.2.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	80
3.4.3.3.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	81
3.4.3.4.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	82
3.4.4.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PR}_3)]$	83
3.4.4.1.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$	83
3.4.4.2.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	85
3.4.4.3.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	86
3.4.4.4.	Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	87
4.	CONCLUSIONES	88
5.	APÉNDICE	90
5.1.	$[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	91
5.2.	$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$	93
5.3.	$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	94
5.4.	$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	96
5.5.	$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	97
5.6.	$[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	99

5.7. [Pd(bza)(μ -amidato)] ₂	101
5.8. [Pd(bza)(glut)(PPh ₃)]	103
5.9. [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)]	104
5.10. [Pd(bza)(glut)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	106
5.11. [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	107
5.12. [Pd(bza)(μ -oxa)] ₂	109
5.13. [Pd(bza)(oxa)(PPh ₃)]	111
5.14. [Pd(bza)(oxa)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)]	113
5.15. [Pd(bza)(oxa)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	114
5.16. [Pd(bza)(oxa)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	116
5.17. [Pd(bza)(μ -val)] ₂	118
5.18. [Pd(bza)(val)(PPh ₃)]	120
5.19. [Pd(bza)(val)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)]	121
5.20. [Pd(bza)(val)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	123
5.21. [Pd(bza)(μ -suc)] ₂	125
5.22. [Pd(bza)(suc)(PPh ₃)]	125
5.23. [Pd(bza)(suc)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)]	126
5.24. [Pd(bza)(suc)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	126
5.25. [Pd(bza)(suc)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	127
5.26. [Pd(bza)(μ -mal)] ₂	128
5.27. [Pd(bza)(μ -diBr-mal)] ₂	128

LISTA DE FIGURAS

1.1. Preparación de puentes de cloro	13
1.2. Paladacilos CY , YCY	13
1.3. Paladacilos tipo CY	14
1.4. Átomos dadores diversos en estructura CY	14
1.5. Formación de N-bencilidenanilina	15
1.6. Quiralidad en paladacilos	15
1.7. Síntesis por sustitución electrofílica	16
1.8. Síntesis por adición oxidativa	16
1.9. Síntesis por transmetalación	17
1.10. Síntesis por adición nucleófila	18
1.11. Síntesis de complejos mononucleares	19
1.12. Paladacilos con aplicaciones en Química Médica	19
1.13. Catalizador Herrmenn Beller	20
1.14. Paladacilos en reacción de acoplamiento cruzado	21
1.15. Paladacilos en reacciones de oxidación	21
1.16. Paladacilos mesogénicos	22
1.17. Paladacilos fotoluminiscentes	23
1.18. Complejos de metales de transición con ligandos imidato	25
1.19. Coordinación con ligandos imidato bidentados	25
1.20. Disposición asimétrica de ligandos imidato	26
1.21. Ligandos imidato de interés antitumoral	26
1.22. NphtSSN como precursor de platino	27
1.23. Reacción de imidatos con η^2 -dioxígeno [Pt(PPh ₃) ₂ (O ₂)]	27
1.24. Adición oxidativa de N-bromosuccinimida	28
2.1. Esquema general de formación de puentes imidato	32
2.2. Numeración de [Pd(bza)(N ^ˆ O)] ₂ para RMN ¹ H	33
2.3. Estructura de monocristal del complejo [Pd(bza)(μ -val)] ₂	35
2.4. Complejo [Pd(bza)(μ -amidato)] ₂	39

2.5. Espectro de IR de $\{[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2\}$ en nujol	40
2.6. Estructura de monocristal del complejo $\{[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2\}$	41
2.7. Esquema general de obtención de $[Pd(bza)(N\text{-Imidato})(PR_3)]$	43
2.8. Espectro de IR de $[Pd(bza)(glut)(P(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol	44
2.9. Numeración de protones en complejos $[Pd(bza)(N\text{-Imidato})(PR_3)]$	45
2.10. Espectro de RMN- ¹ H de $[Pd(bza)(ftal)(P(CN\text{-C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl ₃	51
2.11. Espectro de RMN- ³¹ P de $[Pd(bza)(glut)(P(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl ₃ en CDCl ₃	51
3.1. N - Bencilidenanilina	55
3.2. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-AcO})]_2\}$	55
3.3. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-imidato})]_2\}$	56
3.4. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-ftal})]_2\}$	56
3.5. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-glut})]_2\}$	58
3.6. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-imidato})]_2\}$	60
3.7. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-oxa})]_2\}$	60
3.8. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-val})]_2\}$	62
3.9. Estructura cristalina del complejo $\{[Pd(bza)(\mu\text{-val})]_2\}$	63
3.10. $\{[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2\}$	65
3.11. Estructura cristalina del complejo $\{[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2\}$	67
3.12. $[Pd(bza)(ftal)(PR_3)]$	68
3.13. $[Pd(bza)(ftal)(PPh_3)]$	68
3.14. $[Pd(bza)(ftal)(P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	70
3.15. $[Pd(bza)(ftal)(P(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	71
3.16. $[Pd(bza)(ftal)(P(CN\text{-C}_2\text{H}_4)_3)]$	72
3.17. $[Pd(bza)(glut)(PR_3)]$	73
3.18. $[Pd(bza)(glut)(PPh_3)]$	73
3.19. $[Pd(bza)(glut)(P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	75
3.20. $[Pd(bza)(glut)(P(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	76
3.21. $[Pd(bza)(glut)(P(CN\text{-C}_2\text{H}_4)_3)]$	77
3.22. $[Pd(bza)(oxa)(PR_3)]$	78
3.23. $[Pd(bza)(oxa)(PPh_3)]$	78
3.24. $[Pd(bza)(oxa)(P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	80
3.25. $[Pd(bza)(oxa)(P(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	81
3.26. $[Pd(bza)(oxa)(P(CN\text{-C}_2\text{H}_4)_3)]$	82
3.27. $[Pd(bza)(val)(PR_3)]$	83
3.28. $[Pd(bza)(val)(PPh_3)]$	83
3.29. $[Pd(bza)(val)(P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	85
3.30. $[Pd(bza)(val)(P(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	86

3.31. [Pd(bza)(val)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	87
5.1. Espectro de IR de [{Pd(bza)(μ-ftal)} ₂] en nujol	91
5.2. Espectro de RMN- ¹ H de [{Pd(bza)(μ-ftal)} ₂] en CDCl ₃	91
5.3. Espectro de FAB+ de [{Pd(bza)(μ-ftal)} ₂] en NBA	92
5.4. Espectro de TG, DSC, DTG de [{Pd(bza)(μ-ftal)} ₂]	92
5.5. Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(PPh ₃)] en nujol	93
5.6. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(ftal)(PPh ₃)] en CDCl ₃	93
5.7. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(ftal)(PPh ₃)] en CDCl ₃	94
5.8. Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)] en nujol	94
5.9. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	95
5.10. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	95
5.11. Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)] en nujol	96
5.12. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	96
5.13. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	97
5.14. Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)] en nujol	97
5.15. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(ftal)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	98
5.16. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(ftal)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	98
5.17. Espectro de IR de [{Pd(bza)(μ-glut)} ₂] en nujol	99
5.18. Espectro de RMN- ¹ H de [{Pd(bza)(μ-glut)} ₂] en CDCl ₃	99
5.19. Espectro ESI de [{Pd(bza)(μ-glut)} ₂]	100
5.20. Espectro de TG, DSC, DTG de [{Pd(bza)(μ-glut)} ₂]	100
5.21. Espectro de IR de [{Pd(bza)(μ-amidato)} ₂] en nujol	101
5.22. Espectro de RMN- ¹ H de [{Pd(bza)(μ-amidato)} ₂] en CDCl ₃	101
5.23. Espectro ESI de [{Pd(bza)(μ-amidato)} ₂]	102
5.24. Espectro de IR de [Pd(bza)(glut)(PPh ₃)] en nujol	103
5.25. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(glut)(PPh ₃)] en CDCl ₃	103
5.26. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(glut)(PPh ₃)] en CDCl ₃	104
5.27. Espectro de IR de [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)] en nujol	104
5.28. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	105
5.29. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	105
5.30. Espectro de IR de [Pd(bza)(glut)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)] en nujol	106
5.31. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(glut)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	106
5.32. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(glut)(P(4-MeO-C ₆ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	107
5.33. Espectro de IR de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)] en nujol	107
5.34. Espectro de RMN- ¹ H de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	108
5.35. Espectro de RMN- ³¹ P de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)] en CDCl ₃	108
5.36. Espectro de IR de [{Pd(bza)(μ-oxa)} ₂] en nujol	109

5.37. Espectro de RMN- ¹ H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ en CDCl_3	109
5.38. Espectro de FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ en NBA	110
5.39. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	110
5.40. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$ en nujol	111
5.41. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3	111
5.42. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3	112
5.43. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol	113
5.44. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	113
5.45. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	114
5.46. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol	114
5.47. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	115
5.48. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	115
5.49. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$ en nujol	116
5.50. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	116
5.51. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	117
5.52. Espectro de IR de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ en nujol	118
5.53. Espectro de RMN- ¹ H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ en CDCl_3	118
5.54. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	119
5.55. Espectro de FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ en NBA	119
5.56. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$ en nujol	120
5.57. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3	120
5.58. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3	121
5.59. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol	121
5.60. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	122
5.61. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	122
5.62. Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol	123
5.63. Espectro de RMN- ¹ H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	123
5.64. Espectro de RMN- ³¹ P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3	124
5.65. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-suc})\}_2]$	125
5.66. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PPh}_3)]$	125
5.67. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	126
5.68. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	126
5.69. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	127
5.70. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-mal})\}_2]$	128
5.71. Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-diBr-mal})\}_2]$	128

LISTA DE TABLAS

1.1. Propiedades fotoluminiscentes de paladaciclos	24
2.1. Características generales de los complejos dinucleares	32
2.2. Datos de I.R. de las vibraciones caraterísticas de los complejos dinucleares	33
2.3. Datos de R.M.N. para los complejos $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\text{N}^{\wedge}\text{O})\}_2]$ en CDCl_3	34
2.4. Principales fragmentos obtenidos en el espectro de masas FAB+ de los complejos $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\text{N}^{\wedge}\text{O})\}_2]$	35
2.5. Distancias y ángulos Monocristal $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	36
2.6. Comportamiento térmico de los complejos dinucleares	38
2.7. ESI de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	40
2.8. Distancias y ángulos Monocristal $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	42
2.9. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PR}_3)]$	44
2.10. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PR}_3)]$	44
2.11. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PR}_3)]$	45
2.12. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PR}_3)]$	45
2.13. Datos de R.M.N. $\delta(\text{SiMe}_4)$ $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PR}_3)]$ en CDCl_3	46
2.14. Datos de R.M.N. $\delta(\text{SiMe}_4)$ $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PR}_3)]$ en CDCl_3	47
2.15. Datos de R.M.N. $\delta(\text{SiMe}_4)$ $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PR}_3)]$ en CDCl_3	48
2.16. Datos de R.M.N. $\delta(\text{SiMe}_4)$ $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PR}_3)]$ en CDCl_3	49
2.17. Datos de R.M.N. ^{31}P $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{NCO})(\text{PR}_3)]$ en CDCl_3	50
2.18. Comportamiento térmico de complejos $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PR}_3)]$	52
3.1. Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	57
3.2. I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	57
3.3. R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	57
3.4. FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	57
3.5. TG, DTG, DSC de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$	57
3.6. Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	58
3.7. I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	58
3.8. R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	59

3.9. FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	59
3.10. TG, DTG, DSC de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$	59
3.11. Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	61
3.12. I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	61
3.13. R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	61
3.14. FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	61
3.15. TG, DTG, DSC de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$	61
3.16. Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	62
3.17. I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	62
3.18. R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	62
3.19. FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	63
3.20. TG, DTG, DSC de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	63
3.21. Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$	64
3.22. Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	65
3.23. I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	65
3.24. R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	66
3.25. FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	66
3.26. Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$	67
3.27. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$	69
3.28. R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$	69
3.29. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$	69
3.30. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	70
3.31. R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	70
3.32. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	70
3.33. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	71
3.34. R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	71
3.35. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	71
3.36. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	72
3.37. R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	72
3.38. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3)]$	72
3.39. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$	74
3.40. R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$	74
3.41. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$	74
3.42. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	75
3.43. R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	75
3.44. I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$	75
3.45. Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$	76

3.46. R.M.N. [Pd(bza)(glut)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	76
3.47. I.R. [Pd(bza)(glut)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	76
3.48. Características generales de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	77
3.49. R.M.N. [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	77
3.50. I.R. [Pd(bza)(glut)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	77
3.51. Características generales de [Pd(bza)(oxa)(PPh ₃)]	79
3.52. R.M.N. [Pd(bza)(oxa)(PPh ₃)]	79
3.53. I.R. [Pd(bza)(oxa)(PPh ₃)]	79
3.54. Características generales de [Pd(bza)(oxa)(P(p-F-C ₆ H ₄) ₃)]	80
3.55. R.M.N. [Pd(bza)(oxa)(P(p-F-C ₆ H ₄) ₃)]	80
3.56. I.R. [Pd(bza)(oxa)(P(p-F-C ₆ H ₄) ₃)]	80
3.57. Características generales de [Pd(bza)(oxa)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	81
3.58. R.M.N. [Pd(bza)(oxa)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	81
3.59. I.R. [Pd(bza)(oxa)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	81
3.60. Características generales de [Pd(bza)(oxa)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	82
3.61. R.M.N. [Pd(bza)(oxa)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	82
3.62. I.R. [Pd(bza)(oxa)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	82
3.63. Características generales de [Pd(bza)(val)(PPh ₃)]	84
3.64. R.M.N. [Pd(bza)(val)(PPh ₃)]	84
3.65. I.R. [Pd(bza)(val)(PPh ₃)]	84
3.66. Características generales de [Pd(bza)(val)(P(p-F-C ₆ H ₄) ₃)]	85
3.67. R.M.N. [Pd(bza)(val)(P(p-F-C ₆ H ₄) ₃)]	85
3.68. I.R. [Pd(bza)(val)(P(p-F-C ₆ H ₄) ₃)]	85
3.69. Características generales de [Pd(bza)(val)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	86
3.70. R.M.N. [Pd(bza)(val)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	86
3.71. I.R. [Pd(bza)(val)(P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃)]	86
3.72. Características generales de [Pd(bza)(val)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	87
3.73. R.M.N. [Pd(bza)(val)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	87
3.74. I.R. [Pd(bza)(val)(P(CN-C ₂ H ₄) ₃)]	87

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Complejos ortometalados de paladio(II)

En los últimos cincuenta años la química organometálica de metales de transición ha experimentado un importante crecimiento, tanto en su aspecto de disciplina científica como en el de tema de investigación y aplicaciones en la industria. Los compuestos de organopaladio tienen una química muy rica y se encuentran entre los más habituales por su relativamente fácil preparación y manejo. La existencia de dos estados de oxidación estables Pd(II)/Pd(0), y su compatibilidad con la mayoría de grupos funcionales sin duda marcan la diferencia respecto a otros metales¹. Entre los compuestos organometálicos de paladio, aquellos que contienen al menos un enlace metal-carbono estabilizado de forma intramolecular con uno o más átomos dadores se encuentran entre los más populares y se denominan paladacilos o compuestos ortometalados de paladio.

La primera descripción de estos compuestos se debe a Cope y Siekman² que, en 1965, utilizando azobenceno y tetracloropaladato(II) de potasio como precursor, prepararon un compuesto dinuclear con puentes de cloro, según la figura 1.1 de reacción

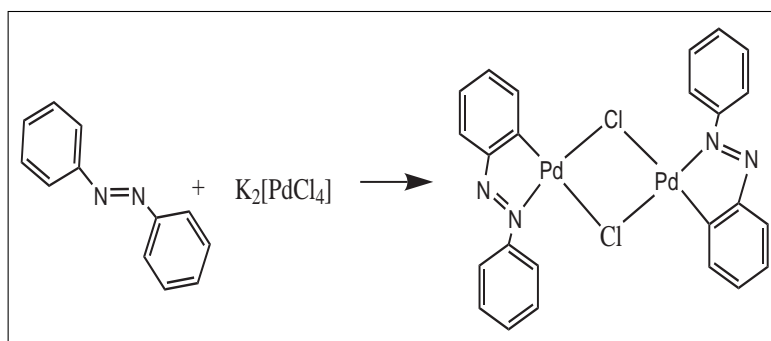


Figura 1.1: Preparación de puentes de cloro

Desde entonces se han publicado numerosas revisiones³ dedicadas a su síntesis y a la reactividad del enlace Pd-C⁴⁻¹⁸. Otras se han centrado en la aplicación de los paladacilos en síntesis orgánica^{14,15,17-19}, catálisis¹⁹⁻²⁴ y, más recientemente, a nuevos tipos de paladacilos como los denominados “pincer”²⁵⁻²⁸.

1.1.1. Tipos de Paladacilos

Inicialmente los paladacilos se pueden dividir en dos tipos, aniónicos dadores de cuatro electrones (CY) o dadores de seis electrones (YCY).

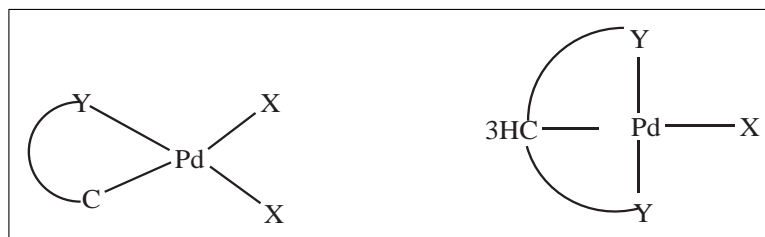


Figura 1.2: Paladacilos CY , YCY

Los primeros se pueden encontrar como dímeros con puentes de halógeno o acetato y en conformación *cisoides* o *transoides*, y también son frecuentes otras formas como las que se presentan en la figura 1.3.

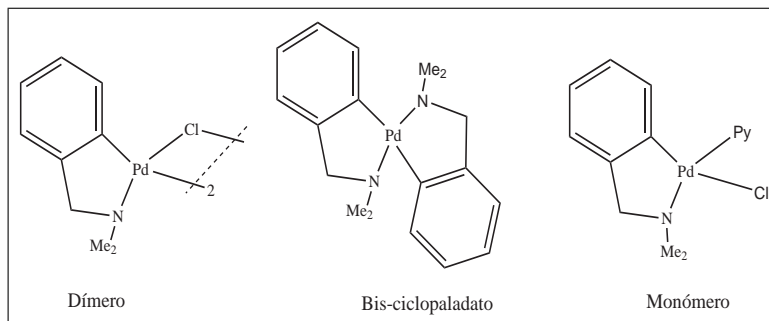


Figura 1.3: Paladacilos tipo CY

El carbono ortometalado es normalmente aromático sp^2 , y son más raros los ejemplos de carbonos sp^3 y sp^2 vinílicos. Con respecto al átomo dador, normalmente lo aportan diferentes grupos que se han recogido en la figura 1.4.

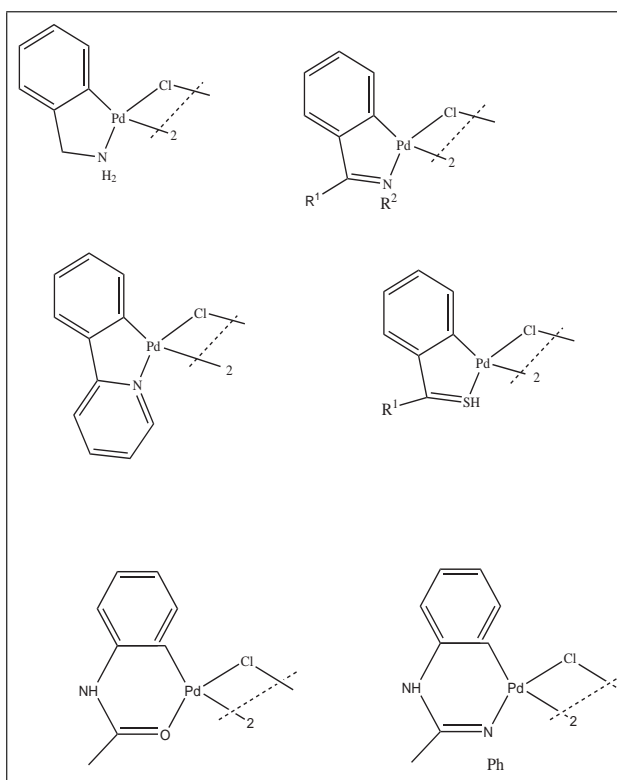


Figura 1.4: Átomos dadores diversos en estructura CY

Aunque el anillo ortometalado puede variar entre 3 y 11 miembros, los más habituales son los de cinco o seis miembros, típicamente derivados de aminas terciarias e iminas. En cuanto a los paladacilos YCY, son habitualmente simétricos con dos anillos de cinco miembros equivalentes, aunque se han caracterizado compuestos asimétricos con anillos de cinco y de seis miembros.

Centrándonos en el trabajo que hemos realizado, se ha utilizado como esqueleto ortometalado

la N-bencilidenanilina, una imina producto de la reacción entre el benzaldehído y la anilina, que se muestra la figura 1.5:

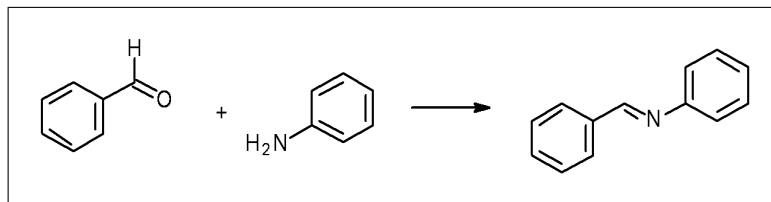


Figura 1.5: Formación de N-bencilidenanilina

Los paladacillos basados en iminas son conocidos desde hace tiempo y se recogían en el esquema general. El interés en este tipo de compuestos aumentó cuando se dio a conocer la utilidad de algunos complejos de N bencilidenisopropilamina como catalizadores muy activos en las reacciones de Heck²⁹ y Suzuki³⁰. En concreto los complejos dímeros con puentes de trifluoroacetato fueron los primeros descritos con esta aplicación, y posteriormente los aductos mononucleares con fosfinas preparados a partir de éstos mostraron una mayor actividad que sus precursores, incluso utilizando cloruros de arilo como sustratos³¹. En el año 2003 se describió la preparación y estructura cristalina del complejo $[Pd(\mu-TFA)(\kappa^2-N, C-C_6H_4CH=NPh)_2]$ y su derivado de trifenilfosfina, poniendo de manifiesto que también este es un sistema válido en la catálisis de la reacción de Suzuki²⁰.

En cuanto a la naturaleza quiral, de forma general en la figura 1.6 se representan los diferentes tipos de quiralidad que pueden exhibir los paladacillos.

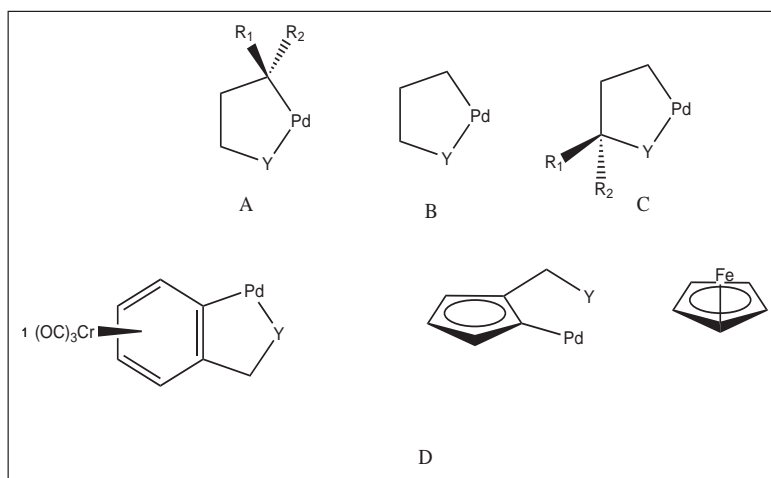


Figura 1.6: Quiralidad en paladacillos

Es bastante inusual encontrar un carbono estereogénico directamente enlazado vía σ al metal (**A**). En **B** el centro estereogénico que se enlaza de forma directa al paladio es un átomo dador asimétricamente sustituido, como una amina, fosfina o tioéter. El tipo de complejo conformacionalmente más estable y que ofrece mayores aplicaciones se muestra en **C**, con un centro quiral en el anillo ortometalado pero no directamente enlazado al metal. Por último en **D** se observa quiralidad planar exhibida por la molécula, normalmente debido a grupos ferrocenilo o η^6 -carbonilos de cromo. Este último tipo ha crecido mucho recientemente y presentan aplicaciones importantes en síntesis asimétrica³². En general, los paladacillos quirales se pueden usar para determinar el exceso enantiomérico de varias especies en disolución, resolución de ligandos biarilo enantiopuros tipo P-P, P-N, P-S y, como se ha comentado, en síntesis asimétrica, bien como catalizadores o como plantatos estequiométricos. En estos casos el ligando quiral permanece unido al Pd(II) ofreciendo

un buen nivel de discriminación, mientras que ésta no se observa en otros casos en los que haya procesos redox Pd(II)/Pd(0) implicados y el ligando es liberado, como en la reacción de Heck.

1.1.2. Métodos de Preparación y Reactividad

En la actualidad se conocen diferentes rutas sintéticas para la preparación de estos compuestos: activación térmica de un enlace C-H, adición oxidativa, transmetalación o adición nucleófila sobre un enlace insaturado. El primer método es el más simple y directo, utilizando como precursores sales de tetracloropaldato con una base o bien acetato de paladio en ácido acético o benceno. Se asume un mecanismo de sustitución aromática electrofílica que se muestra en la figura 1.7.

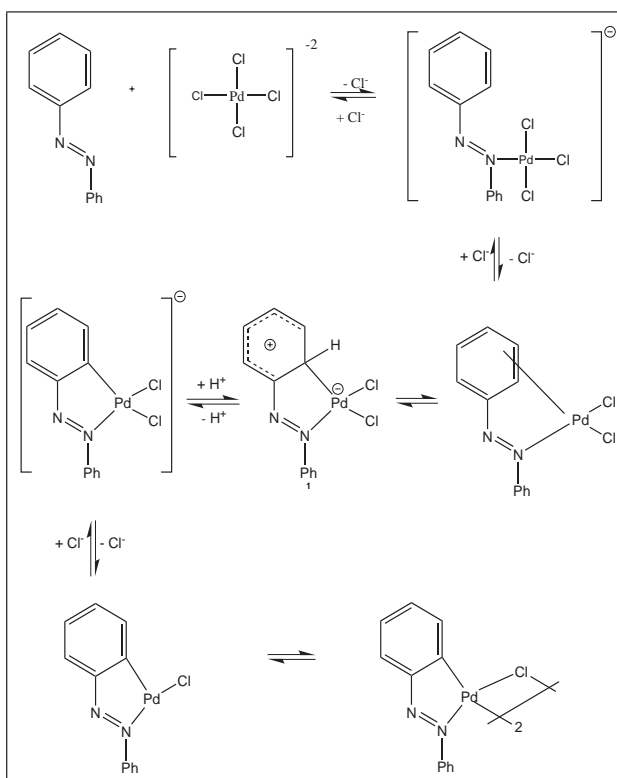


Figura 1.7: Síntesis por sustitución electrofílica

Por su parte, la adición oxidativa de haluros de arilo es un método útil para generar paladacilos que no se pueden obtener por activación directa. En este caso los compuestos de partida habituales son Pd₂(dba)₃ o Pd(PPh₃)₄ que dan lugar a diferentes paladacilos según los ligandos empleados.

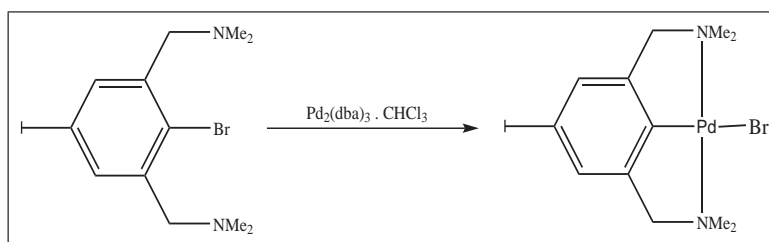


Figura 1.8: Síntesis por adición oxidativa

Esta ruta sintética es importante en la generación de paladacilos que contienen funcionalidades reactivas y que por tanto pueden experimentar más reacciones sobre el ligando metalado, como la síntesis de sistemas heterobimetálicos o dendrímeros³³.

La reacción de transmetalación se usa frecuentemente en la generación de paladacilos, siendo los reactivos de organolitio y organomercurio los más habituales. Por ejemplo, los compuestos de bis-ciclopaladato se preparan fácilmente por transmetalación vía ligandos organolitios que contienen átomos de nitrógeno u oxígeno, tal y como se muestra en la figura 1.9.

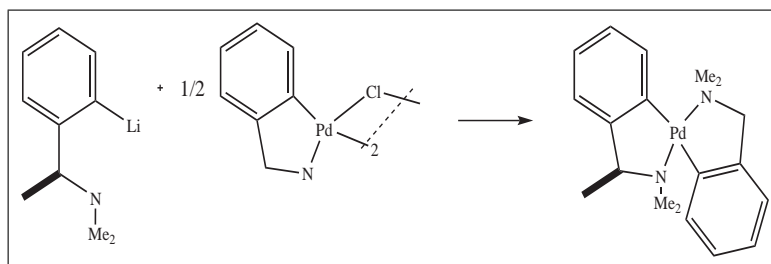


Figura 1.9: Síntesis por transmetalación

Por último, la figura 1.10 muestra un ejemplo de adición nucleófila sobre un enlace insaturado.

Una característica común de los complejos ortometalados(C-N) de paladio(II) con puentes de halógeno es su elevada estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición que pueden ir desde los 280 °C del complejo con 2-fenilazofenilo hasta los 327 °C del complejo con 2-piridifenilo. Además, estos compuestos suelen ser muy insolubles en los disolventes orgánicos habituales, lo que en algunos casos puede dificultar su caracterización en disolución o su utilización como precursores en determinadas vías sintéticas. No obstante, su uso como compuestos de partida en la preparación de nuevos organoderivados de paladio(II) se encuentra ampliamente descrito en la bibliografía.

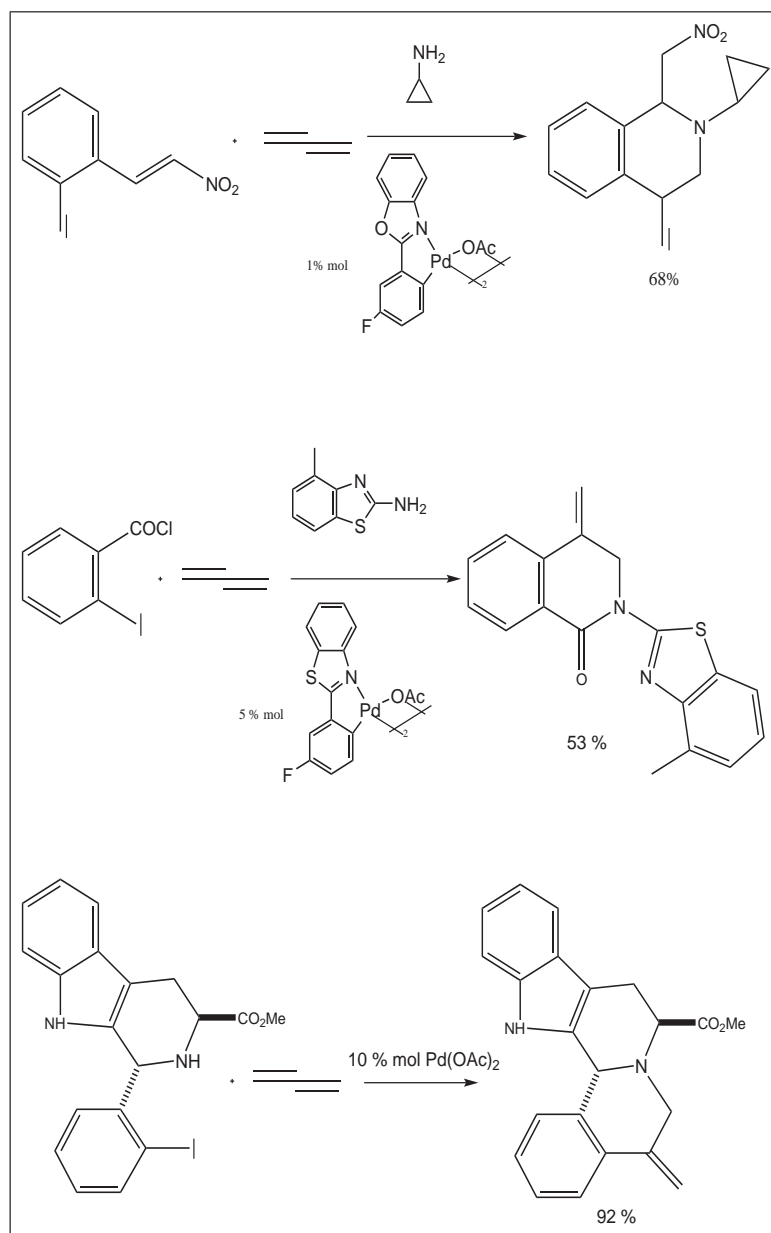


Figura 1.10: Síntesis por adición nucleófila

Así, el di- μ halocomplejo con azobenceno reacciona con ligandos neutros (L) como fosfinas terciarias, piridinas, etc., para dar complejos mononucleares³⁴ según la figura 1.11.

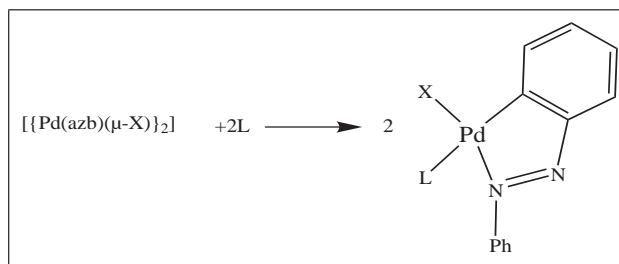


Figura 1.11: Síntesis de complejos mononucleares

Por lo que respecta a los demás di- μ halocomplejos mencionados, el proceso de síntesis se lleva a cabo partiendo de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ cuando el ligando ortometalado es la benzo[h]quinolina o sus derivados³⁵ ó bien $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$. Como en el caso anterior, los compuestos dinucleares con puentes de halógeno se pueden utilizar como precursores de nuevos complejos mononucleares con ligandos fosfina³⁶, NH_3 y monóxido de carbono^{37,38}, o complejos dinucleares con puentes de acetato o tiocianato. Como se ha comentado, también se ha utilizado como compuesto de partida el acetato de paladio, obteniéndose los correspondientes di- μ -acetato complejos^{39,40}, que por su elevada solubilidad han demostrado ser interesantes precursores en sus reacciones de sustitución. Además, la dificultad intrínseca de obtener acetatos terminales lleva a una reactividad diferente a la que presentan los compuestos análogos con puentes de cloro.

1.1.3. Aplicaciones de Paladaciclos

PALADACICLOS CON APLICACIONES EN QUÍMICA MÉDICA

El éxito del *cis*-platino como agente anticancerígeno⁴¹ ha estimulado la investigación de complejos alternativos como medicamentos potenciales que sean capaces de mejorar algunos aspectos, como son los efectos secundarios, el estrecho espectro de actividad y la resistencia desarrolladas por algunas células. Algunos paladaciclos han exhibido propiedades interesantes, debido a que la estructura planar de estos complejos ofrece alternativas a la acción citotóxica del *cis*-platino. En la figura 1.12 se muestran algunos complejos de actividad probada, en los que destaca la mejora en la solubilidad una vez coordinados los ligandos amina, en comparación con los precursores de puentes de cloro.

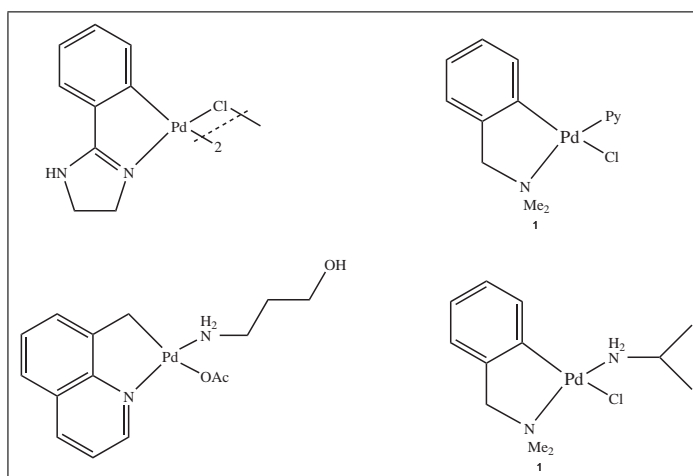


Figura 1.12: Paladaciclos con aplicaciones en Química Médica

PALADACICLOS COMO PRECURSORES DE CATALIZADORES

Las primeras aplicaciones en catálisis de algunos paladaciclos son relativamente recientes. Así a mediados de los 80 se utilizó un trifenilfosfito ortometalado en hidrogenación de dobles enlaces⁴² y poco después complejos de azobenceno y paladio en la reducción selectiva de diferentes funciones⁴³. No obstante, fue la síntesis y aplicación como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del paladaciclo de Herrman-Beller⁴⁴ (figura 1.13) lo que renovó el interés en estos compuestos como catalizadores, interés mantenido y aumentado hasta hoy.

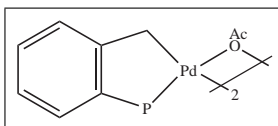


Figura 1.13: Catalizador Herrmann Beller

En los últimos cinco años ha habido cientos de referencias sobre nuevos paladaciclos como precursores de estas reacciones, sobre todo las de tipo Heck y Suzuki. Es importante destacar que, tal y como se refleja en una revisión reciente, en la gran mayoría de los casos los paladaciclos sirven como reserva de las especies catalíticamente activas de Pd(0).

Por lo que respecta a la reacción de Heck, casi cualquier paladaciclo promueve el acoplamiento de yodo y bromoarenos con alquenos a temperaturas relativamente elevadas, frecuentemente con la ayuda de una base y bromuro de tetrabutilamonio. Es sabido que en estas condiciones de reacción (>100° C) incluso trazas de paladio en los matraces pueden catalizar la reacción⁴⁵, lo que refuerza la tesis mencionada sobre el papel de los paladaciclos como reserva de Pd(0) y apunta a la existencia de un ciclo catalítico clásico Pd(0)/Pd(II)⁴⁶. Por estos y otros datos, las diferencias entre catalizadores se han racionalizado en términos de preactivación⁴⁷, asignando la etapa clave a la lenta liberación de especies de Pd(0) débilmente coordinadas. Por otra parte, sólo unos pocos paladaciclos catalizan la reacción de Heck con cloroarenos⁴⁸ y en la mayoría de los casos se requieren temperaturas superiores a 150° C, siendo esta reacción uno de los retos importantes, junto a la inmovilización y al reciclado de los catalizadores.

Los paladaciclos son también buenos precursores de catalizadores para el acoplamiento de ácidos arilborónicos y haluros de arilo bajo condiciones de reacción suaves (reacción de Suzuki). De nuevo casi todos los paladaciclos promueven el acoplamiento de bromuros y yoduros de arilo activados a temperaturas por encima de 80° C, con variaciones en función del disolvente y la base utilizados. Los principales retos en el acoplamiento de Suzuki son el uso de haluros de arilo poco reactivos, de los que hay pocos ejemplos^{31,49-53} principalmente con fosfapaladaciclos o con paladaciclos modificados con carbenos, y el acoplamiento de dos sustratos con elevado impedimento estérico⁵⁴. Más arriba se comentó que el interés en el sistema ortometalado estudiado en este proyecto viene motivado por su contrastada utilidad en la preparación de catalizadores activos en las reacciones de Heck y Suzuki. Es interesante mencionar que distintos paladaciclos han mostrado su utilidad en otras reacciones catalíticas de formación de enlaces C-C, C-N ó C-P, como son las de Ullman, Stille, Kumada, Negishi o Sonogashira que se muestran en la figura 1.14.

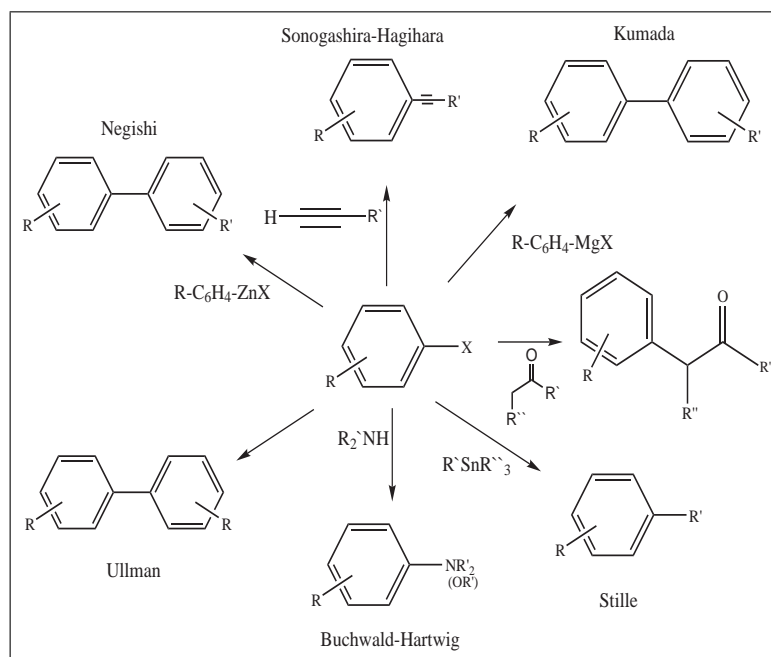


Figura 1.14: Paladacilos en reacción de acoplamiento cruzado

Por otra parte, es destacable la participación de algunos paladacilos en reacciones de oxidación que emplean oxígeno a presión atmosférica. Estos sistemas no son tan tóxicos como los oxidantes clásicos y presentan un mayor respeto medioambiental. Así, algunos paladacilos derivados de 2-fenilpiridina, quinolina y oxazoles (figura 1.15) se han mostrado como catalizadores eficientes para oxidación de alcoholes primarios y secundarios a los correspondientes aldehídos y cetonas sin la adición de reoxidantes⁵⁵.

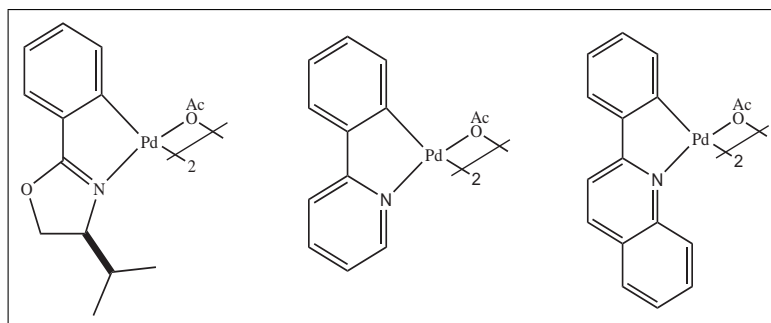


Figura 1.15: Paladacilos en reacciones de oxidación

PALADACICLOS MESOGÉNICOS (CRISTALES LÍQUIDOS)

Los paladaciclos mesogénicos han recibido mucha atención durante los últimos años debido a sus prometedoras propiedades⁵⁶. La reacción de metalación de un ligando particular se lleva a cabo con el propósito de mejorar alguna propiedad como la conductividad o el comportamiento redox. En la mayoría de los casos los cristales líquidos que involucran a paladio son complejos dímeros o monómeros con anillos ortopaladados de cinco miembros derivados de iminas aromáticas⁵⁷, fenilpiridina⁵⁸ o fenilpirimidina⁵⁹ y fueron introducidos por su elevada estabilidad térmica y la versatilidad de ortometalación a la hora de construir paladaciclos de diferentes geometrías. Este tipo de paladaciclos fueron los primeros ejemplos de cristales líquidos ferroeléctricos⁶⁰ y colestéricos que contenían metales⁶¹.

Con diferencia la clase más común de cristales líquidos a partir de paladaciclos derivan de ligandos imina y algunos se muestran en la figura 1.16⁶²⁻⁶⁶. En este esquema se aprecia el esfuerzo por disminuir la simetría de los primeros paladaciclos mesógenos, sobre todo cambiando la estructura de los puentes o rompiéndolos por reacción con ligandos diacetato. Las propiedades mesogénicas de estos paladaciclos también se han mejorado utilizando puentes de carboxilato voluminosos⁶⁷.

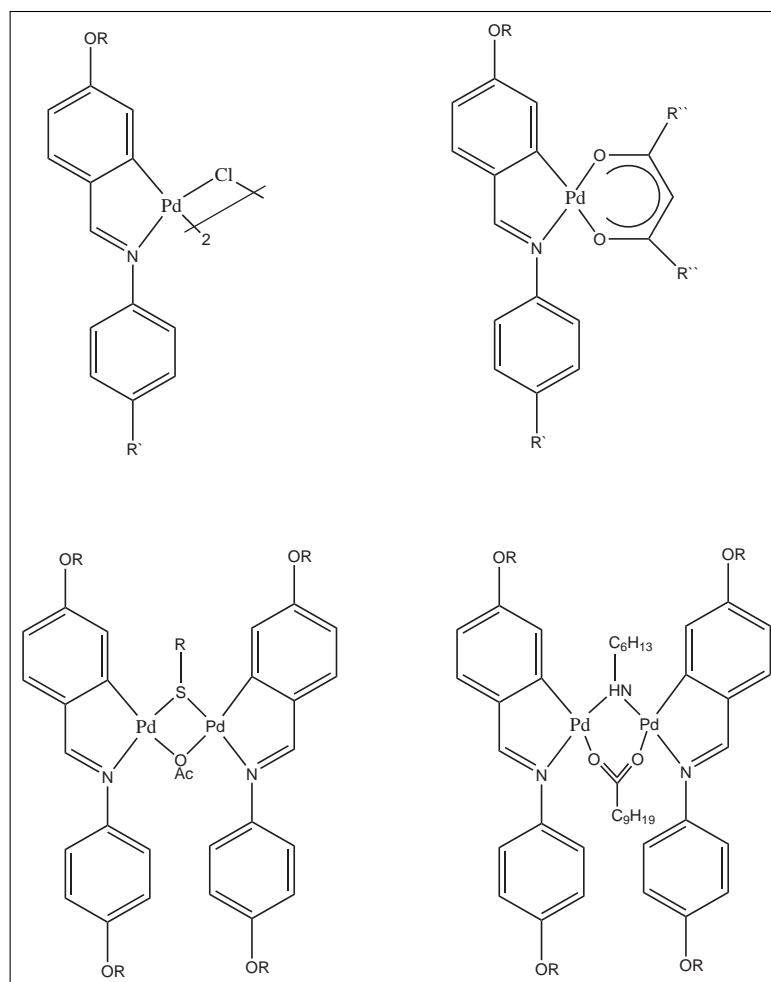


Figura 1.16: Paladaciclos mesogénicos

PALADACICLOS FOTOLUMINISCENTES

Durante las últimas décadas los compuestos orgánicos y organometálicos luminiscentes han despertado una atención considerable, sobre todo enfocada a sus aplicaciones prácticas en dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs)^{68,69}. Así, algunos usos estudiados en los últimos diez años son la aplicación en pantallas planas por su elevada luminiscencia, rápida respuesta y abundante rango de colores. Dado que el fuerte acoplamiento spin-orbital de iones de metales pesados permite un eficiente cruzamiento entre estados excitados triplete y singlete, se puede obtener una elevada eficiencia cuántica, lo que ha llevado a una considerable investigación sobre complejos de metales pesados como dopantes de OLEDs⁷⁰⁻⁷². En concreto, algunos complejos ciclotmetalados de iridio han demostrado ser dopantes emisores muy eficientes en comparación con los utilizados en OLEDs fluorescentes convencionales. En este contexto, los paladacillos luminiscentes son excepciones si se compara con la gran cantidad de compuestos de platino e iridio que muestran esta propiedad. De hecho es frecuente encontrar que la ciclopaladación de ligandos luminiscentes provoca una drástica disminución de esta propiedad. No obstante, los paladacillos pueden encontrar aplicación si se comparan algunas propiedades estructurales y fotofísicas con las de compuestos análogos de platino e iridio^{73,74}.

Los primeros ejemplos de paladacillos que exhibían luminiscencia a temperatura ambiente fueron descritos por Kutal y colaboradores⁷⁵. Sintetizaron una serie de paladacillos derivados de la ortometalación de azobencenos sustituidos de forma asimétrica (Figura 1.17) y determinaron sus propiedades fotoquímicas. A los espectros de absorción de estos complejos se les atribuyó un carácter de intraligando (IL).

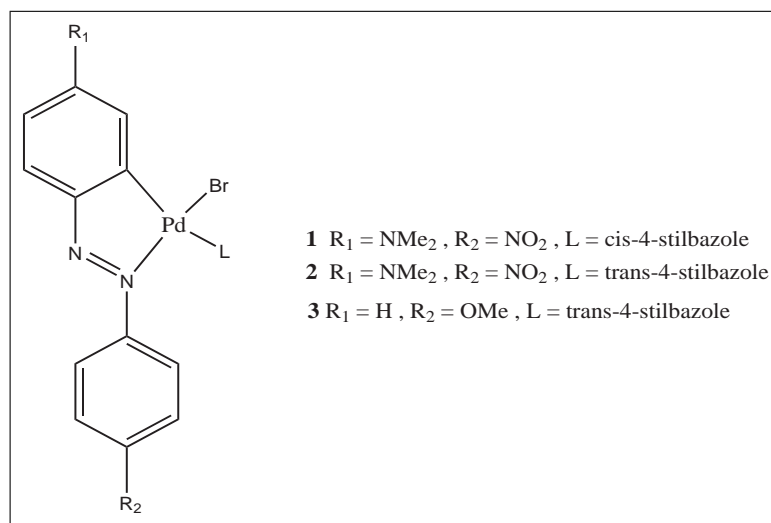


Figura 1.17: Paladacillos fotoluminiscentes

La emisión de paladacillos que contenían el 4-nitro4'-(dimetilamino) azobenceno tenía lugar en la misma región y se atribuyó a una transición intraligando $\pi - \pi^*$, mientras que los paladacillos de 4-metoxiazobenceno tienen una emisión atribuida a fluorescencia $n - \pi^*$ centrada en el ligando. Ghedini y colaboradores han realizado un excelente estudio comparativo sobre las propiedades fotoluminiscentes de esta clase de paladacillos derivados de azobenceno^{76,77}. Estas propiedades se han investigado en disolución a temperatura ambiente, mostrando en algunos casos elevados rendimientos cuánticos. El mejor resultado se obtuvo con el paladacillo derivado del pigmento Nile Red (compuesto 6) ($\Phi_{em} = 0.23$, $\lambda_{em} = 660$ nm a temperatura ambiente en disolución de CH₂Cl₂) con una emisión superior a la del ligando libre. Algunos de estos resultados se muestran a continuación en la tabla 1.1.

Paladaciclo	λ máx emisión (nm)	T(°C)	Tiempo de vida	Φ
1	639	25		
2	638	25	63 ps	
3	550	25	α	
4	560	25	1.7 ns	4.7x10-4
5	600	25	<0.5 ns	0.001
6	660	25	4.4 ns	0.23

Tabla 1.1: Propiedades fotoluminiscentes de paladacillos

Por otra parte, varias publicaciones han descrito las propiedades fotofísicas de complejos de paladio derivados de la benzoquinolina y la 2 fenilpiridina^{37,78-80}. Los espectros de emisión y absorción de cristales medidos a 77 K mostraron tiempos de vida entre 10^{-6} y 10^{-3} s y se han atribuido a transiciones centradas en los ligandos.

1.2. Complejos de Metales de Transición con Ligandos Imidato

Son numerosos los ejemplos de complejos de metales de transición conteniendo ligandos imidato que se han descrito a partir de la década de los 70⁸¹⁻⁸⁵ típicamente derivados de succinimida o ftalimida.

Las primeras caracterizaciones estructurales^{86,87}, ponían de manifiesto la presencia de estos ligandos actuando como monodentados N-dadores, aunque se sabía relativamente poco acerca de la naturaleza electrónica de los enlaces M-N en los complejos.

Ya en 1986, McCleverty y colaboradores⁸⁸ estudiaron el comportamiento de los ligandos imidato desde el punto de vista de sus propiedades dadoras/aceptoras σ y π mediante el análisis de Graham⁸⁹ de los datos de espectroscopia infrarroja. Según este modelo, se pueden estimar las propiedades electrónicas de un determinado ligando X analizando las frecuencias de tensión de carbonilo del correspondiente pentacarbonil derivado de manganeso y el ligando en cuestión.

Así, por reacción de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ con la sal de talio(I) de la succinimida se prepara el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})]$, cuyo análisis por el método de Graham revela un comportamiento de *pseudo-halógeno* para el ligando imidato. De este modo, a pesar del efecto retirador de densidad electrónica π que tienen los grupos carbonil-imidato sobre el par solitario del nitrógeno, este átomo dador mantiene un considerable carácter π -dador asociado normalmente a orbitales p llenos.

Este carácter -dador puede originar repulsiones p_π - d_π más o menos significativas dependiendo del metal en el enlace M-N, que a su vez incrementarán la deslocalización del par solitario en los grupos carbonil-imidato.

Este efecto, en combinación con las conocidas propiedades σ -dadoras de los centros metálicos⁹⁰, supone una buena explicación a la baja frecuencia de tensión $[\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{O})]$ observada para el ligando imidato en el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})]$ (1652 cm^{-1}) puesto que las formas canónicas que implican enlaces simples C-O, formas **B** y **C** de la figura 1.18, contribuyen de forma significativa a la estructura del ligando.

Esta propuesta contradice explicaciones previas de la baja frecuencia de esta vibración en muchos derivados de metales de transición, que justificaban ésta sobre la base de la cesión electrónica desde los grupos carbonilo al metal.

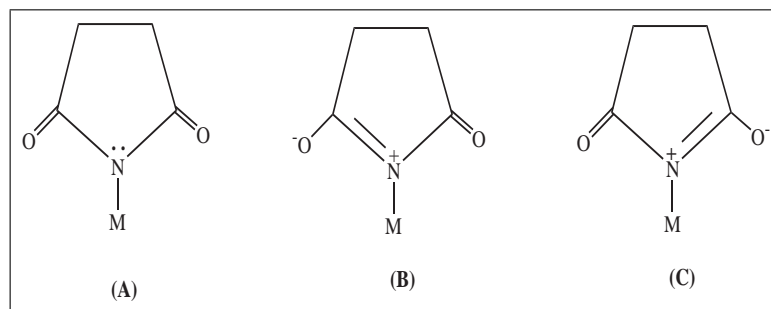


Figura 1.18: Complejos de metales de transición con ligandos imidato

Por otra parte McCleverty y colaboradores describieron por primera vez un nuevo modo de coordinación del ligando succinimidato en complejos ortometalados de Pd(II), presente en los compuestos dinucleares obtenidos por reacción de precursores clásicos como $[\text{Pd}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}_2]$ o también como $[\text{Pd}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{OOCMe})_2]$ con succinimida y tetrafluorosuccinimida en presencia de trietilamina. En estos compuestos los ligandos imidato reemplazan a los grupos haluro o acetato puente. Una reacción similar se ha utilizado con éxito en nuestro grupo en la preparación de nuevos imidato-complejos de 2-fenilazofenilo, 2-benzoquinolil y 2-piridilfenilo⁵⁶.

En principio se pueden concebir dos estructuras en las que estos ligandos actúen como puentes entre átomos metálicos, bien a través de un átomo de nitrógeno tetraédrico “puente a dos” o bien asumiendo la presencia de unidades N-C-O similares al fragmento O-C-O de los ligandos acetato puente.

Se ha propuesto una tercera posibilidad de coordinación para los ligandos imidato en la cual éstos se comportan como bidentado quelato, dando lugar a compuestos mononucleares. Las tres estructuras posibles se recogen en la figura 1.19.

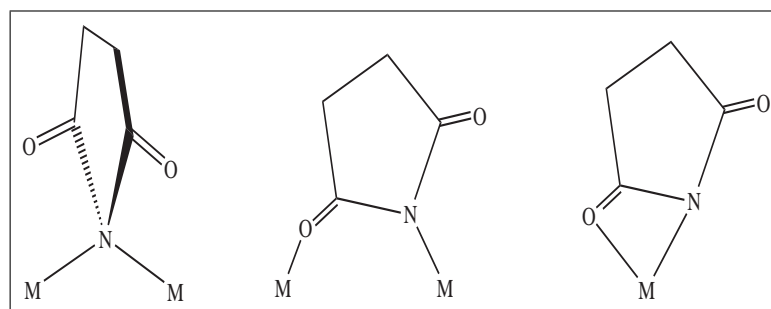


Figura 1.19: Coordinación con ligandos imidato bidentados

A diferencia de los complejos con ligandos imidato previamente descritos en los que éstos actuaban como monodentados, los complejos de imidato puente presentan dos bandas de infrarrojo intensas en la región de carbonil-imidato ($1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$).

La frecuencia más alta, que corresponde al modo de vibración $[\nu_{sim}(\text{C}=\text{O})]$, se presenta normalmente como una banda muy débil en imidas cíclicas, y de hecho en los espectros de muchos compuestos en los que está presente el ligando imidato monodentado la intensidad de esta banda es prácticamente nula en comparación con la que corresponde al modo de vibración $[\nu_{asim}(\text{C}=\text{O})]$.

Sin embargo, la coordinación de uno de los grupos carbonilo al metal, como en los puentes NCO y en las estructuras quelato, supone un descenso de la simetría del ligando que da como resultado un incremento en la intensidad de la absorción simétrica $\nu(\text{CO})$.

Los datos espectroscópicos revelan además que los puentes imidato adoptan una disposición

asimétrica, -NCO- o cabeza-cola, que por analogía con algunos complejos con puentes acetato⁹¹⁻⁹³, es de esperar que genere una estructura en forma de U. Ambos extremos han sido confirmados por la resolución del complejo $[Pd(o-C_6H_4CH=NPh)(NCOC_2H_4CO)_2]$ ⁸⁸ además del complejo $[Pd(2-piridilfenil)(NCOC_2H_4CO)_2]$ ⁵⁶ mediante difracción de rayos X de monocristal, como se recoge en la figura 1.20.

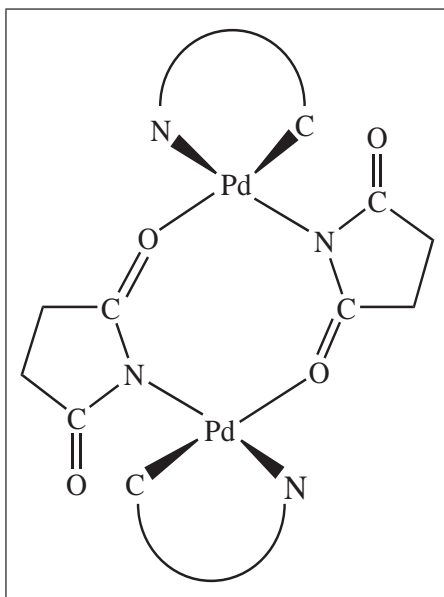


Figura 1.20: Disposición asimétrica de ligandos imidato

Recientemente el interés por los complejos de metales del grupo del platino con ligandos imidato puente ha experimentado un notable aumento⁹⁴, tras conocerse que algunos complejos dimeros de Pt(II) con puentes imidato tienen mayor actividad antitumoral frente a determinadas células cancerígenas (S180 y L1210) que los correspondientes dimeros de Pt(II) con puentes imidato⁹⁵.

Es bien sabido que desde el reconocimiento de la actividad anticancerígena del *cis*-platino (*cis*-diamminodicloro platino(II)) hace ahora tres décadas⁹⁶, ha resultado estimulante la síntesis de compuestos análogos⁹⁷. En este sentido se han descrito compuestos con puentes succinimidato, 3,3-dimetilglutarimidato y 3-etil,3-metilglutarimidato⁹⁴. Los respectivos ligandos se representan en la figura 1.21.

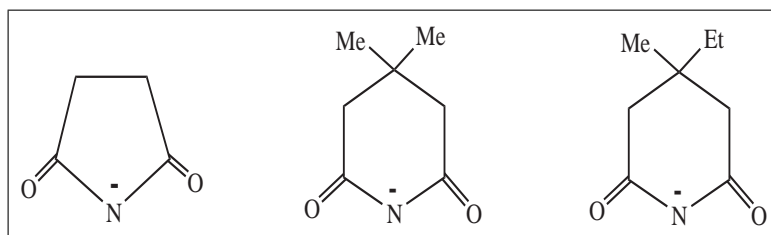


Figura 1.21: Ligandos imidato de interés antitumoral

En estos compuestos dinucleares, en los que la coordinación en torno a los átomos de platino se completa con ligandos amina, se ha encontrado por primera vez una disposición relativa cabeza-cabeza de los ligandos imidato puente.

Por otra parte, la utilización de reactivos de transferencia de sulfuros del tipo RS_xNpht ⁹⁸⁻¹⁰⁰ ($Npht = ftalimida$; $x = 1$ ó 2 ; $R =$ grupo orgánico) en la obtención de nuevos compuestos con

cadena de polisulfuro, en los que normalmente el grupo ftalimidato permanece coordinado al metal, ha supuesto otro aspecto de gran interés en la síntesis de imidato complejos¹⁰¹.

Estos reactivos aportan una ruta eficiente para obtener polisulfanos orgánicos asimétricos vía reacción con tioles¹⁰².

Se ha descrito también la utilización del reactivo NphtSSNpht¹⁰³ y en general NphtSSR en reacciones de adición oxidativa a precursores de platino(0) como $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ según la reacción mostrada en la figura 1.22.



Figura 1.22: NphtSSN como precursor de platino

Otro ejemplo interesante de adición oxidativa con este tipo de reactivos permite el estudio de modelos válidos para la simulación de la reacción de Claus¹⁰⁴. La eliminación del azufre del crudo y de los productos refinados se consigue por hidrodesulfuración seguida del proceso Claus¹⁰⁵⁻¹⁰⁷, que convierte el H_2S producido en azufre y agua. El gas natural contaminado con H_2S también se purifica por aplicación directa de este proceso, cuyo mecanismo aún se desconoce aunque es sabido que debe implicar la formación de enlaces S-S y transferencia de oxígeno. La reacción de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3(\text{SO}_2)]$ con los reactivos tipo RSNpht como fuente del grupo RS^+ generan una interesante serie de nuevos compuestos¹⁰⁸ que contienen el grupo $\text{RSS}(\text{O})^{2-}$, además de aportar una simulación de la reacción de Claus.

También se han conseguido aislar y caracterizar los productos de reacción de succinimida y ftalimida con el compuesto de η^2 dioxígeno $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$ ¹⁰⁹, tal y como se aprecia en la figura 1.23.

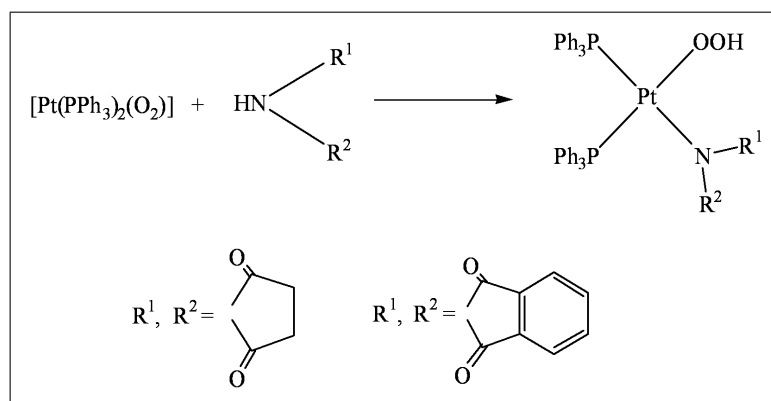


Figura 1.23: Reacción de imidatos con η^2 -dioxígeno $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$

Esta interesante reacción de los peroxo complejos de metales de transición tiene lugar con monoaminas aromáticas y alifáticas e incluso amoníaco, aunque no se pueden aislar de forma satisfactoria los correspondientes productos, de ahí que los imidato complejos se puedan considerar como modelos de estudio de los intermedios de reacción. Los hidroperoxo-complejos obtenidos según la reacción de la figura anterior han mostrado una reactividad interesante frente a óxidos de carbono¹¹⁰.

Hace unos años, nuestro grupo de investigación utilizó también reacciones de adición oxidativa de N-bromosuccinimida a complejos de Pd(0) y Pt(0) para la formación de succinimidato complejos en los que estos ligandos actúan como monodentados según la ecuación¹¹¹ de la figura 1.24.

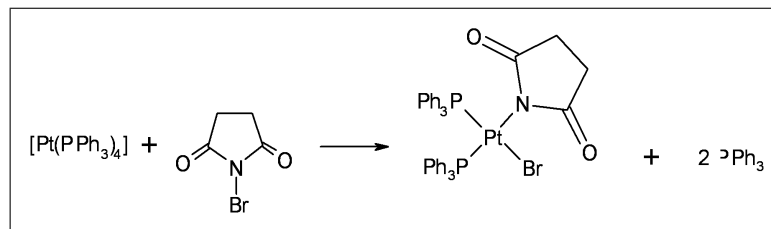


Figura 1.24: Adición oxidativa de N-bromosuccinimida

La potencial hemilabilidad mostrada por estos complejos y su aplicación como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, ha motivado nuestra continuidad en el estudio de imidato complejos con diferentes sistemas, como el presente trabajo en el que el sistema ciclometalado N-bencilidenanilina completa el entorno de coordinación de Pd.

1.3. Hemilabilidad de los Ligandos Imidato

Otros aspectos interesantes de los imidatos como ligandos surgen de su potencial hemilabilidad. Durante los últimos años, se ha incrementado considerablemente el estudio del comportamiento hemilábil de ligandos polidentados híbridos que contienen, al menos, dos tipos de funciones capaces de enlazarse a metales de transición¹¹².

Habitualmente, se escogen funciones que aumenten la diferenciación de sus interacciones con los centros metálicos y, por tanto, su selectividad química. Así, la combinación de átomos dadores “duros” y “blandos” en la misma molécula permite un mayor contraste químico conduciendo a los complejos a propiedades nuevas y sin precedentes¹¹³.

Además, estas funciones diferenciadas influyen en el enlace y reactividad de otros ligandos enlazados al metal, en particular aquellos que están en posición *trans* y viceversa, es decir, la posible hemilabilidad de un ligando híbrido también puede estar influenciada por los átomos dadores que tengan en posición *trans* a la función lábil del ligando.

La razón fundamental para la utilización de complejos con ligandos que contienen una función lábil y otra inerte para un centro metálico dado, ha sido su capacidad para proporcionar posiciones de coordinación del metal vacantes en el transcurso de reacciones catalizadas por metales de transición, así como de estabilizar intermedios reactivos. En este sentido, su interés se ha centrado en tres vertientes: el estudio de la coordinación reversible, la activación catalítica y el transporte de pequeñas moléculas.

Aunque la hemilabilidad se estudió inicialmente en complejos mononucleares, el concepto de hemilábil se ha extendido a complejos dinucleares y clusters metálicos, donde la posición de coordinación lábil podría ser un enlace metal-metal adyacente. La base del comportamiento hemilábil es la pequeña diferencia de energía, normalmente del orden de 50 kJ/mol, que separa las distintas situaciones (ligando libre-ligando coordinado) en estos procesos dinámicos. Esta ligera diferencia explica la dificultad en el estudio y justifica el interés en el diseño de sistemas dotados con estas propiedades. Aunque estos aspectos no se discutirán aquí, podemos apuntar que algunas metaloenzimas operan a través de un mecanismo de activación similar a la hemilabilidad; por ejemplo, la apertura de un enlace cinc-cisteína que permite la coordinación de una molécula de agua es básico para pasar de la forma inactiva a la forma activa de una metaloenzima.

Otro criterio importante para considerar el carácter hemilábil de un ligando es la reversibilidad de la interacción entre la función lábil y el centro metálico, aunque este criterio puede parecer algo restrictivo ya que la apertura irreversible de un quelato es de hecho labilidad. Esta limitación enfatiza la importancia de la relativamente pequeña diferencia de energía entre las situaciones “abierto” y “cerrado”, con o sin participación de un reactivo externo, en el cambio de signo de la reactividad.

En cualquier caso y como se ha comentado, la presencia de un ligando hemilábil en un complejo puede influir significativamente en la reactividad de los sustratos entrantes y promover transformaciones que no se producirían de otra manera.

Hasta la fecha, el grupo de ligandos potencialmente hemilábiles investigados con mayor profusión son los de tipo fosfina funcionalizados con grupos que contienen átomos dadores como nitrógeno, oxígeno o azufre. De todos ellos, probablemente los más estudiados durante los últimos años han sido los ligandos N,P-dadores como fosfinopiridinas^{114,115}, fosfinoaminas¹¹⁶ o fosfinoaminas¹¹⁷.

Como se ha mencionado, otro grupo interesante de ligandos potencialmente hemilábiles son los de tipo imidato que poseen un set de átomos dadores O,N y que pueden adoptar distintos modos de coordinación actuando como mono- o bidentados.

Las peculiaridades estructurales de estos ligandos se han comentado en apartados anteriores, así como algunas reacciones interesantes en las que se pone en juego su comportamiento hemilábil, alternado uniones al metal como N-monodentados y N,O-bidentados. En este caso el nitrógeno se mantiene fuertemente unido en todos los casos, siendo el oxígeno el átomo susceptible de liberar su posición de coordinación dando entrada a otros ligandos.

Ya se ha comentado que el transporte o coordinación reversible de pequeñas moléculas y la posible actividad catalítica son las principales aplicaciones que hasta el momento han encontrado algunos complejos metálicos con ligandos hemilábiles.

Así, estos complejos actúan como catalizadores activos en numerosas reacciones, destacando por su rica química orgánica, disponibilidad y facilidad de almacenamiento los complejos de paladio. Aunque éstos se han utilizado para catalizar reacciones orgánicas hace décadas, sólo recientemente se ha incrementado su uso en la preparación de moléculas complejas altamente funcionalizadas¹¹⁸.

Algunas reacciones catalizadas por complejos de paladio en continuo estudio son: el tratamiento de eninos para producir dienos cíclicos¹¹⁹, el acoplamiento cruzado de organoestannanos con haluros de alquilo o arilo (reacción de Stille) como importante ruta en la formación de nuevos enlaces C-C¹²⁰, la reacción de Sonogashira^{121,122}, que permite la síntesis de acetilenos sustituidos mediante acoplamiento de haluros de arilo o vinilo con acetilenos terminales en presencia de CuI como cocatalizador y otros no menos interesantes procesos de acoplamiento, como son las reacciones de Heck¹²³ y Suzuki¹²⁴. Estas reacciones constituyen etapas clave en la síntesis de muchos productos naturales, reactivos de química fina y en una importante variedad de aplicaciones industriales, suponiendo en su conjunto una poderosa herramienta para los químicos sintéticos.

Concretando en los ligandos objeto de estudio en este proyecto, además de los imidato complejos C^N-ortometalados (C^N= azb; = phpy; = bzq) mononucleares y dinucleares que han mostrado interesante actividad catalítica en el acoplamiento de Suzuki de bromuros de arilo y ácidos aril borónicos¹²⁵, complejos de paladio con ligandos imidato se han utilizado recientemente como catalizadores en la cicloisomerización de eninos muy demandados en la síntesis de productos naturales¹²⁶.

Así pues, las características presentadas por los complejos que se describen los hacen interesantes candidatos para ensayar su actividad como catalizadores en reacciones que conducen a la formación de nuevos enlaces C-C, como las mencionadas de Stille, Sonogashira, Heck y Suzuki.

1.4. Objetivo y Estructuración del Trabajo

Con los antecedentes señalados, el objetivo del presente trabajo se centró en la síntesis y caracterización por diversas técnicas analíticas, espectroscópicas (IR, RMN, TG, DTG, DSC, F.A.B.) y de difracción de rayos X de nuevos complejos de Pd(II) conteniendo el sistema ortometalado N-bencilidenanilina y los ligandos de tipo imidato ftalimida, glutarimida, 2-oxazolidona, δ -valerolactama según el plan de trabajo siguiente:

I. Revisión bibliográfica sobre compuestos ortometalados de Pd(II) y la utilización de ligandos tipo imidato en síntesis organometálica.

II. Preparación del precursor dinuclear de N-bencilidenanilina ortometalada $[\text{Pd}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

III. Preparación de complejos dinucleares con ligandos ftalimida, glutarimida, 2-oxazolidona, δ -valerolactama coordinados en el modo N-C-O puente cabeza/cola.

IV. Preparación de nuevos complejos mononucleares con ligandos imidato y fosfinas terciarias en su entorno de coordinación del tipo $[\text{Pd}(\text{imidato})(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{PR}_3)]$ (donde imidato = ftalimida, glutarimida, 2-oxazolidona, δ -valerolactama; R = Ph, p-MeO-C₆H₄, p-F-C₆H₄, CN-C₂H₄) por reacción de los complejos dinucleares mencionados y las correspondientes fosfinas.

V. Caracterización de los complejos aislados por técnicas analíticas y espectroscópicas disponibles en la U.P.C.T. y en la U.M: IR, Masas F.A.B., RMN ¹H, RMN ³¹P, TG, DTG y DSC.

VI. Estudio estructural, por difracción de rayos X de monocristal, de algunos de los complejos preparados.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Complejos Dinucleares de Paladio(II) con N - Bencilidenanilina y Puentes Imidato

Como se ha reflejado en la introducción, las principales rutas de síntesis en la obtención de complejos con ligandos imidatos son las siguientes:

- La adición oxidativa de reactivos que contengan el fragmento imidato apropiado sobre precursores metálicos con bajo estado de oxidación.
- La utilización del ligando imidato desprotonado en forma de sal previamente aislada o provocando la desprotonación *in situ* gracias a un medio básico adecuado.

Con el segundo método se consigue la sustitución de los puentes de halógeno o acetato en precursores ortometalados clásicos por distintos ligandos. En nuestro caso se utiliza un método similar, siendo la N-bencilidenanilina el ligando ortometalado y los ligandos ftalimida, glutarimida, 2-oxazolidona y δ -valerolactama los que se desprotonan formando los puentes tal y como se indica en la figura 2.1.

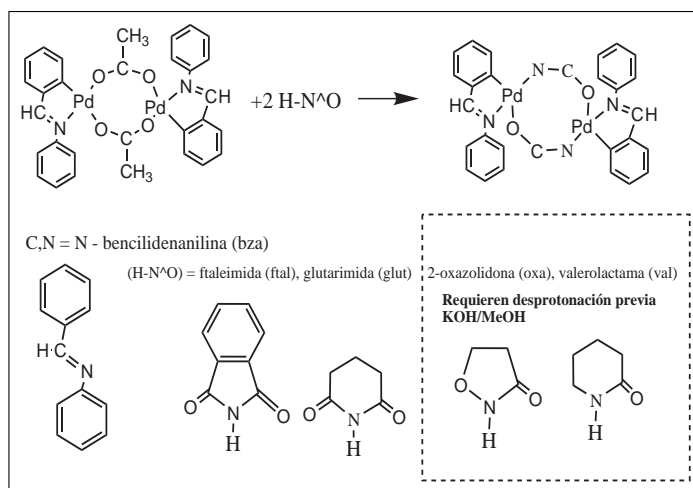


Figura 2.1: Esquema general de formación de puentes imidato

Estas reacciones se llevan a cabo según las condiciones descritas en la Parte Experimental.

La presencia de un solo carbonilo adyacente al protón amídico le confiere a éste un carácter mucho menos ácido, por lo que al utilizar δ -valerolactama y 2-oxazolidona como ligando imidato se requirió una desprotonación previa. En nuestro caso se eligió una mezcla KOH/MeOH, utilizada como se describe en la parte experimental. Aún así, los compuestos son difíciles de aislar y se obtuvieron rendimientos bajos, probablemente debido a la interferencia de reacciones de ataque nucleófilo y apertura del anillo. Esta posibilidad de ataque nucleófilo se comenta con más profundidad en el apartado 2.1.2.

Compuesto	Rendimiento	T ^a Descomposición
$\{Pd(bza)(\mu - ftal)\}_2$	74.5 %	195°C
$\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2$	80 %	180°C
$\{Pd(bza)(\mu - oxa)\}_2$	55 %	225°C
$\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2$	50 %	145°C

Tabla 2.1: Características generales de los complejos dinucleares

Los espectros de I.R. de los complejos dinucleares obtenidos muestran absorciones características del ligando N - bencilidenanilina a valores próximos a 1590, 760 y 690 cm^{-1} , aunque la primera de ellas queda oculta o parcialmente solapada con bandas de carbonilo en el caso de $[\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2]$ y $[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]$. Dichas absorciones fueron ya detectadas en el correspondiente precursor con puentes de acetato. Respecto a las vibraciones asignadas a los ligandos imidato, en el caso de ftalimida y glutarimida se observa dos bandas en la región del carbonilo, una en torno a 1730 - 1700 cm^{-1} y otra en el rango de 1660-1620 cm^{-1} , en el caso de 2-oxazolidona y δ -valerolactama sólo presentan una única banda en torno a 1650-1575 cm^{-1} .

Como era de esperar, según lo comentado en la introducción para una coordinación de imidato puente NCO, el descenso de la simetría respecto al ligando libre origina la presencia de dos bandas correspondientes a los modos de vibración $[\nu_{sim}(C=O)]$ y $[\nu_{asim}(C=O)]$. Como veremos más adelante, la presencia o ausencia de dos bandas intensas en la zona de carbonilo en los espectros de I.R. aporta información rápida y eficaz cuando los complejos con ligandos imidatos puente se utilizan como precursores de nuevos órgano-derivados de Pd(II). Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2.2.

Compuesto	$\nu(\text{BZA})$	$\nu(\text{IMIDATO})$
$[\{Pd(bza)(\mu - ftal)\}_2]$	1597, 768, 695	1729, 1619
$[\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2]$	769, 684	1704, 1657
$[\{Pd(bza)(\mu - oxa)\}_2]$	1597, 760, 691	1646
$[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]$	764, 691	1575

Tabla 2.2: Datos de I.R. de las vibraciones caraterísticas de los complejos dinucleares

La caracterización por medio de Resonancia Magnética Nuclear permitió observar señales del ligando ortometalado en la zona aromática y de los correspondientes ligandos imidato.

A continuación en la figura 2.2 se detalla la numeración de los protones en los complejos tipo $[\{Pd(bza)(N^{\wedge}O)\}_2]$ (siendo $(N^{\wedge}O) = ftal, glut, oxa, val$) para proceder a la identificación de los mismos, tal como se puede observar en la tabla 2.3.

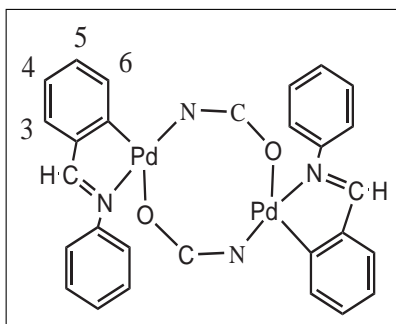


Figura 2.2: Numeración de $[\{Pd(bza)(N^{\wedge}O)\}_2]$ para RMN 1H

$[{\{Pd(bza)(\mu - ftal)\}_2}]$	<p>7.69 (s, 2H; N=CH) 7.61 (d, 2H; H⁶ ortometalado, J=6Hz) 7.44 (m, 4H ftal) 7.23 (dd, 4H ftal, J=17Hz J*=1.6Hz) 7.01 (m, 6H; 2 H⁵ ortometalado + 4H aromático) 6.87-6.79 (m, 6H aromático) 6.60 (m, 2H; H⁴ ortometalado) 6.29 (m, 2H; H³ ortometalado)</p>
$[{\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2}]$	<p>7.64 (s, 2H; N=CH) 7.20 (m, 8H; 6H aromático + 2H⁶ ortometalado) 7.07 (m, 2H; H⁵ ortometalado) 6.96 (m, 2H; H⁴ ortometalado) 6.85 (dd, 4H aromático, J=4.05, J*=2.94) 6.65 (d, 2H; H³ ortometalado, J=7.1Hz) 2.59 (m, 8H Glut) 2.01 (m, 4H Glut)</p>
$[{\{Pd(bza)(\mu - oxa)\}_2}]$	<p>7.75 (s, 2H; N=CH) 7.25 (d, 2H; H⁶ ortometalado, J=9.3Hz) 7.15 (m, 6H aromático) 7.03 (m, 2H; H⁵ ortometalado) 6.81 (m, 6H; 4H aromático + 2H⁴ ortometalado) 6.65 (d, 2H; H³ ortometalado, J=7.8Hz) 4.26 (m, 4H Oxa) 3.76 (m, 2H Oxa) 3.62 (m, 2H Oxa)</p>
$[{\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2}]$	<p>7.87 (s, 2H; N=CH) 7.21 (d, 2H; H⁶ ortometalado) 7.05 (m, 6H aromático) 6.97 (m, 8H; 4H aromático + 2H⁵ + 2H⁴ ortomet) 6.84 (m, 2H; H³ ortometalado) 3.68 (m, 2H Valero) 3.61 (m, 2H Valero) 2.21 (m, 4H Valero) 1.66-1.57 (m, 8H Valero)</p>

Tabla 2.3: Datos de R.M.N. para los complejos $[{\{Pd(bza)(N^{\circ}O)\}_2}]$ en $CDCl_3$

Por otra parte la espectrometría de masas FAB+ ha resultado 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 estructural^{127 128}. 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.

Los principales fragmentos que se observan en los espectros se recogen en la Tabla 2.4.

Compuesto	Fragmento	m/z
$[\{Pd(bza)(\mu - ftal)\}_2]$	$[\{Pd(bza)(\mu - ftal)\}_2]^+$	866
	$[bzaPd]_2(\mu - ftal)^+$	720
	$[bza]_2Pd^+$	460
	$bzaPd^+$	289
$[\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2]$	$[\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2]^+$	802
	$[bzaPd]_2(\mu - glut)^+$	686
	$bzaPd^+$	289
$[\{Pd(bza)(\mu - oxa)\}_2]$	$[\{Pd(bza)(\mu - oxa)\}_2]^+$	745
	$[bzaPd]_2(\mu - oxa)^+$	658
	$bzaPd^+$	289
$[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]$	$[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]^+$	768
	$[bzaPd]_2(\mu - val)^+$	670
	$bzaPd^+$	289

Tabla 2.4: Principales fragmentos obtenidos en el espectro de masas FAB+ de los complejos $[\{Pd(bza)(N^{\wedge}O)\}_2]$

El modelo de fragmentación es similar en todos los casos, así junto a las señales debidas al ión molecular, aparecen otras que corresponden a la pérdida de uno de los ligandos imidato y otras asignadas a la pérdida completa de éstos.

Por otro lado, la solubilidad de los nuevos complejos dinucleares en disolventes habituales ha permitido obtener monocristales del complejo $[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]$ cuya estructura se ha determinado por difracción de rayos X y aparece representada en la figura siguiente. En su resolución aparece distorsionado el disolvente diclorometano, pudiéndosele asignar media molécula para cada molécula de complejo.

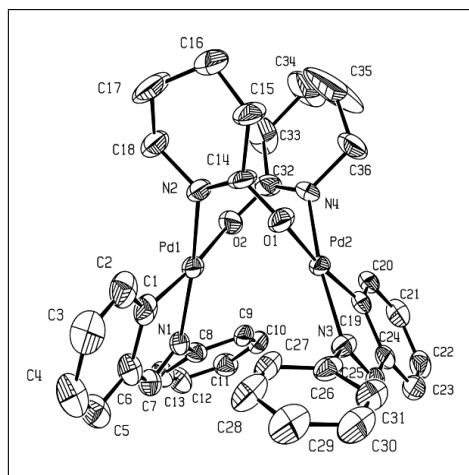


Figura 2.3: Estructura de monocristal del complejo $[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]$

Las distancias y ángulos seleccionados se presentan en la Tabla 2.5. La coordinación alrededor del paladio es aproximadamente plana con una ligera distorsión hacia pirámide de base cuadrada en los dos átomos metálicos, y ha sido cuantificada mediante medidas de ángulos de torsión impropios ($\omega_1 = -5.07^\circ$ $\omega_2 = 2.25^\circ$; $\omega_2 = -4.91^\circ$ $\omega_2 = 3.72^\circ$ respectivamente)¹²⁹. El pequeño ángulo de mordedura N-Pd-C tiene un valor cercano a 81° en los dos átomos de paladio, prácticamente igual al encontrado en compuestos similares¹³⁰.

Pd(1)-Pd(2)	3.0987(7)		
Pd(1)-C(1)	1.956(8)	C(1)-Pd(1)-N(2)	92.7(3)
Pd(1)-N(1)	2.058(6)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81.3(3)
Pd(1)-N(2)	2.014(6)	N(2)-Pd(1)-N(1)	173.4(3)
Pd(1)-O(2)	2.122(6)	C(1)-Pd(1)-O(2)	172.4(3)
		N(2)-Pd(1)-O(2)	88.3(3)
		N(1)-Pd(1)-O(2)	97.3(2)
Pd(2)-C(19)	1.978(8)	C(19)-Pd(2)-N(4)	92.8(3)
Pd(2)-N(3)	2.046(6)	C(19)-Pd(2)-N(3)	81.3(3)
Pd(2)-N(4)	2.002(7)	N(4)-Pd(2)-N(3)	172.3(3)
Pd(2)-O(1)	2.128(6)	C(19)-Pd(2)-O(1)	172.7(2)
		N(4)-Pd(2)-O(1)	88.6(3)
		N(3)-Pd(2)-O(1)	96.7(2)
C(32)-O(2)	1.284(10)	C(32)-O(2)-Pd(1)	123.0(6)
C(32)-N(4)	1.298(11)	C(32)-N(4)-Pd(2)	123.6(5)
C(14)-O(1)	1.273(9)	O(2)-C(32)-N(4)	122.7(7)
C(14)-N(2)	1.302(10)	C(14)-O(1)-Pd(2)	121.1(6)
		C(14)-N(2)-Pd(1)	122.2(5)
		O(1)-C(14)-N(2)	122.8(7)

Tabla 2.5: Distancias y ángulos Monocristal [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2$]

Utilizando el Método de Clasificación¹³¹ para $\sigma = 10^\circ$, el anillo de ocho miembros Pd1-N2-C14-O1-Pd2-N4-C32-O2 es B = 0.9616 y S = 0.0384, estructura de *boat* deformada 25° . De la misma manera los anillos de seis miembros N2-C14-C15-C16-C17-C18 y N4-C32-C33-C34-C35-C36 son *half chair* y *screw boat*, respectivamente (HC = 0.9644, E = 0.0331, SB = 0.0025; SB = 0.9827, HC = 0.0125, E = 0.0048). Finalmente, los dos anillos de cinco miembros Pd1-C1-C6-C7-N1 y Pd2-C19-C24-C25-N3 son *half-chair* (HC = 0.5144, E = 0.4856 y HC = 0.5143, E = 0.4857, respectivamente).

2.1.1. Estudio térmico de complejos dinucleares de Paladio(II) con N - Bencilidenanilina y puentes Imidato

Los métodos de análisis térmico constituyen un conjunto de técnicas que se basan en la medida de la relación dinámica entre la temperatura y alguna otra propiedad del sistema, como la masa o el calor de reacción. Además la medida debe realizarse de forma continua, no intermitente y automática.

En un análisis termogravimétrico (TG), se registra de forma continua la masa de una muestra calentada o enfriada en una atmósfera determinada, en función del tiempo o la temperatura, a velocidad controlada. Cuando en la descomposición térmica de un material se forman sustancias volátiles y escapan del recipiente se origina una pérdida de masa de la muestra. Conforme tienen lugar las sucesivas etapas de descomposición con el aumento de temperatura la curva TG muestra una serie de pérdidas de peso separadas por mesetas de masa constante. Sin embargo, como las reacciones químicas son procesos cuya velocidad depende de la temperatura y ésta varía de forma continua, las pérdidas mencionadas no tienen lugar a una temperatura constante sino en un intervalo dado, aunque la máxima velocidad del proceso viene marcada por el punto de inflexión de la curva que une dos mesetas.

La velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula y la cantidad de muestra son factores que, junto con la atmósfera del horno y empaquetamiento, influyen en gran medida sobre la forma y aspecto de las curvas TG. Controlando estas variables, las curvas reflejan fielmente los procesos químicos que le ocurren a la muestra, y pueden utilizarse por tanto para su determinación, así como para estudiar la cinética de dichos procesos y obtener los parámetros cinéticos básicos como la constante de velocidad, la energía de activación, el orden de reacción, el factor de frecuencia, etc.

En la termogravimetría diferencial (DTG) se determina la velocidad con la que cambia la masa en función del tiempo o de la temperatura. Es la primera derivada de la curva de TG y se suelen registrar simultáneamente ya que la termogravimetría diferencial facilita enormemente la resolución de las curvas complejas de TG.

Una curva DTG consta de una serie de picos correspondientes a las diversas etapas de descomposición siendo el máximo de un pico equivalente al punto de inflexión de la curva TG.

En nuestro grupo de investigación se han realizado estudios por TG, DTG y DSC de complejos dinucleares con puentes imidato y sistemas ortometalados diferentes al que nos ocupa en este proyecto. En concreto se siguió el comportamiento de complejos con fenilpiridina, benzoquinolina y azobenceno ortometalados y puentes de succinimida, ftalimida y maleimida. Las curvas TG mostraron un patrón común de descomposición en una etapa y una elevada estabilidad térmica, aunque diferencias reseñables. Así se observó una pérdida aguda para los derivados de succinimida y ftalimida con independencia del sistema ortometalado, mientras que los derivados de maleimida presentaron una descomposición irregular. Otras tendencias generales fueron una temperatura de descomposición más baja para los derivados de azobenceno y una mayor estabilidad térmica de los derivados de ftalimida.

Con estos antecedentes, nos propusimos caracterizar por métodos térmicos los nuevos imidato-complejos dinucleares con N-bencilidénanilina y extender este estudio a un rango amplio de ligandos imidato. Los datos obtenidos quedan reflejados en la siguiente tabla.

Compuesto	TG	DTG _{max}	DSC
$[\{Pd(bza)(\mu - ftaI)\}_2]$	53.18 %	307°C	exo
$[\{Pd(bza)(\mu - glut)\}_2]$	14.68 %, 39.89 %	140°C, 291.4°C	endo
$[\{Pd(bza)(\mu - oxa)\}_2]$	55.51 %	227.9°C	exo
$[\{Pd(bza)(\mu - val)\}_2]$	55.51 %	266.8°C	exo
$[\{Pd(bza)(\mu - suc)\}_2]$	7.69 %, 42.64 %	178.2°C, 292.9°C	exo
$[\{Pd(bza)(\mu - mal)\}_2]$	42.02 %	343°C	exo
$[\{Pd(bza)(\mu - diBr - mal)\}_2]$	38.70 %	359.25°C	exo

Tabla 2.6: Comportamiento térmico de los complejos dinucleares

Los compuestos dinucleares de DiBromoMaleimida, Maleimida, Ftalimida, δ -Valerolactama y 2-Oxaxolidona presentan una única etapa de descomposición con picos DSC exotérmicos. En el caso de los compuestos dinucleares de Succinimida y Glutarimida se puede apreciar dos etapas de descomposición, siendo la pérdida de masa asociada a la segunda etapa mayor que la primera en ambos casos. El porcentaje de la primera pérdida está próximo al de un ligando glutarimida en el caso de este complejo, hecho reforzado por ser una descomposición endotérmica y por la detección del grupo carbonilo mediante GC-IR. Se ha comprobado además que tanto la succinimida como la glutarimida libres descomponen en el TG a temperaturas muy próximas a esta primera pérdida. La presencia de mesetas estables tras la primera etapa de descomposición permitirá extender en el futuro este trabajo en un intento de aislar intermedios estables.

La estabilidad térmica de los nuevos compuestos es elevada en todos los casos y está influenciada por la naturaleza del ligando puente. Al igual que ocurría en complejos con otros sistemas ortometalados, la mayor estabilidad corresponde al complejo con ftalimida. En cuanto al comportamiento como serie, los nuevos complejos con N-bencilidénanilina son más parecidos a los de azobenceno, como era de esperar por la similitud estructural de estos dos ligandos.

2.1.2. Ataque nucleófilo sobre la glutarimida. Formación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$

Los primeros intentos de preparar el compuesto dinuclear con puentes de glutarimidato por reacción directa con el precursor de puentes de acetato en condiciones suaves resultaron infructuosos, por lo que se decidió seguir la ruta empleada con los derivados de δ -valerolactama y 2-oxazolidona. Para ello se trató la glutarimida con la cantidad estequiométrica de una disolución de KOH/MeOH, esto debía producir la sal potásica de glutarimidato que añadida a una disolución en acetona del mencionado precursor, debería reaccionar fácilmente con el ligando glutarimida desprotonado y formar el compuesto deseado.

Es sabido que las imidas cíclicas (que contienen dos grupos carbonilo a ambos lados de la función N-H) lejos de ser básicas son con frecuencia suficientemente ácidas para formar sales de los metales alcalinos por reacción con K_2CO_3/H_2O (como es el caso de la ftalimida en el primer paso de la síntesis de Gabriel para convertir haluros orgánicos en aminas primarias) o bien con MeONa/MeOH, este es el caso de por ejemplo la succinimida y la glutarimida, según la "Encyclopedia of reagents for organic synthesis" de Leo A. Paquette. En nuestro caso por tanto era esperable que se formase el glutarimidato potásico que condujese la reacción por la ruta deseada.

Una posible reacción competitiva sería el ataque nucleófilo del grupo metoxo sobre uno o ambos carbonilos, aunque esta reacción, análoga a la hidroxideaminación de amidas, suele requerir un calentamiento prolongado incluso utilizando catálisis ácida o básica. Este no fue el caso, ya que la reacción se realizó en diclorometano durante una media hora a reflujo. No obstante los datos analíticos y espectroscópicos, además de la resolución de la estructura por rayos X de monocristal, demuestran que de forma reproducible se puede preparar el complejo dinuclear con amidatos puente que se muestra en la figura 2.4 en el que los ligandos amidato proceden de la apertura del anillo de glutarimida por ataque del nucleófilo MeO⁻ sobre uno de los carbonilos, quedando por tanto una función ester metílico en el extremo opuesto de la cadena.

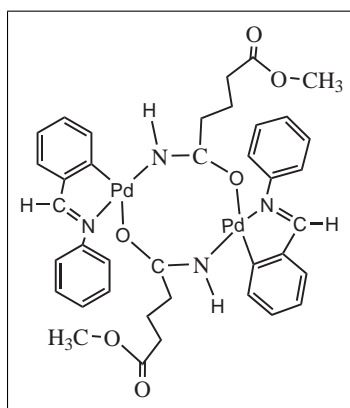


Figura 2.4: Complejo $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$

Como se ha comentado, la espectroscopía I.R., por ejemplo pone de manifiesto la presencia de dos vibraciones de carbonilo, uno libre y otro implicado en la unión a Pd, además de dos bandas agudas en la zona del stretching N-H. (figura 2.5). En este caso la presencia de dos bandas está justificada por la simetría del compuesto y por el hecho de que sólo uno de los grupos N-H (el N4-H-O1 en la figura 2.6) está involucrado en un puente de hidrógeno intramolecular con el oxígeno del puente opuesto. Esta situación se ha descrito con anterioridad en compuestos análogos con esqueleto orometalado y puentes acetamidoato o benzamidoato generados por hidrólisis de los correspondientes nitrilos¹³².

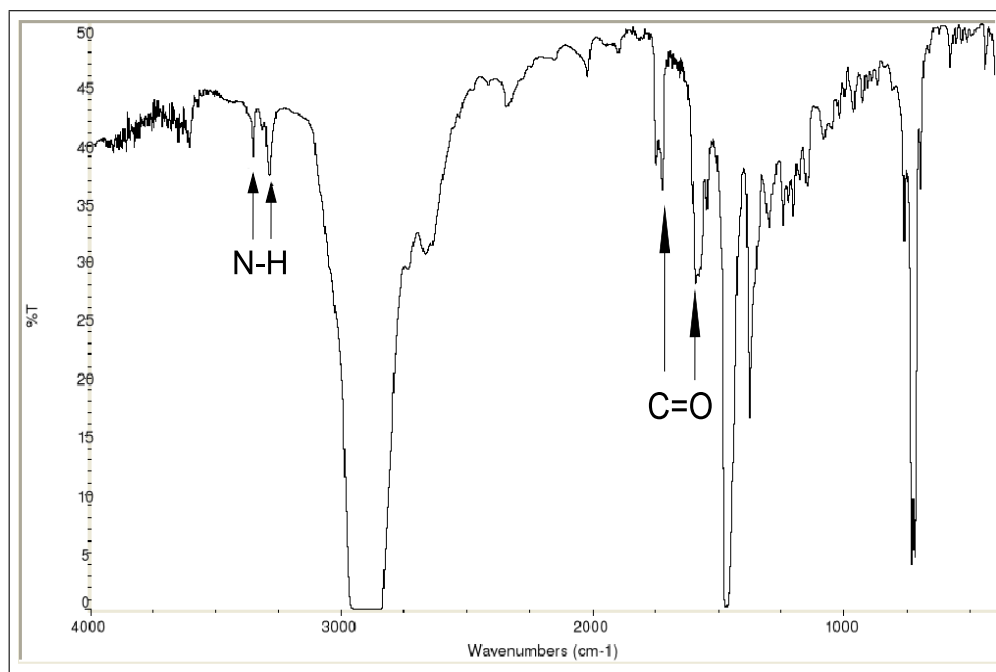


Figura 2.5: Espectro de IR de $[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2$ en nujol

También en común con los complejos descritos es la resonancia ancha en el espectro de RMN-¹H en torno a 5 ppm atribuible al protón amídico, en nuestro caso acompañada por un singulete a 3.68 ppm atribuido al grupo metoxo. En el espectro recogido en la parte experimental se pueden observar también las resonancias alifáticas y aromáticas esperables en el compuesto formado. El análisis por espectrometría de masas ESI mostró señales a m/z correspondientes a los fragmentos de M+ asociado al acetonitrilo y otros que se recogen en la tabla siguiente.

Fragmento	m/z
$[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2CH_3CN+$	900.6
$[bzaPd]_2(\mu\text{-amidato})+$	717
$[bza]Pd(\mu\text{-amidato})CH_3CN+$	470.8

Tabla 2.7: ESI de $[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2$

En la unidad asimétrica aparecen dos moléculas del dímero.

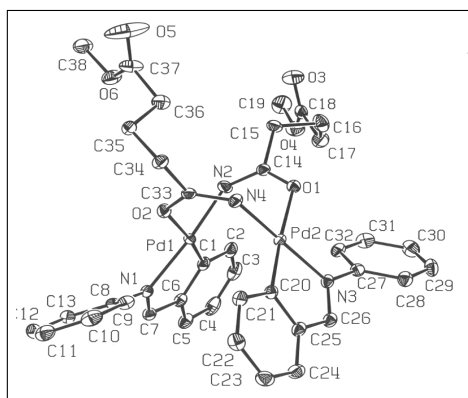


Figura 2.6: Estructura de monocristal del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$

Las distancias y ángulos seleccionados se presentan en la Tabla 2.8. La coordinación alrededor del paladio es aproximadamente plana con una ligera distorsión hacia pirámide de base cuadrada en los cuatro átomos metálicos de los dos dímeros, y ha sido cuantificada mediante medidas de ángulos de torsión impropios ($\omega_1 = -4.55^\circ$ $\omega_2 = 6.41^\circ$; $\omega_1 = -3.05^\circ$ $\omega_2 = 4.10^\circ$; $\omega_1 = 5.33^\circ$ $\omega_2 = -2.42^\circ$; $\omega_1 = -6.74^\circ$ $\omega_2 = 2.07^\circ$ para Pd1, Pd2, Pd3 y Pd4 respectivamente)¹²⁹. El pequeño ángulo de mordedura N-Pd-C tiene un valor cercano a 81° en los cuatro átomos de paladio, prácticamente igual al encontrado en compuestos similares.

Pd(1)-Pd(2)	3.1707(3)		
Pd(1)-C(1)	1.975(3)	C(1)-Pd(1)-N(2)	92.57(10)
Pd(1)-N(1)	2.064(2)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81.16(9)
Pd(1)-N(2)	2.025(2)	N(2)-Pd(1)-N(1)	169.68(9)
Pd(1)-O(2)	2.1325(18)	C(1)-Pd(1)-O(2)	172.83(8)
		N(2)-Pd(1)-O(2)	90.81(8)
		N(1)-Pd(1)-O(2)	94.55(7)
Pd(2)-C(20)	1.970(2)	C(20)-Pd(2)-N(4)	93.90(9)
Pd(2)-N(3)	2.058(2)	C(20)-Pd(2)-N(3)	80.86(9)
Pd(2)-N(4)	2.009(2)	N(4)-Pd(2)-N(3)	172.60(8)
Pd(2)-O(1)	2.1252(17)	C(20)-Pd(2)-O(1)	175.78(8)
		N(4)-Pd(2)-O(1)	87.12(8)
		N(3)-Pd(2)-O(1)	97.74(7)
Pd(3)-Pd(4)	3.1454(3)		
Pd(3)-C(39)	1.975(2)	C(39)-Pd(3)-N(6)	91.90(9)
Pd(3)-N(5)	2.057(2)	C(39)-Pd(3)-N(5)	81.30(9)
Pd(3)-N(6)	2.015(2)	N(6)-Pd(3)-N(5)	172.40(8)
Pd(3)-O(8)	2.1212(17)	C(39)-Pd(3)-O(8)	171.40(8)
		N(6)-Pd(3)-O(8)	91.37(8)
		N(5)-Pd(3)-O(8)	94.89(7)
Pd(4)-C(58)	1.976(2)	C(58)-Pd(4)-N(8)	91.06(9)
Pd(4)-N(7)	2.083(2)	C(58)-Pd(4)-N(7)	81.61(9)
Pd(4)-N(8)	2.006(2)	N(8)-Pd(4)-N(7)	172.21(8)
Pd(4)-O(7)	2.1320(18)	C(58)-Pd(4)-O(7)	170.78(8)
		N(8)-Pd(4)-O(7)	89.26(8)
		N(7)-Pd(4)-O(7)	97.55(8)

Tabla 2.8: Distancias y ángulos Monocristal [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2$]

Utilizando el Método de Clasificación¹³¹ para $\sigma = 10^\circ$, los anillos de ocho miembros Pd1-N2-C14-O1-Pd2-N4-C33-O2 y Pd3-N6-C52-O7-Pd4-N8-C71-O8 son TB = 0.9514, B = 0.0486 y TB = 0.9993, B = 0.0007, estructuras de *sofa* deformadas 35° y 33° respectivamente. De la misma manera los cuatro anillos de cinco miembros Pd-C-C-C-N son *half-chair* (HC = 0.5146, E = 0.4854; HC = 0.5137, E = 0.4863; HC = 0.5145, E = 0.4855 y HC = 0.5147, E = 0.4853; respectivamente.)

Es interesante destacar que en una búsqueda realizada en la CSD versión 5.30 (Noviembre 2008) se encontraron tan sólo 4 cristales de complejos de paladio dinucleares con puente amidato, además todos ellos contenían las amidas simples acetamida o benzamida que se habían formado in situ por hidrólisis de acetonitrilo y benzonitrilo, respectivamente. Esto nos lleva a pensar que la reacción descrita puede ser interesante como ruta novedosa en la preparación de complejos de amidato, bien por cambio en la imida cíclica implicada o en el nucleófilo utilizado, y que debe ser objeto de un estudio más profundo, contemplando la posibilidad de la participación del complejo de paladio en la ruta sintética.

2.2. Complejos Mononucleares de Paladio(II) con N - Ben- cilidenanilina y Ligandos Imidato Terminales

Hemos estudiado la reactividad de los precursores ortometalados dinucleares de paladio(II) con puentes de ftalimida, glutarimida, 2-oxazolidona y δ -valerolactama frente a ligandos neutros de tipo fosfina, con el fin de obtener los correspondientes complejos mononucleares en los que el ligando imidato quede coordinado solamente a través del átomo de nitrógeno.

En la Figura 2.7 se recoge las reacciones estudiadas.

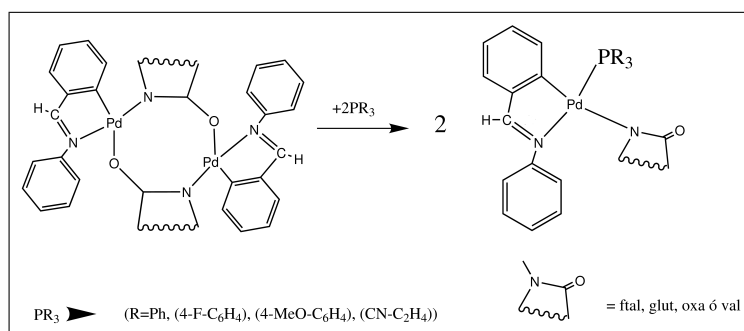


Figura 2.7: Esquema general de obtención de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{N-Imidato})(\text{PR}_3)]$

Los nuevos compuestos preparados son sólidos estables al aire de tonalidad blanca-grisacea. En la parte Experimental se reflejan las condiciones concretas de reacción que se observaron en cada uno de los casos. Los rendimientos obtenidos fueron entre un 25 y un 50 %, siendo los más altos los de trifenilfosfina y los más bajos los de las triciano fosfinas.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos aislados muestran las absorciones características del ligando N - bencilidenanilina en las regiones ya comentadas. Además, la presencia de los nuevos ligandos neutros coordinados a paladio(II) tras la ruptura de los puentes imidato se confirmó con la aparición de sus bandas típicas en la zona de fosfinas, cabe mencionar la aparición de una banda CN en el rango de $2230\text{-}2249\text{ cm}^{-1}$ en el caso de la tris(cianoetil)fosfina.

En la Figura 2.8 se encuentran indicadas las bandas de interés especial para la caracterización de los compuestos estudiados.

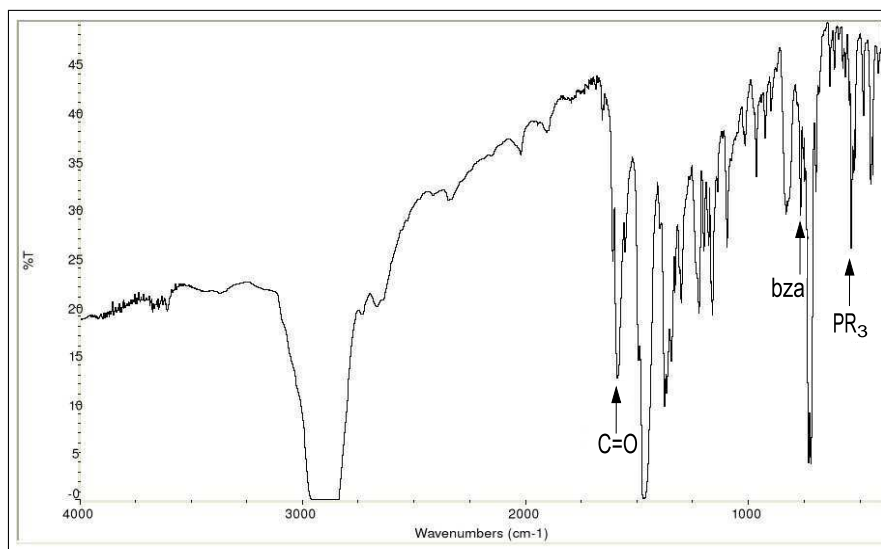


Figura 2.8: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol

En las tablas siguientes se presentan los datos relevantes que se obtienen por espectroscopía infrarroja, donde junto a lo ya comentado anteriormente destaca la presencia de una sola banda en la zona del carbonilo para los complejos mononucleares de ftalimida o glutarimida en lugar de las dos bandas de los correspondientes precursores dinucleares. En el caso de complejos mononucleares de 2-oxazolidona o δ -valerolactama seguimos teniendo una única banda en la zona del carbonilo.

R	$\nu(\text{Imidato})$	$\nu(\text{bza})$	$\nu(\text{R})$
PPh_3	1643	1607, 771, 692	534, 512
$\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$	1641	765	531
$\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$	1643	1591, 765, 692	534
$\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3$	1641	1610, 771, 692	2235

Tabla 2.9: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PR}_3)]$

R	$\nu(\text{Imidato})$	$\nu(\text{bza})$	$\nu(\text{R})$
PPh_3	1620	1581, 690	535, 516
$\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$	1608	1551	536
$\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$	1609	1587, 755	535
$\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3$	1609	1581, 764	2230

Tabla 2.10: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PR}_3)]$

R	$\nu(\text{Imidato})$	$\nu(\text{bza})$	$\nu(\text{R})$
PPh ₃	1673	1636, 753, 696	538, 516
P(p-F-C ₆ H ₄) ₃	1659	1589, 763	538
P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃	1674	1587, 770, 689	537
P(CN-C ₂ H ₄) ₃	1655	756	2240

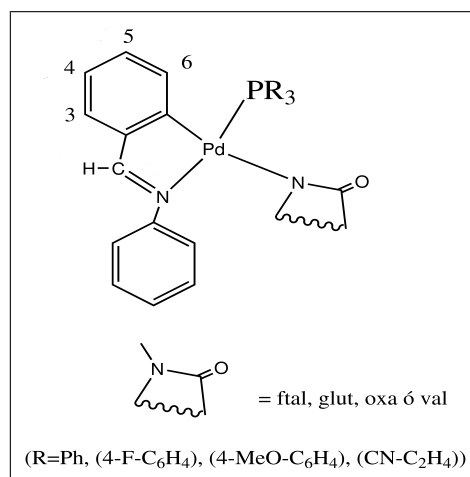
Tabla 2.11: I.R. [Pd(bza)(oxa)(PR₃)]

R	$\nu(\text{Imidato})$	$\nu(\text{bza})$	$\nu(\text{R})$
PPh ₃	1581	1543, 692	535
P(p-F-C ₆ H ₄) ₃	1572	1538, 759, 688	557
P(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃	1585	1555	535
P(CN-C ₂ H ₄) ₃	1688	1593, 770	2249

Tabla 2.12: I.R. [Pd(bza)(val)(PR₃)]

Por tanto la técnica de espectroscopía infrarroja ha resultado de gran utilidad en el seguimiento de las reacciones: una rápida observación de la zona de fosfina y de carbonilos nos ha permitido conocer el estado de la reacción, identificando si ésta había transcurrido de forma completa en el sentido de formación del compuesto mononuclear bajo las condiciones habituales de reacción, o si por el contrario era necesario forzar la reacción, utilizando un exceso de reactivo o un reflujo continuado.

A continuación se detalla la numeración de los protones en los complejos mononucleares utilizada para el estudio y caracterización de dichos complejos por medio de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ³¹P.

Figura 2.9: Numeración de protones en complejos [Pd(bza)(N-Imidato)(PR₃)]

Los datos obtenidos por medio de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ³¹P quedan representados en las tablas siguientes.

$[Pd(bza)(ftal)(PPh_3)]$	8.18 (d, 1H; N=CH, J=6.9Hz) 7.79-7.73 (m, 6H o-PPh ₃) 7.40 (m, 3H; H ⁶ ortomet + 2H ftal) 7.23-7.10 (m, 14H; 2H ftal + 9H PPh ₃ + H ⁵ ortomet + 2H aromat) 6.98-6.80 (m, 3H aromat) 6.65 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.56 (m, 1H; H ³ ortomet)
$[Pd(bza)(ftal)(P(p-F-C_6H_4)_3)]$	8.19 (d, 1H; N=CH, J=6.6Hz) 7.74-7.70 (m, 6H o-PF) 7.40 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=7Hz) 7.24-7.14 (m, 8H; 6H m-PF + 2H ftal) 7.00-6.88 (m, 8H; H ⁵ ortomet + 2H ftal + 5H aromat) 6.70 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.46 (m, 1H; H ³ ortomet)
$[Pd(bza)(ftal)(P(p-MeO-C_6H_4)_3)]$	8.19 (d, 1H; N=CH, J=6.4Hz) 7.75-7.62 (m, 6H o-PMeO) 7.40 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=7Hz) 7.26-7.19 (m, 6H m-PMeO) 6.98(m, 5H, H ⁵ ortomet + 4H ftal) 6.74-6.61 (m, 7H; 5H aromático + H ⁴ ortomet + H ³ ortomet) 3.65 (s, 9H MeO)
$[Pd(bza)(ftal)(P(CN-C_2H_4)_3)]$	8.14 (d, 1H; N=CH, J=7.6Hz) 7.52 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=6.8Hz) 7.38-7.25 (m, 5H; H ⁵ ortomet) + 2H aromat + 2H ftal 7.16-7.13 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 7.01-6.86(m, 5H; 2H ftal+3H aromat) 6.81-6.78 (d, 1H; H ³ ortomet, J=6.6Hz) 2.99-2.86 (m, 6H PCN) 2.51-2.39 (m, 6H PCN)

Tabla 2.13: Datos de R.M.N. δ (SiMe₄) [Pd(bza)(ftal)(PR₃)] en CDCl₃

$[Pd(bza)(glut)(PPh_3)]$	8.14 (d, 1H; N=CH, J=6.69Hz) 7.82 (m, 6H o-PPh ₃) 7.41 (m, 15H; 9H PPh ₃ + H ⁶ ortomet + 5H aromático) 6.92 (m, 1H; H ⁵ ortomet) 6.61 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.52 (m, 1H; H ³ ortomet) 1.53 (m, 2H Glut) 1.36 (m, 2H Glut) 0.88 (m, 2H Glut)
$[Pd(bza)(glut)(P(p-F-C_6H_4)_3)]$	8.14 (d, 1H; N=CH, J=6.88Hz) 7.79 (m, 6H o-PF) 7.37 (m, 1H; H ⁶ ortomet) 7.30 (m, 6H m-PF) 7.06 (m, 5H aromático) 6.95 (m, 1H; H ⁵ ortomet) 6.66 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.43 (m, 1H; H ³ ortomet) 1.55 (m, 2H Glut) 1.43 (m, 2H Glut) 0.87 (m, 2H Glut)
$[Pd(bza)(glut)(P(p-MeO-C_6H_4)_3)]$	8.13 (d, 1H; N=CH, J=6.54Hz) 7.72-7.67 (m, 7H; 6H o-PMeO + H ⁶ ortomet) 7.35-7.18 (m, 6H p-PMeO) 6.94-6.83 (m, 6H; 5H aromático + H ⁵ ortomet) 6.65 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.56 (m, 1H; H ³ ortomet) 3.79 (m, 9H MeO) 1.54 (m, 2H Glut) 1.45 (m, 2H Glut) 0.87 (m, 2H Glut)
$[Pd(bza)(glut)(P(CN-C_2H_4)_3)]$	8.08 (d, 1H; N=CH, J=6.8Hz) 7.50 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=4.8Hz) 7.37-7.23 (m, 6H; 5H aromático + H ⁵ ortomet) 7.10 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 7.07 (m, 1H; H ³ ortomet) 2.89 (m, 6H PCN) 2.55 (m, 2H Glut) 2.36 (m, 6H PCN) 2.17 (m, 1H Glut) 2.02 (m, 1H Glut) 1.76 (m, 2H Glut)

Tabla 2.14: Datos de R.M.N δ (SiMe₄). $[Pd(bza)(glut)(PR_3)]$ en CDCl₃

$[Pd(bza)(oxa)(PPh_3)]$	8.21 (d, 1H; N=CH, J=7.0Hz) 7.82 (m, 6H o-PPh ₃) 7.42-7.00 (m, 15H; 9H PPh ₃ + H ⁶ ortomet + 5H aromat) 6.94 (m, 1H; H ⁵ ortomet) 6.62 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.49 (m, 1H; H ³ ortomet) 3.14 (m, 1H Oxa) 2.97 (m, 1H Oxa) 2.01 (m, 2H Oxa)
$[Pd(bza)(oxa)(P(p-F-C_6H_4)_3)]$	8.22 (d, 1H; N=CH, J=7.81Hz) 7.80 (m, 6H o-PF) 7.49-7.19 (m, 7H; 6H m-PF + H ⁶ ortomet) 7.10 (m, 5H aromático) 6.98 (m, 1H; H ⁵ ortomet) 6.67 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.42 (m, 1H; H ³ ortomet) 4.99-4.90(m,1H Oxa) 4.48 (m, 1H Oxa) 3.14 (m, 2H Oxa)
$[Pd(bza)(oxa)(P(p-MeO-C_6H_4)_3)]$	8.21 (d, 1H; N=CH, J=6.95Hz) 7.74-7.69 (m, 7H; 6H o-PMeO + H ⁶ ortomet) 7.38 (m, 6H p-PMeO) 6.96-6.87 (m, 6H; 5H aromático + H ⁵ ortomet) 6.65 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.56 (m, 1H; H ³ ortomet) 3.80 (m, 9H MeO) 3.17 (m, 1H Oxa) 3.04 (m, 1H Oxa) 2.06 (m, 2H Oxa)
$[Pd(bza)(oxa)(P(CN-C_2H_4)_3)]$	8.19 (d, 1H; N=CH, J=7.6Hz) 7.50-7.00 (m, 7H, H ⁶ ortomet + H ⁵ ortomet +5H aromat) 6.87 (m, 1H; H ⁴ ortometalado) 6.69 (d, 1H; H ³ ortometalado, J=7.2Hz) 2.95 (m, 7H, 1H Oxa + 6H PCN) 2.79 (m, 1H Oxa) 2.67-2.63 (m, 2H Oxa) 2.59-2.53 (m, 6H, PCN)

Tabla 2.15: Datos de R.M.N δ (SiMe₄). $[Pd(bza)(oxa)(PR_3)]$ en CDCl₃

$[Pd(bza)(val)(PPh_3)]$	8.21 (d, 1H; N=CH, J=7.00Hz) 7.86 (m, 6H o-PPh ₃) 7.41-7.33 (m, 15H; H ⁶ ortomet + 9H PPh ₃ + 5H aromático) 6.90 (m, 1H; H ⁵ ortomet) 6.60 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.49 (m, 1H; H ³ ortomet) 2.35-2.29 (m, 2H Valero) 1.71 (m, 1H Valero) 1.46 (m, 1H Valero) 0.74 (m, 1H Valero) 0.64 (m, 1H Valero) 0.35 (m, 2H Valero)
$[Pd(bza)(val)(P(p-F-C_6H_4)_3)]$	8.21 (d, 1H; N=CH, J=7.06Hz) 7.85 (m, 6H o-PF) 7.37 (m, 6H m-PF) 7.07 (m, 6H; 5H aromático + H ⁶ ortomet) 6.94 (m, 1H; H ⁵ ortomet) 6.64 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.39 (m, 1H; H ³ ortomet) 2.37 (m, 1H Valero) 2.29 (m, 1H Valero) 2.25 (m, 2H Valero) 1.68-1.50 (m, 4H Valero)
$[Pd(bza)(val)(P(p-MeO-C_6H_4)_3)]$	8.25 (d, 1H; N=CH, J=6.8Hz) 7.66 (m, 6H o-PMeO) 7.38 (m, 6H p-PMeO) 6.98-6.83 (m, 7H; H ⁵ , H ⁵ ortomet + 5H aromático) 6.70 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 6.54 (m, 1H; H ⁴ ortomet) 3.84-3.73 (s, 9H MeO) 3.63 (m, 1H Valero) 3.32 (m, 1H Valero) 2.36 (m, 2H Valero) 1.89-1.58 (m, 4H Valero)
$[Pd(bza)(val)(P(CN-C_2H_4)_3)]$	8.25 (d, 1H; N=CH, J=6.6Hz) 7.58-7.39 (m, 6H; H ⁶ ortomet, + 5H aromático) 7.26-7.11 (m, 3H; H ⁵ , H ⁴ , H ³ ortomet) 2.70-2.59 (m, 10H; 6H PCN + 4H Val) 2.45-2.17 (m, 10H; 6H PCN + 4H Val)

Tabla 2.16: Datos de R.M.N $\delta(\text{SiMe}_4)$. $[Pd(bza)(val)(PR_3)]$ en $CDCl_3$

Complejo	$^{31}\text{P } \delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$	41.93
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(p - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	39.72
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(p - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	38.70
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3)]$	32.32
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$	41.54
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(p - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	39.36
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(p - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	38.32
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3)]$	30.58
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$	42.23
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(p - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	39.93
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(p - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	38.54
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3)]$	31.18
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$	42.73
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(p - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	40.53
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(p - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	39.37
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3)]$	36.35

Tabla 2.17: Datos de R.M.N ^{31}P . $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{NCO})(\text{PR}_3)]$ en CDCl_3

Así, los espectros de R.M.N ^1H muestran en la zona aromática las señales de resonancia atribuidas a la N - bencilidenanilina junto a las de los ligandos neutros introducidos excepto si se trata de $\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3$ en cuyo caso aparecen dos multipletes en la zona alifática. En lo referido a los imidatos, éstos son fácilmente detectables en la zona alifática a excepción de las señales de protones de ftalimidato que aparecen en la zona aromática quedando solapadas parcial o totalmente con otras resonancias que también se encuentran en dicha zona y por tanto se han asignado de acuerdo con los datos de integración.

En la figura 2.10 se muestra un espectro característico de RMN- ^1H en el que se se aprecian las resonancias características de $\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3$ en la zona alifática, también se puede observar lo comentado anteriormente respecto de las señales de ftaleimidato.

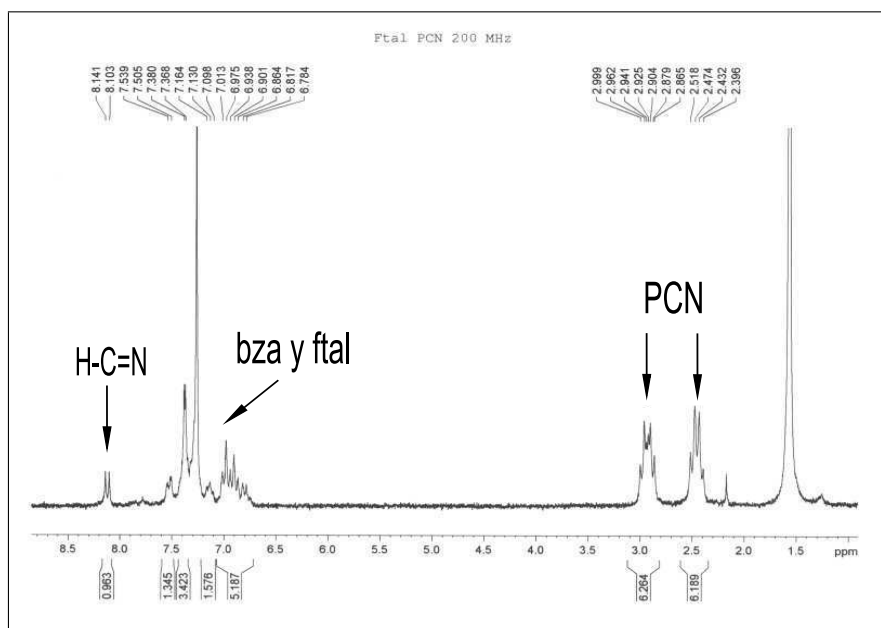


Figura 2.10: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

Por último, los espectros de R.M.N ^{31}P de los compuestos con ligando fosfinas muestran una señal singlete en el rango de desplazamiento químico habitual para este tipo de complejos. Un ejemplo es el mostrado en la figura 2.11

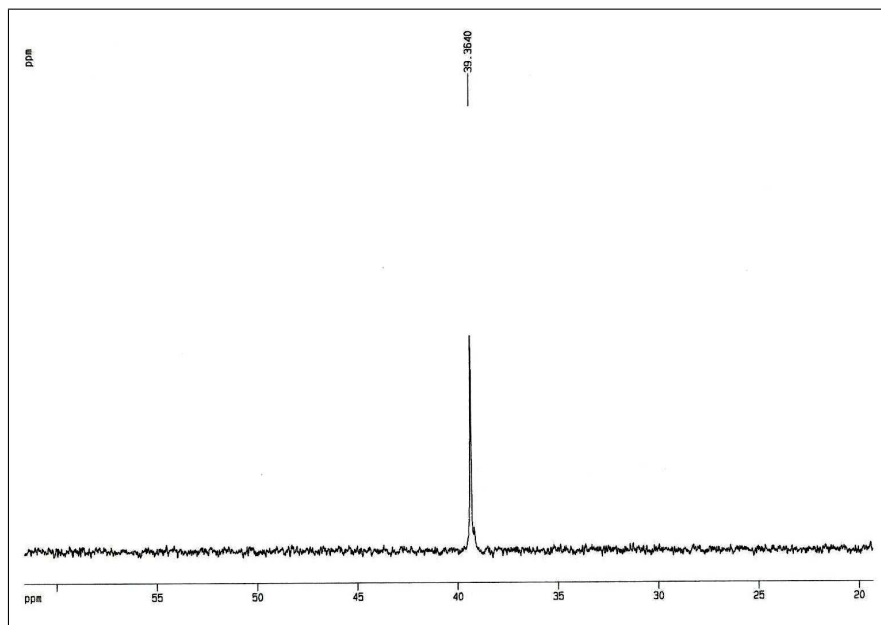


Figura 2.11: Espectro de RMN- ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

2.2.1. Estudio térmico de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PR}_3)]$

siendo (suc = succinimidato, R = Ph, (p-F-C₆H₄), (p-MeO-C₆H₄), (CN-C₂H₄))

Del estudio térmico mediante análisis de TG, DTG, DSC de las diferentes fosfinas del complejo $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PR}_3)]$ se han sacado las siguientes conclusiones:

Todos los complejos, tal como reflejan los espectros de TG estudiados, presentan una única etapa de descomposición, más abrupta en el caso de los compuestos con trifenil y trifluorofenilfosfina. El complejo $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ con una fosfina alifática inicia su descomposición a temperatura inferior a la del resto de la serie, siendo su DTG_{max} de 206.5°C mientras que las demás fosfinas tienen un DTG_{max} entre 258-286°C. La Tabla siguiente se recogen los datos más relevantes de este estudio.

Compuesto	TG	DTG _{max}	DSC
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PPh}_3)]$	67%	286.6°C	endo
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(p - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	62.14%	275.4°C	
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(p - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3)]$	60.16%	258.3°C	endo
$[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_4)_3)]$	56.8%	206.5°C	exo

Tabla 2.18: Comportamiento térmico de complejos $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PR}_3)]$

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Técnicas Experimentales

3.1.1. Espectroscopía 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. Las muestras se prepararon utilizando suspensiones de nujol en polietileno.

3.1.2. 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.

3.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de $^1\text{H} - \text{RMN}$ y $^{31}\text{P} - \text{RMN}$ fueron realizados en espectrofotómetros Bruker AC200, AC300 y AC400 utilizando como patrón interno el tetrametilsilano y ácido fosfórico respectivamente.

3.1.4. 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 operó 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 realizó con CsI.

3.1.5. Desecado de disolventes

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

3.2. Preparación de Sustancias de Partida

3.2.1. Preparación de N - Bencilidenanilina

A 1 ml de benzaldehído se le adiciona gota a gota 0.9 ml de anilina con agitación vigorosa. Pasados 15 minutos, la disolución resultante se vierte a un vaso de precipitados con 5 ml de etanol y se mantiene en agitación. 10 minutos después la mezcla se coloca en un baño de agua-hielo y se deja durante 30 minutos más, obteniéndose un semisólido de color amarillo claro y brillante que se filtra a vacío y se deja secar. El sólido obtenido se recrystaliza en etanol.

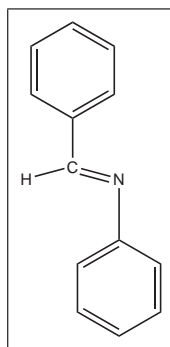


Figura 3.1: N - Bencilidenanilina

3.2.2. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu-AcO)\}_2]$

A una suspensión caliente y agitada de 15ml de ácido acético y 303mg de acetato de paladio (II) se le añaden 298mg de bencilidenanilina. La disolución se calienta en baño de aceite a 100°C con reflujo durante 30 minutos, pasado este tiempo se filtra en caliente con celita y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. A continuación se concentra en rotavapor aproximadamente hasta dejar unos 3ml de la disolución de partida, se le añade una capa de éter dietílico (aproximadamente 15 ml), y se deja durante 24 horas a 5°C. El precipitado anaranjado se filtra a vacío y se deja secar.

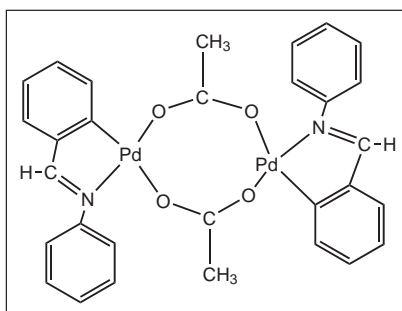


Figura 3.2: $[\{Pd(bza)(\mu-AcO)\}_2]$

3.3. Preparación de Nuevos Complejos Dinucleares de Paladio(II) con Ligandos Imidato

3.3.1. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-imidato})\}_2]$

(imidato) = ftal, glut

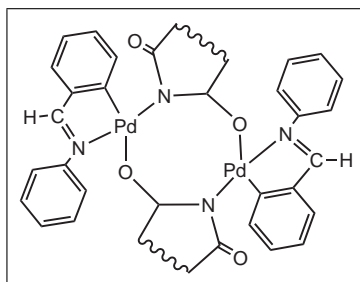


Figura 3.3: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-imidato})\}_2]$

3.3.1.1. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-ftal})\}_2]$

Sobre una disolución de 150 mg (0.217 mmol) del complejo $[\{Pd(bza)(\mu\text{-AcO})\}_2]$ en unos 15 ml de acetona caliente se adiciona 163.5 mg (0.434 mmol) de ftalimida en baño de agua a 70-75°C durante una hora y media. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a vacío hasta un volumen final de 3 ml aproximadamente.

La adición de éter etílico provoca la precipitación de un sólido color amarillo que se separa por filtración, el sólido se lava con éter etílico y se deja secar al aire.

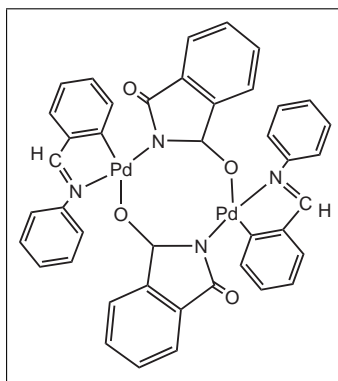


Figura 3.4: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-ftal})\}_2]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	74.5 %
Pto. Descomposición	195°C

Tabla 3.1: Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$

- I.R.:

BZA	1597, 768, 695
FTAL	1729, 1619

Tabla 3.2: I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$
7.69 (s, 2H; N=CH)
7.61 (d, 2H; H ⁶ ortomet, J=6Hz)
7.44 (m, 4H ftal)
7.23 (dd, 4H ftal, J=17Hz J*=1.6Hz)
7.01 (m, 6H; 2H ⁵ ortomet + 4H aromata)
6.87-6.79 (m, 6H aromata)
6.60 (m, 2H; H ⁴ ortomet)
6.29 (m, 2H; H ³ ortomet)

Tabla 3.3: R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$

- FAB+:

Fragmento	m/z
$[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]^+$	866
$[\text{bzaPd}]_2(\mu\text{-ftal})^+$	720
$[\text{bza}]_2\text{Pd}^+$	460
bzaPd^+	289

Tabla 3.4: FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$

- TG, DTG, DSC:

TG _{max}	53.18 %
DTG _{max}	307°C
DSC	exo

Tabla 3.5: TG, DTG, DSC de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$

3.3.1.2. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-glut})\}_2]$

Sobre una disolución de 150 mg (0.217 mmol) del complejo $[Pd(bza)(\mu\text{-AcO})_2]$ en unos 15 ml de acetona caliente se adiciona 48.62 mg (0.434 mmol) de glutarimida en baño de aceite a 90°C durante dos horas y media. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a vacío hasta un volumen final de 3 ml aproximadamente.

La adición de éter etílico provoca la precipitación de un sólido color amarillo que se separa por filtración, el sólido se lava con éter etílico y se deja secar al aire.

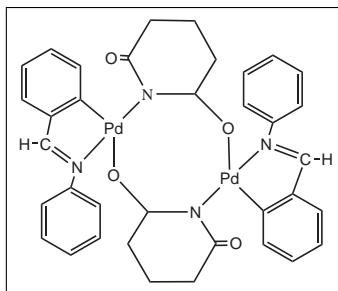


Figura 3.5: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-glut})\}_2]$

La *caracterización* de dicho compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Amarillo
Rendimiento	80 %
Pto. Descomposición	180°C

Tabla 3.6: Características generales de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-glut})\}_2]$

- **I.R.:**

BZA	769, 684
GLUT	1704, 1657

Tabla 3.7: I.R. $[\{Pd(bza)(\mu\text{-glut})\}_2]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$
7.64 (s, 2H; N=CH)
7.20 (m, 8H; 6H aromat + 2H ⁶ ortomet)
7.07 (m, 2H; H ⁵ ortomet)
6.96 (m, 2H; H ⁴ ortomet)
6.85 (dd, 4H aromat, J=4.05, J*=2.94)
6.65 (d, 2H; H ³ ortomet, J=7.1Hz)
2.59 (m, 8H Glut)
2.01 (m, 4H Glut)

Tabla 3.8: R.M.N. [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2$]

- FAB+:

Fragmento	m/z
$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2^+$	802
$[\text{bzaPd}]_2(\mu\text{-glut})^+$	686
bzaPd^+	289

Tabla 3.9: FAB+ de [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2$]

- TG, DTG, DSC:

TG _{max}	14.68%, 39.89%
DTG _{max}	140°C, 291.4°C
DSC	endo

Tabla 3.10: TG, DTG, DSC de [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2$]

3.3.2. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-imidato})\}_2]$

(imidato) = oxa, val

Disolvemos el complejo $[\{Pd(bza)(\mu - AcO)\}_2]$ en 15 ml de cloroformo, a continuación preparamos una nueva disolución de KOH en 2 ml de metanol y sobre ésta adicionamos el imidato en exceso (2-oxazolidona o δ -valerolactama). Mezclamos ambas disoluciones y agitamos durante media hora a 60-70°C y filtramos en caliente con celita, después concentramos a vacío hasta un volumen final de 3 ml y dejamos el concentrado a 5°C durante 24 horas. Pasado este tiempo, obtenemos un precipitado amarillo que filtramos y lavamos con metanol. Por último lo dejamos secar al aire.

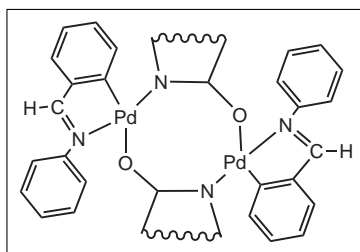


Figura 3.6: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-imidato})\}_2]$

3.3.2.1. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-oxa})\}_2]$

Para la síntesis se sigue el método descrito en el punto 3.3.2 siendo preciso utilizar 160 mg (0.23 mmol) de $[\{Pd(bza)(\mu - AcO)\}_2]$, 33.6 mg (0.60 mmol) de KOH y 80 mg (0.92 mmol) de 2-oxazolidona.

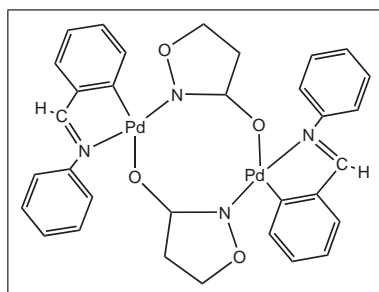


Figura 3.7: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-oxa})\}_2]$

La *caracterización* de dicho compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Amarillo
Rendimiento	55 %
Pto. Descomposición	225°C

Tabla 3.11: Características generales de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$

- **I.R.:**

BZA	1597, 760, 691
OXA	1646

Tabla 3.12: I.R. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$

- **R.M.N. en CDCl_3 :**

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$
7.75 (s, 2H; N=CH)
7.25 (d, 2H; H ⁶ ortomet, J=9.3Hz)
7.15 (m, 6H aromát)
7.03 (m, 2H; H ⁵ ortomet)
6.81 (m, 6H; 4H aromát + 2H ⁴ ortomet)
6.65 (d, 2H; H ³ ortomet, J=7.8Hz)
4.26 (m, 4H Oxa)
3.76 (m, 2H Oxa)
3.62 (m, 2H Oxa)

Tabla 3.13: R.M.N. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$

- **FAB+:**

Fragmento	m/z
$[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]^+$	745
$[\text{bzaPd}]_2(\mu\text{-oxa})^+$	658
bzaPd^+	289

Tabla 3.14: FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$

- **TG, DTG, DSC:**

TG_{max}	55.51 %
DTG_{max}	227.9°C
DSC	exo

Tabla 3.15: TG, DTG, DSC de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$

3.3.2.2. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-val})\}_2]$

Para la síntesis se sigue el método descrito en el punto 3.3.2 siendo preciso utilizar 160 mg (0.23 mmol) de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-AcO})\}_2]$, 33.6 mg (0.60 mmol) de KOH y 91.2 mg (0.92 mmol) de δ -valerolactama.

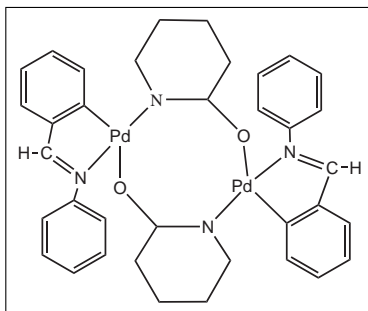


Figura 3.8: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-val})\}_2]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	50 %
Pto. Descomposición	145°C

Tabla 3.16: Características generales de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-val})\}_2]$

- I.R.:

BZA	764, 691
VAL	1575

Tabla 3.17: I.R. $[\{Pd(bza)(\mu\text{-val})\}_2]$

- R.M.N. en $CDCl_3$:

$^1H \delta(SiMe_4)$
7.87 (s, 2H; N=CH)
7.21 (d, 2H; H ⁶ ortomet)
7.05 (m, 6H aromat)
6.97 (m, 8H; 4H aromat + 2H ⁵ + 2H ⁴ ortomet)
6.84 (m, 2H; H ³ ortomet)
3.68 (m, 2H Valero)
3.61 (m, 2H Valero)
2.21 (m, 4H Valero)
1.66-1.57 (m, 8H Valero)

Tabla 3.18: R.M.N. $[\{Pd(bza)(\mu\text{-val})\}_2]$

- FAB+:

Fragmento	m/z
$[\{Pd(bza)(\mu-val)\}_2]^+$	768
$[bzaPd]_2(\mu-val)^+$	670
$bzaPd^+$	289

Tabla 3.19: FAB+ de $[\{Pd(bza)(\mu-val)\}_2]$

- TG, DTG, DSC:

TG _{max}	55.51%
DTG _{max}	266.8°C
DSC	exo

Tabla 3.20: TG, DTG, DSC de $[\{Pd(bza)(\mu-val)\}_2]$

- Determinación de la estructura cristalina de $[\{Pd(bza)(\mu-val)\}_2]$

Los cristales del complejo $[\{Pd(bza)(\mu-val)\}_2]$ adecuados para el estudio de difracción de rayos X se hicieron crecer desde diclorometano-hexano. Se preparó un cristal de dimensiones 0.29 x 0.26 x 0.11 mm y se transfirió a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de celda exactos se determinan por ajuste de mínimos cuadrados de 57 reflexiones centradas con precisión ($1.95 < 2\theta < 28.15$). Se recogieron un total de 42688 reflexiones utilizando radiación de $M\alpha-K\alpha$ (monocromador de grafito, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) de las que 8815 eran reflexiones independientes ($R_{int}=0.0306$)

La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó anisotrópicamente basándose en F^2 ¹³³. Los átomos de hidrógeno se introdujeron en posiciones calculadas. El factor R final fue 0.0929 [$R_w = 0.3336$]

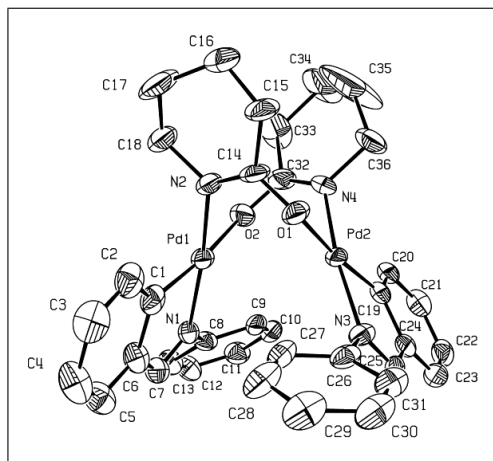


Figura 3.9: Estructura cristalina del complejo $[\{Pd(bza)(\mu-val)\}_2]$

Fórmula empírica	$C_{36}H_{36}N_4O_2Pd_2$
Peso molecular	769.49
Temperatura	100(2) K
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/a
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16.0677(10) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$ $b = 12.5702(8) \text{ \AA}$, $\beta=94.3500(10)^\circ$ $c = 18.8993(11) \text{ \AA}$, $\gamma=90^\circ$
Volumen	$3806.2(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad	1.679 Mg/m^3
Reflexiones recogidas	42688
Reflexiones independientes	8815 [R(int) = 0.0306]

Tabla 3.21: Estructura cristalina del complejo $[{\text{Pd}}(\text{bza})(\mu\text{-val})_2]$

3.3.2.3. Preparación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$

De forma complementaria se intentó la síntesis de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-glut})\}_2]$ siguiendo el método descrito en el punto 3.3.2 dando como resultado la apertura del glutarimidato puente, tal y como observa en la siguiente figura.

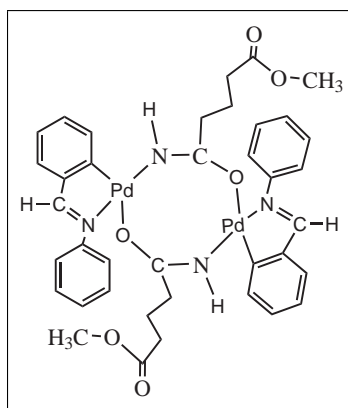


Figura 3.10: $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$

Para tal síntesis se requirieron 160 mg (0.23 mmol) de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-AcO})\}_2]$, 33.6 mg (0.60 mmol) de KOH y 84 mg (0.75 mmol) de glutarimida.

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	34 %

Tabla 3.22: Características generales de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$

- I.R.:

BZA	1595,769, 684
AMIDATO	3353, 3286, 1756,1728

Tabla 3.23: I.R. $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$
7.65 (s, 2H; N=CH)
7.26-7.18 (m, 8H; 6H arom + 2H ⁶ ortomet)
7.03 (m, 2H; H ⁵ ortomet)
6.96 (m, 2H; H ⁴ ortomet)
6.90 (m, 4H arom)
6.79 (d, 2H; H ³ ortomet, J=7.6Hz)
4.87(s, 2H; N-H)
3.67 (s, 6H CH ₃)
2.12-2.02 (m, 8H CH ₂)
1.71-1.63 (m, 4H CH ₂)

Tabla 3.24: R.M.N. [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2$]

- FAB+:

Fragmento	m/z
$[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2\text{CH}_3\text{CN}]^+$	900.6
$[\text{bzaPd}]_2(\mu\text{-amidato})^+$	717
$[\text{bza}]\text{Pd}(\mu\text{-amidato})\text{CH}_3\text{CN}^+$	470.8

Tabla 3.25: FAB+ de [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2$]

- Determinación de estructura cristalina [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2$]

Los cristales del complejo [$\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2$] adecuados para el estudio de difracción de rayos X se hicieron crecer desde diclorometano-hexano. Se preparó un cristal de dimensiones 0.40 x 0.12 x 0.12 mm y se transfirió a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de celda exactos se determinan por ajuste de mínimos cuadrados de 57 reflexiones centradas con precisión ($1.57 < 2\theta < 28.16$). Se recogieron un total de 40694 reflexiones utilizando radiación de $\text{Mo-K}\alpha$ (monocromador de grafito, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) de las que 15704 eran reflexiones independientes ($R_{int}=0.0193$)

La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó anisotrópicamente basándose en F^2 ¹³³. Los átomos de hidrógeno se introdujeron en posiciones calculadas. El factor R final fue 0.0301 [$R_w = 0.0756$]

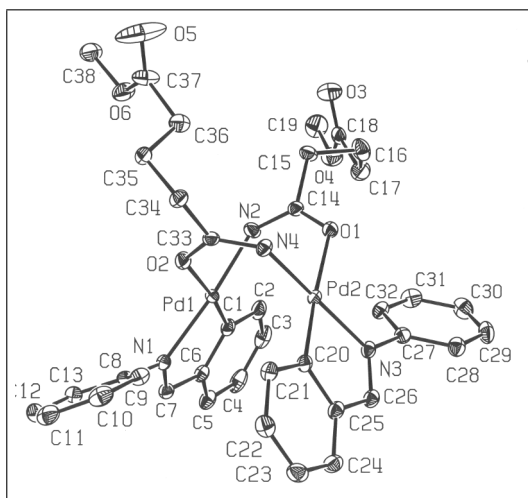


Figura 3.11: Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$

Fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}_2$
Peso molecular	861.54
Temperatura	100(2) K
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11.9902(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.6680(10)^\circ$ $b = 12.9699(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.0950(10)^\circ$ $c = 22.6000(9) \text{ \AA}$, $\gamma = 91.3090(10)^\circ$
Volumen	$3513.4(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad	1.629 Mg/m^3
Reflexiones recogidas	40694
Reflexiones independientes	15704 [R(int) = 0.0193]

Tabla 3.26: Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$

3.4. Preparación de Nuevos Complejos Mononucleares de Paladio(II) con Ligandos Imidato Terminales

3.4.1. Preparación de $[Pd(bza)(ftal)(PR_3)]$

($R = Ph$, ($p-F-C_6H_4$), ($p-MeO-C_6H_4$), ($CN-C_2H_4$))

Se disuelven 70 mg del complejo $[Pd(bza)(\mu-ftal)]_2$ en 15 ml de diclorometano. Transcurridos unos minutos se adiciona la cantidad estequiométrica de la fosfina correspondiente, PPh_3 , $P(p-F-C_6H_4)_3$, $P(p-MeO-C_6H_4)_3$, $P(CN-C_2H_4)_3$.

La disolución obtenida se mantiene hora y media en reflujo con agitación vigorosa, posteriormente se reduce el volumen por evaporación al vacío hasta unos 3 ml.

La adición de eter provoca la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava usando nuevamente eter y se deja secar al aire.

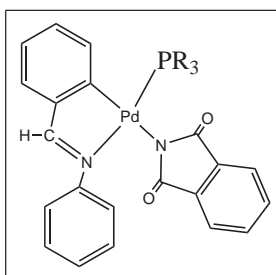


Figura 3.12: $[Pd(bza)(ftal)(PR_3)]$

3.4.1.1. Preparación de $[Pd(bza)(ftal)(PPh_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.1 siendo preciso adicionar 70 mg (0.081 mmol) de $[Pd(bza)(\mu-ftal)]_2$ y 42.5 mg (0.162 mmol) de PPh_3 .

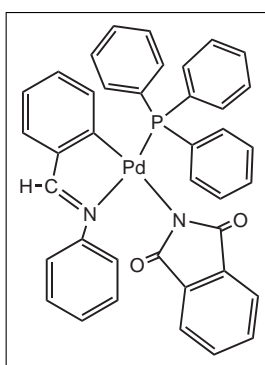


Figura 3.13: $[Pd(bza)(ftal)(PPh_3)]$

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	49%

Tabla 3.27: Características generales de [Pd(bza)(ftal)(PPh₃)]

- R.M.N. en CDCl₃:

¹ H δ(SiMe ₄)	³¹ P δ(H ₃ PO ₄)
8.18 (d, 1H; N=CH, J=6.9Hz)	41.93
7.79-7.73 (m, 6H o-PPh ₃)	
7.40 (m, 3H; H ⁶ ortomet + 2H ftal)	
7.23-7.10 (m, 14H; 2H ftal + 9H PPh ₃ + H ⁵ ortomet + 2H aromat)	
6.98-6.80 (m, 3H aromat)	
6.65 (m, 1H; H ⁴ ortometalado)	
6.56 (m, 1H; H ³ ortometalado)	

Tabla 3.28: R.M.N. [Pd(bza)(ftal)(PPh₃)]

- I.R.:

BZA	1607, 771, 692
FTAL	1643
PPh₃	534, 512

Tabla 3.29: I.R. [Pd(bza)(ftal)(PPh₃)]

3.4.1.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.1 siendo preciso adicionar 70 mg (0.081 mmol) de $\{[\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})]_2\}$ y 51.23 mg (0.162 mmol) de $\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$.

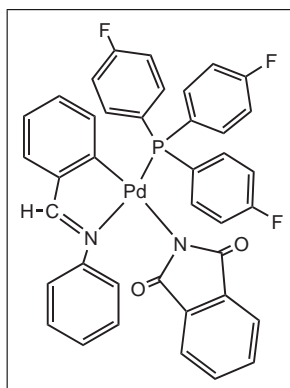


Figura 3.14: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	32.5 %

Tabla 3.30: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.19 (d, 1H; N=CH, J=6.6Hz)	39.72
7.74-7.70 (m, 6H o-PF)	
7.40 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=7Hz)	
7.24-7.14 (m, 8H; 6H m-PF + 2H ftal)	
7.00-6.88 (m, 8H; H ⁵ ortomet + 2H ftal +5H aromat)	
6.70 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.46 (m, 1H; H ³ ortomet)	

Tabla 3.31: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	765
FTAL	1641
PF ₃	531

Tabla 3.32: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.1.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.1 siendo preciso adicionar 70 mg (0.081 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{ftal})\}_2]$ y 57.04 mg (0.162 mmol) de $\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$.

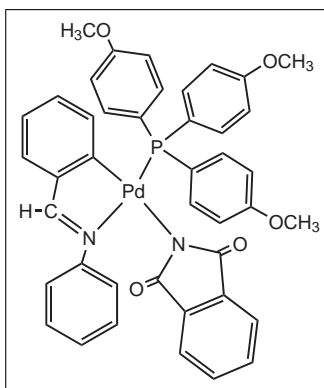


Figura 3.15: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	37 %

Tabla 3.33: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{ftal})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.19 (d, 1H; N=CH, J=6.4Hz)	38.70
7.75-7.62 (m, 6H o-PMeO)	
7.40 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=7Hz)	
7.26-7.19 (m, 6H m-PMeO)	
6.98(m, 5H, H ⁵ ortomet + 4H ftal)	
6.74-6.61 (m, 7H; 5H aromat+ H ⁴ , H ³ ortomet)	
3.65 (s, 9H MeO)	

Tabla 3.34: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

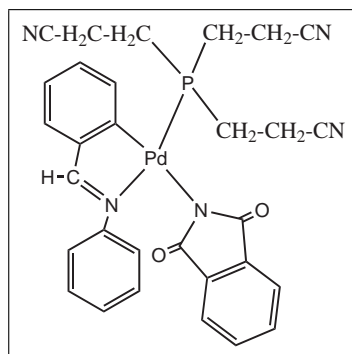
- I.R.:

BZA	1591, 765, 692
FTAL	1643
PMeO	534

Tabla 3.35: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.1.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.1 siendo preciso adicionar 70 mg (0.081 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{ftal})\}_2]$ y 31.27 mg (0.162 mmol) de $\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3$.

Figura 3.16: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	31 %

Tabla 3.36: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H δ (SiMe_4)	^{31}P δ (H_3PO_4)
8.14 (d, 1H; N=CH, J=7.6Hz)	32.32
7.52 (d, 1H; H ⁶ ortometalado, J=6.8Hz)	
7.38-7.25 (m, 5H; H ⁵ ortomet) + 2H aromat + 2H ftal	
7.16-7.13 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
7.01-6.86(m, 5H; 2H ftal+3H aromat)	
6.81-6.78 (d, 1H; H ³ ortomet, J=6.6Hz)	
2.99-2.86 (m, 6H PCN)	
2.51-2.39 (m, 6H PCN)	

Tabla 3.37: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1610, 771, 692
FTAL	1641
PCN₃	2235

Tabla 3.38: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

3.4.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PR}_3)]$

($\text{R} = \text{Ph}$, ($p\text{-F-C}_6\text{H}_4$), ($p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$), ($\text{CN-C}_2\text{H}_4$))

Se disuelven 70 mg del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$ en 15 ml de diclorometano. Transcurridos unos minutos se adiciona la cantidad estequiométrica de la fosfina correspondiente, PPh_3 , $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3$.

La disolución obtenida se mantiene hora y media en reflujo con agitación vigorosa, posteriormente se reduce el volumen por evaporación al vacío hasta unos 3 ml.

La adición de eter provoca la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava usando nuevamente eter y se deja secar al aire.

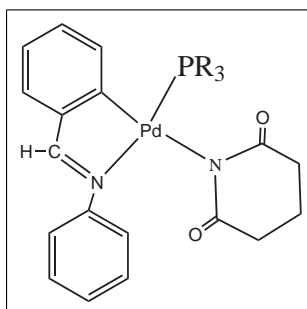


Figura 3.17: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PR}_3)]$

3.4.2.1. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.2 siendo preciso adicionar 70 mg (0.088 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$ y 51.4 mg (0.176 mmol) de PPh_3 .

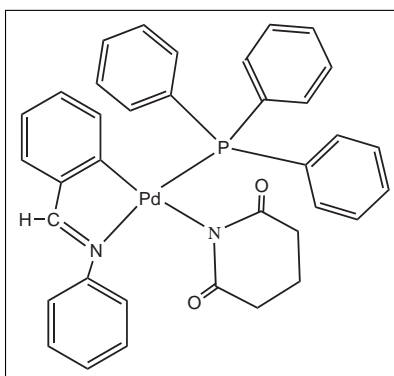


Figura 3.18: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$

La *caracterización* de dicho compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	blanco
Rendimiento	45 %

Tabla 3.39: Características generales de [Pd(bza)(glut)(PPh₃)]

- **R.M.N. en CDCl₃:**

¹ H δ(SiMe ₄)	³¹ P δ(H ₃ PO ₄)
8.14 (d, 1H; N=CH, J=6.69Hz)	41.54
7.82 (m, 6H o-PPh ₃)	
7.41 (m, 15H; 9H PPh ₃ + H ⁶ ortomet + 5H aromat)	
6.92 (m, 1H; H ⁵ ortomet)	
6.61 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.52 (m, 1H; H ³ ortomet)	
1.53 (m, 2H Glut)	
1.36 (m, 2H Glut)	
0.88 (m, 2H Glut)	

Tabla 3.40: R.M.N. [Pd(bza)(glut)(PPh₃)]

- **I.R.:**

BZA	1581, 690
GLUT	1620
PPh₃	535, 516

Tabla 3.41: I.R. [Pd(bza)(glut)(PPh₃)]

3.4.2.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.2 siendo preciso adicionar 70 mg (0.088 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$ y 55.62 mg (0.176 mmol) de $\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$.

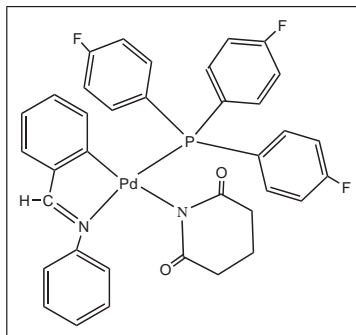


Figura 3.19: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	39 %

Tabla 3.42: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.14 (d, 1H; N=CH, J=6.88Hz)	39.36
7.79 (m, 6H o-PF)	
7.37 (m, 1H; H ⁶ ortomet)	
7.30 (m, 6H m-PF)	
7.06 (m, 5H aromat)	
6.95 (m, 1H; H ⁵ ortomet)	
6.66 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.43 (m, 1H; H ³ ortomet)	
1.55 (m, 2H Glut)	
1.43 (m, 2H Glut)	
0.87 (m, 2H Glut)	

Tabla 3.43: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1551
GLUT	1608
PF ₃	536

Tabla 3.44: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.2.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.2 siendo preciso adicionar 70 mg (0.088 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{glut})\}_2]$ y 61.93 mg (0.176 mmol) de $\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$.

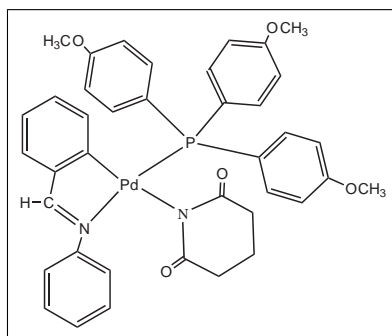


Figura 3.20: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	42 %

Tabla 3.45: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.13 (d, 1H; N=CH, J=6.54Hz)	38.32
7.72-7.67 (m, 7H; 6H o-PMeO + H ⁶ ortomet)	
7.35-7.18 (m, 6H p-PMeO)	
6.94-6.83 (m, 6H; 5H aromat + H ⁵ ortomet)	
6.65 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.56 (m, 1H; H ³ ortomet)	
3.79 (m, 9H MeO)	
1.54 (m, 2H Glut)	
1.45 (m, 2H Glut)	
0.87 (m, 2H Glut)	

Tabla 3.46: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

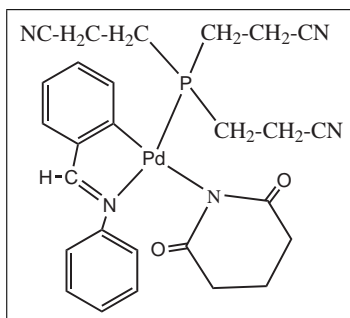
- I.R.:

BZA	1587, 755
GLUT	1609
PMeO ₃	535

Tabla 3.47: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{p}-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.2.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.2 siendo preciso adicionar 70 mg (0.088 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{glut})\}_2]$ y 30.89 mg (0.176 mmol) de $\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3$.

Figura 3.21: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	27.5 %

Tabla 3.48: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.08 (d, 1H; N=CH, J=6.8Hz)	30.58
7.50 (d, 1H; H ⁶ ortomet, J=4.8Hz)	
7.37-7.23 (m, 6H; 5H aromat + H ⁵ ortomet)	
7.10 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
7.07 (m, 1H; H ³ ortomet)	
2.89 (m, 6H PCN)	
2.55 (m, 2H Glut)	
2.36 (m, 6H PCN)	
2.17 (m, 1H Glut)	
2.02 (m, 1H Glut)	
1.76 (m, 2H Glut)	

Tabla 3.49: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1581, 764
GLUT	1609
PCN ₃	2230

Tabla 3.50: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

3.4.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PR}_3)]$

(**R** = **Ph**, (p-F-C₆H₄), (p-MeO-C₆H₄), (CN-C₂H₄))

Se disuelven 70 mg del complejo $[\{Pd(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ en 15 ml de diclorometano. Transcurridos unos minutos se adiciona la cantidad estequiométrica de la fosfina correspondiente, PPh₃, P(p-F-C₆H₄)₃, P(p-MeO-C₆H₄)₃, P(CN-C₂H₄)₃.

La disolución obtenida se mantiene hora y media en reflujo con agitación vigorosa, posteriormente se reduce el volumen por evaporación al vacío hasta unos 3 ml.

La adición de eter provoca la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava usando nuevamente eter y se deja secar al aire.

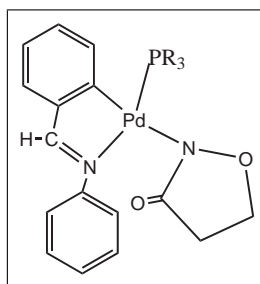


Figura 3.22: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PR}_3)]$

3.4.3.1. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3 siendo preciso adicionar 70 mg (0.094 mmol) de $[\{Pd(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ y 49.32 mg (0.188 mmol) de PPh₃.

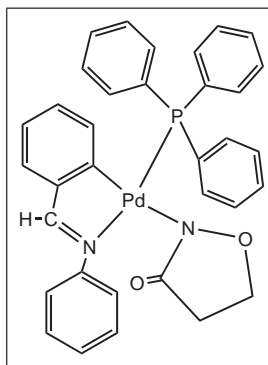


Figura 3.23: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$

La *caracterización* de dicho compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	blanco
Rendimiento	34 %

Tabla 3.51: Características generales de [Pd(bza)(oxa)(PPh₃)]

- **R.M.N. en CDCl₃:**

¹ H δ(SiMe ₄)	³¹ P δ(H ₃ PO ₄)
8.21 (d, 1H; N=CH, J=7.0Hz)	42.23
7.82 (m, 6H o-PPh ₃)	
7.42-7.00 (m, 15H; 9H PPh ₃ + H ⁶ ortomet + 5H aromat)	
6.94 (m, 1H; H ⁵ ortomet)	
6.62 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.49 (m, 1H; H ³ ortomet)	
3.14 (m, 1H Oxa)	
2.97 (m, 1H Oxa)	
2.01 (m, 2H Oxa)	

Tabla 3.52: R.M.N. [Pd(bza)(oxa)(PPh₃)]

- **I.R.:**

BZA	1636, 753, 696
OXA	1673
PPh₃	538, 516

Tabla 3.53: I.R. [Pd(bza)(oxa)(PPh₃)]

3.4.3.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3 siendo preciso adicionar 70 mg (0.094 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ y 59.46 mg (0.188 mmol) de $\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$.

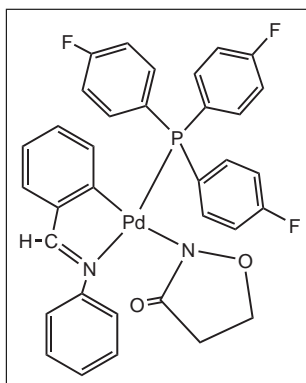


Figura 3.24: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	39.5 %

Tabla 3.54: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.22 (d, 1H; N=CH, J=7.81Hz)	39.93
7.80 (m, 6H o-PF)	
7.49-7.19 (m, 7H; 6H m-PF + H ⁶ ortomet)	
7.10 (m, 5H aromat)	
6.98 (m, 1H; H ⁵ ortomet)	
6.67 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.42 (m, 1H; H ³ ortomet)	
4.99-4.90(m,1H Oxa)	
4.48 (m, 1H Oxa)	
3.14 (m, 2H Oxa)	

Tabla 3.55: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1589, 763
OXA	1659
PF ₃	538

Tabla 3.56: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.3.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3 siendo preciso adicionar 70 mg (0.094 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ y 62.23 mg (0.188 mmol) de $\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$.

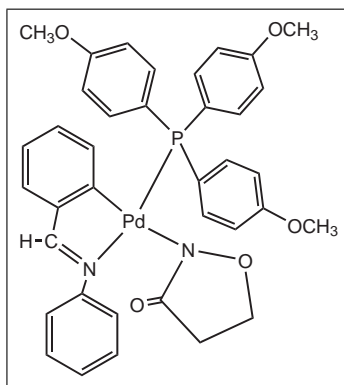


Figura 3.25: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	43 %

Tabla 3.57: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$	$^{31}\text{P } \delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.21 (d, 1H; N=CH, J=6.95Hz)	38.54
7.74-7.69 (m, 7H; 6H o-PMeO + H ⁶ ortomet)	
7.38 (m, 6H p-PMeO)	
6.96-6.87 (m, 6H; 5H aromat + H ⁵ ortomet)	
6.65 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.56 (m, 1H; H ³ ortomet)	
3.80 (m, 9H MeO)	
3.17 (m, 1H Oxa)	
3.04 (m, 1H Oxa)	
2.06 (m, 2H Oxa)	

Tabla 3.58: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1587, 770, 689
OXA	1674
PMeO ₃	537

Tabla 3.59: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.3.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3 siendo preciso adicionar 70 mg (0.094 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{oxa})\}_2]$ y 36.30 mg (0.188 mmol) de $\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3$.

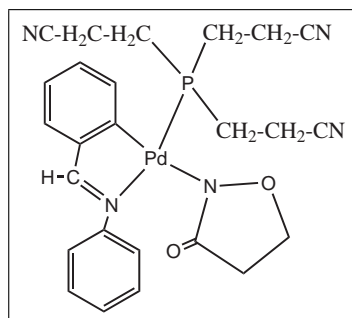


Figura 3.26: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	27.5 %

Tabla 3.60: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.19 (d, 1H; N=CH, J=7.6Hz)	31.18
7.50-7.00 (m, 7H, H ⁶ + H ⁵ ortomet + 5H aromat)	
6.87 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.69 (d, 1H; H ³ ortomet, J=7.2Hz)	
2.95 (m, 7H, 1H Oxa + 6H PCN)	
2.79 (m, 1H Oxa)	
2.67-2.63 (m, 2H Oxa)	
2.59-2.53 (m, 6H, PCN)	

Tabla 3.61: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	756
OXA	1655
PCN ₃	2240

Tabla 3.62: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

3.4.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PR}_3)]$

($\text{R} = \text{Ph}$, ($p\text{-F-C}_6\text{H}_4$), ($p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$), ($\text{CN-C}_2\text{H}_4$))

Se disuelven 70 mg del complejo $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ en 15 ml de diclorometano. Transcurridos unos minutos se adiciona la cantidad estequiométrica de la fosfina correspondiente, PPh_3 , $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{CN-C}_2\text{H}_4)_3$.

La disolución obtenida se mantiene hora y media en reflujo con agitación vigorosa, posteriormente se reduce el volumen por evaporación al vacío hasta unos 3 ml.

La adición de eter provoca la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava usando nuevamente eter y se deja secar al aire.

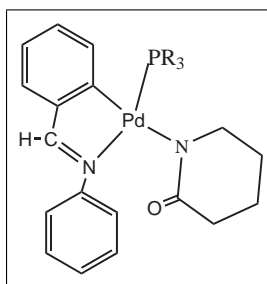


Figura 3.27: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PR}_3)]$

3.4.4.1. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3 siendo preciso adicionar 70 mg (0.091 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ y 47.76 mg (0.182 mmol) de PPh_3 .

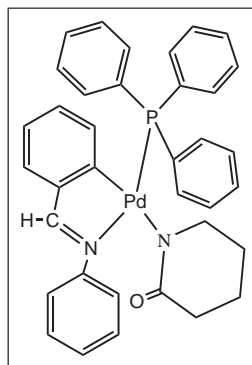


Figura 3.28: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$

La *caracterización* de dicho compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	blanco
Rendimiento	35 %

Tabla 3.63: Características generales de [Pd(bza)(val)(PPh₃)]

- **R.M.N. en CDCl₃:**

¹ H δ(SiMe ₄)	³¹ P δ(H ₃ PO ₄)
8.21 (d, 1H; N=CH, J=7.00Hz)	42.73
7.86 (m, 6H o-PPh ₃)	
7.41-7.33 (m, 15H; H ⁶ ortomet + 9H PPh ₃ + 5H aromat)	
6.90 (m, 1H; H ⁵ ortomet)	
6.60 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.49 (m, 1H; H ³ ortomet)	
2.35-2.29 (m, 2H Valero)	
1.71 (m, 1H Valero)	
1.46 (m, 1H Valero)	
0.74 (m, 1H Valero)	
0.64 (m, 1H Valero)	
0.35 (m, 2H Valero)	

Tabla 3.64: R.M.N. [Pd(bza)(val)(PPh₃)]

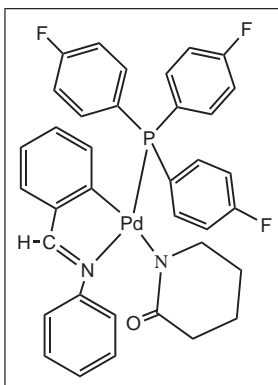
- **I.R.:**

BZA	1543, 692
VAL	1581
PPh₃	535

Tabla 3.65: I.R. [Pd(bza)(val)(PPh₃)]

3.4.4.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.4 siendo preciso adicionar 70 mg (0.091 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ y 57.52 mg (0.182 mmol) de $\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$.

Figura 3.29: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

La caracterización de dicho compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	39 %

Tabla 3.66: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$	$^{31}\text{P } \delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.21 (d, 1H; N=CH, J=7.06Hz)	40.53
7.85 (m, 6H o-PF)	
7.37 (m, 6H m-PF)	
7.07 (m, 6H; 5H aromat + H ⁶ ortomet)	
6.94 (m, 1H; H ⁵ ortomet)	
6.64 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.39 (m, 1H; H ³ ortomet)	
2.37 (m, 1H Valero)	
2.29 (m, 1H Valero)	
2.25 (m, 2H Valero)	
1.68-1.50 (m, 4H Valero)	

Tabla 3.67: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1538, 759, 688
VAL	1576
PF ₃	557

Tabla 3.68: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.4.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.4 siendo preciso adicionar 70 mg (0.091 mmol) de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ y 64.06 mg (0.182 mmol) de $\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$.

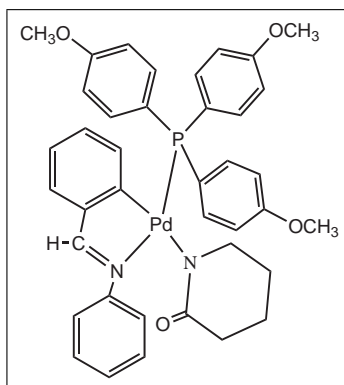


Figura 3.30: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	43 %

Tabla 3.69: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.25 (d, 1H; N=CH, J=6.8Hz)	39.37
7.66 (m, 6H o-PMeO)	
7.38 (m, 6H p-PMeO)	
6.98-6.83 (m, 7H; H ⁶ , H ⁵ ortomet + 5H aromat)	
6.70 (m, 1H; H ⁴ ortomet)	
6.54 (m, 1H; H ³ ortomet)	
3.84-3.73 (s, 9H MeO)	
3.63 (m, 1H Valero)	
3.32 (m, 1H Valero)	
2.36 (m, 2H Valero)	
1.89-1.58 (m, 4H Valero)	

Tabla 3.70: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

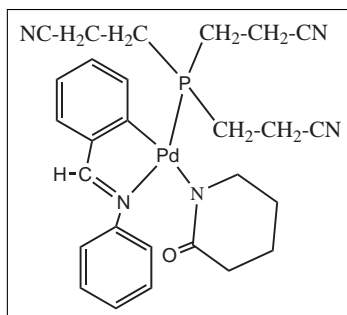
- I.R.:

BZA	1555
VAL	1585
PMeO ₃	535

Tabla 3.71: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{p-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

3.4.4.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.2 (con la diferencia que fue preciso utilizar agua destilada como precipitante en lugar de hexano) siendo preciso adicionar 70 mg (0.088 mmol) de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu-\text{val})_2]$ y 35 mg (0.176 mmol) de $\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3$.

Figura 3.31: $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- Características generales:

Color	blanco
Rendimiento	24.5 %

Tabla 3.72: Características generales de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- R.M.N. en CDCl_3 :

^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$	^{31}P $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.25 (d, 1H; N=CH, J=6.6Hz)	36.35
7.58-7.39 (m, 6H; H ⁶ ortomet, + 5H aromático)	
7.26-7.11 (m, 3H; H ⁵ , H ⁴ , H ³ ortomet)	
2.70-2.59 (m, 10H; 6H PCN + 4H Val)	
2.45-2.17 (m, 10H; 6H PCN + 4H Val)	

Tabla 3.73: R.M.N. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

- I.R.:

BZA	1593, 770
VAL	1688
PCN ₃	2249

Tabla 3.74: I.R. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

CAPÍTULO 4

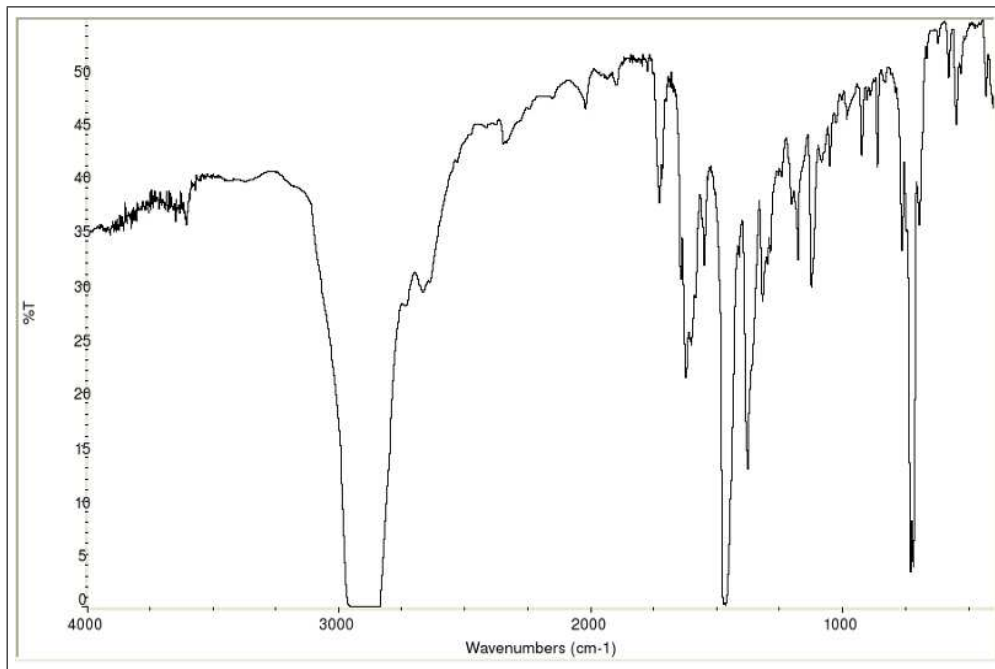
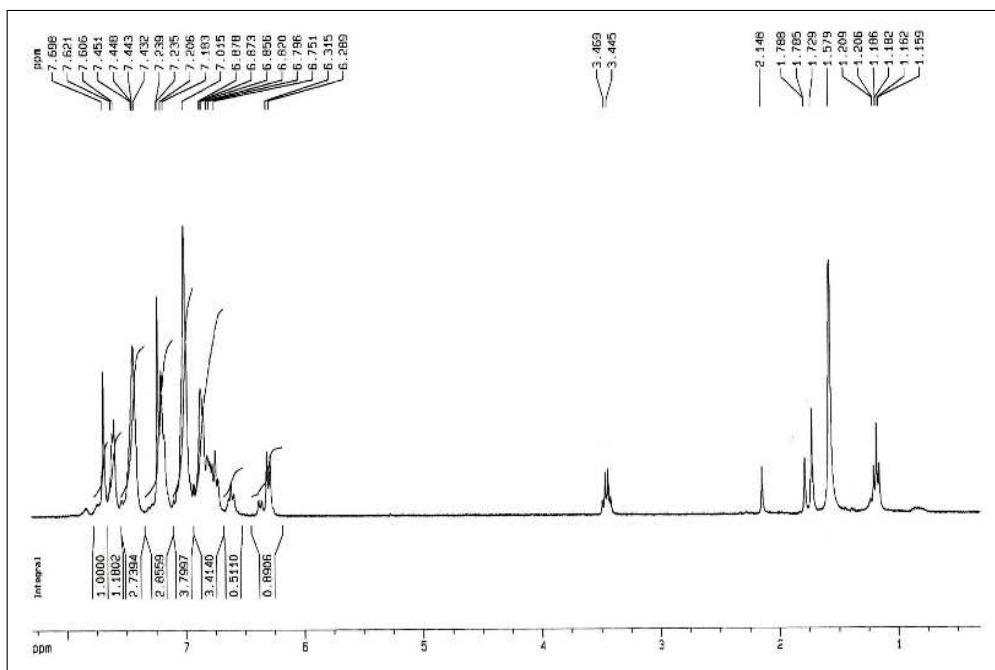
CONCLUSIONES

La síntesis y estudio de los nuevos órgano derivados de paladio (II) permite establecer las siguientes conclusiones:

- I. La reacción del di- μ -acetatocomplejo de paladio (II) con ligando N - bencilidenanilina y ligandos imidato conduce a la formación de los correspondientes complejos neutros de paladio (II) con el radical ortometalado y los ligandos imidato puente de fórmula general $[\{Pd(bza)(N^{\wedge}O)\}_2]$ donde ((bza) = N - bencilidenanilina, (N \wedge O) = ftal, glut, oxa, val). En el caso de los dos últimos es necesario recurrir a la desprotonación previa de los ligandos imidato para que la reacción tenga lugar. A pesar de haber empleado KOH/MeOH sería conveniente probar un reactivo más suave como la trietilamina.
- II. La reacción del di- μ -acetatocomplejo de paladio (II) con ligando N - bencilidenanilina y glutarimidato en KOH/MeOH conduce a la formación de $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$ procedente de la apertura del anillo por el ataque nucleófilo del Metoxo. La escasez de compuestos análogos al formado sugiere un estudio en profundidad de esta reactividad.
- III. Cuando los complejos con puentes imidato se hacen reaccionar con ligandos neutros se obtienen los correspondientes complejos mononucleares en los que el ligando imidato se coordina por el átomo de nitrógeno al átomo de carbono del ligando ortometalado
- IV. Todos los complejos dinucleares se han caracterizado mediante punto de descomposición y técnicas espectroscópicas (IR, Masas F.A.B.+, RMN 1H , TG, DTG y DSC).
- V. Todos los complejos mononucleares se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN 1H , RMN ^{31}P).
- VI. Se ha determinado por difracción de rayos X (monocristal), la estructura del complejo $[\{Pd(bza)(\mu\text{-val})\}_2]$ además del complejo $[\{Pd(bza)(\mu\text{-amidato})\}_2]$ confirmándose en ambos casos su naturaleza dinuclear.

CAPÍTULO 5

APÉNDICE

5.1. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$ Figura 5.1: Espectro de IR de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$ en nujolFigura 5.2: Espectro de RMN- ^1H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-ftal})\}_2]$ en CDCl_3

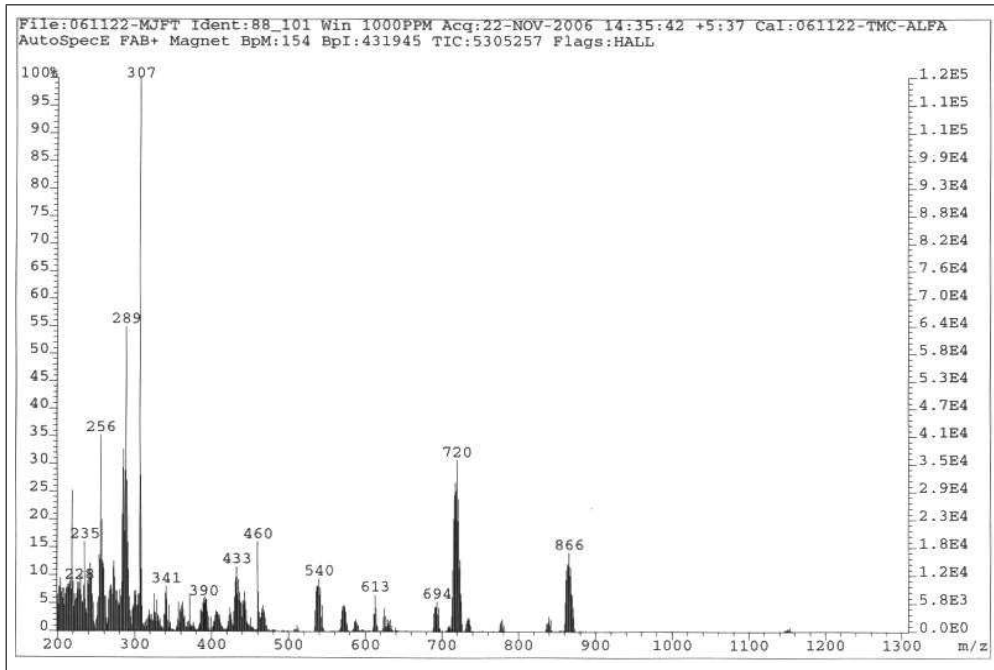


Figura 5.3: Espectro de FAB+ de $[Pd(bza)(\mu-ftal)]_2$ en NBA

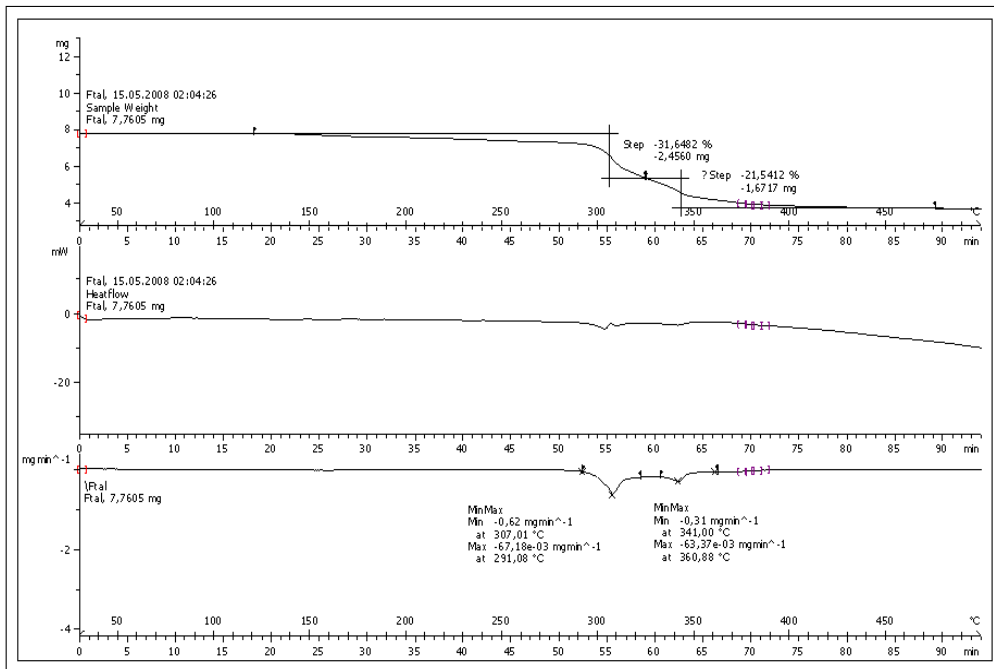
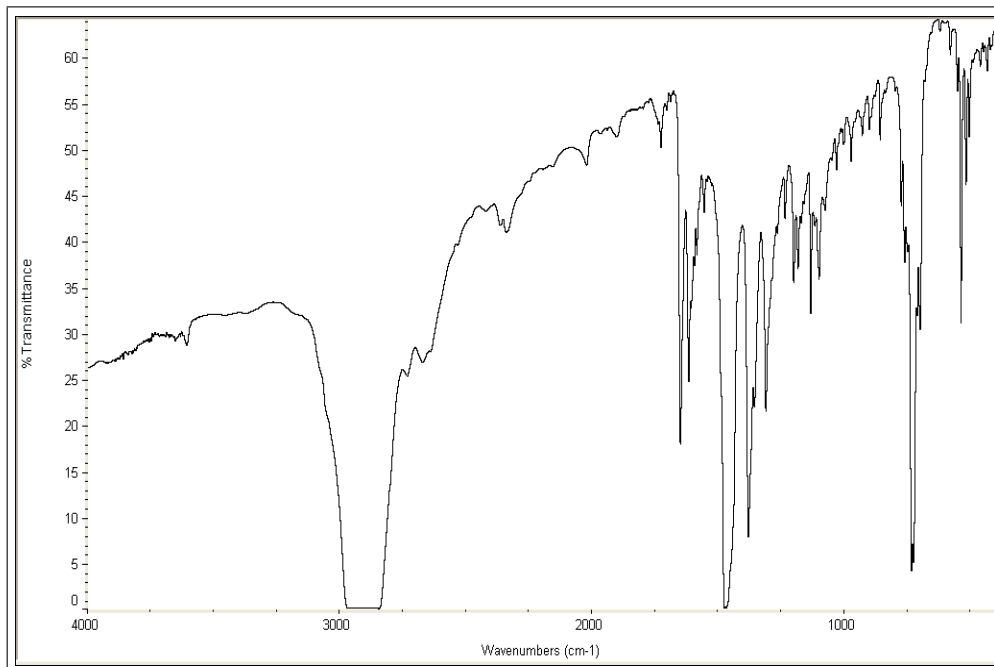
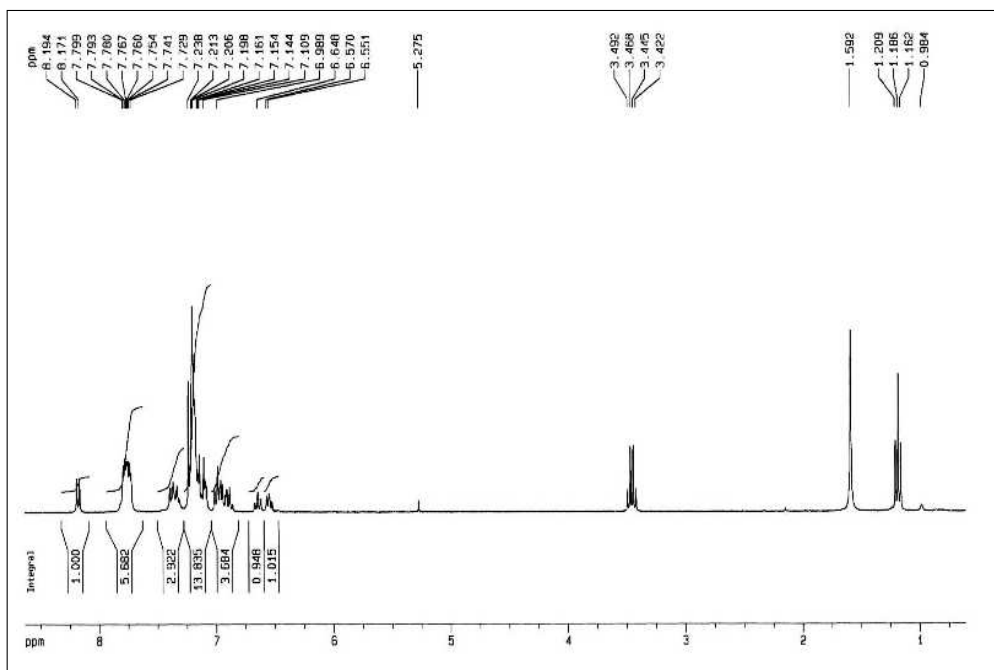


Figura 5.4: Espectro de TG, DSC, DTG de $[Pd(bza)(\mu-ftal)]_2$

5.2. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$ Figura 5.5: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$ en nujolFigura 5.6: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3

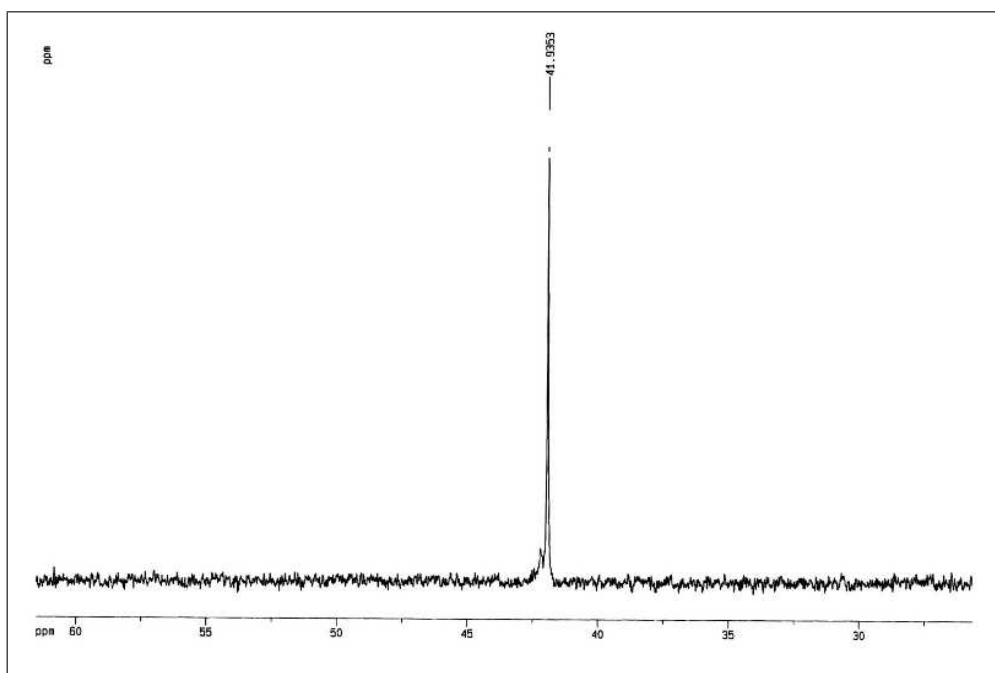


Figura 5.7: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(ftal)(PPh₃)] en CDCl₃

5.3. [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C₆H₄)₃)]

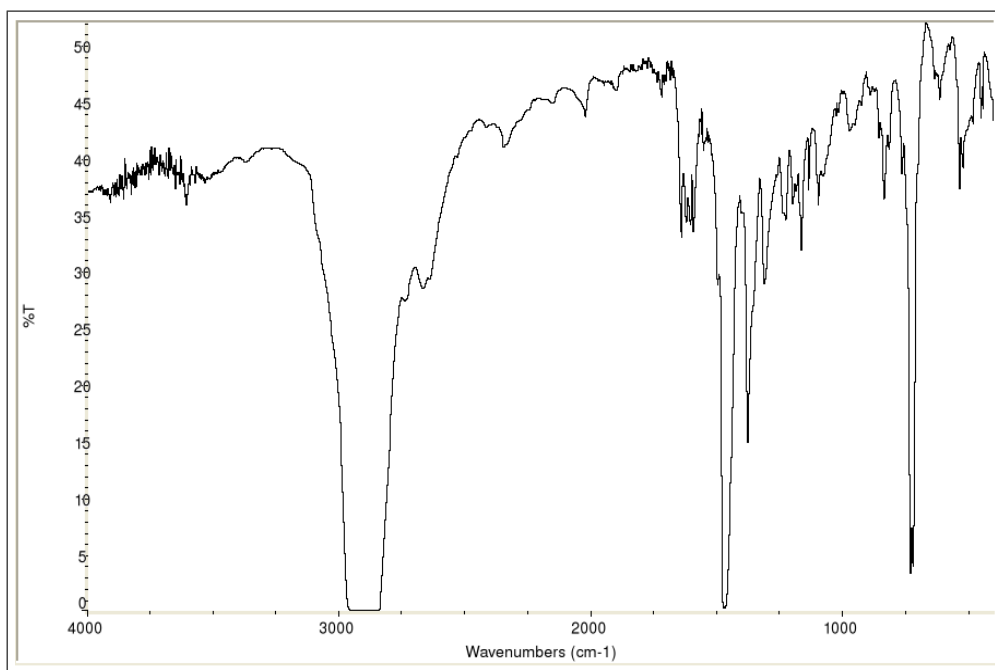


Figura 5.8: Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en nujol

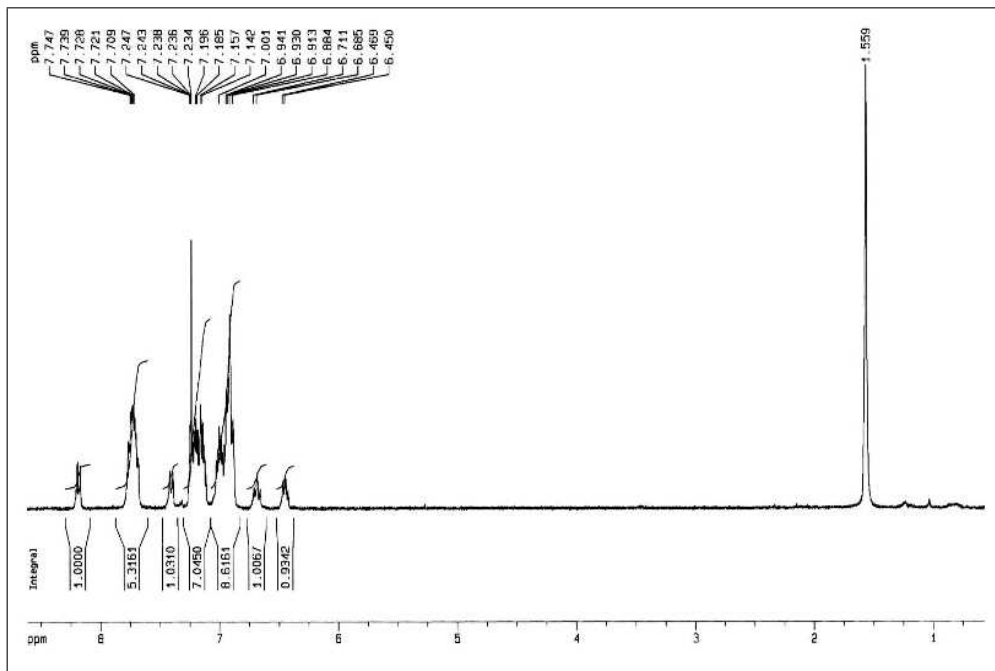


Figura 5.9: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

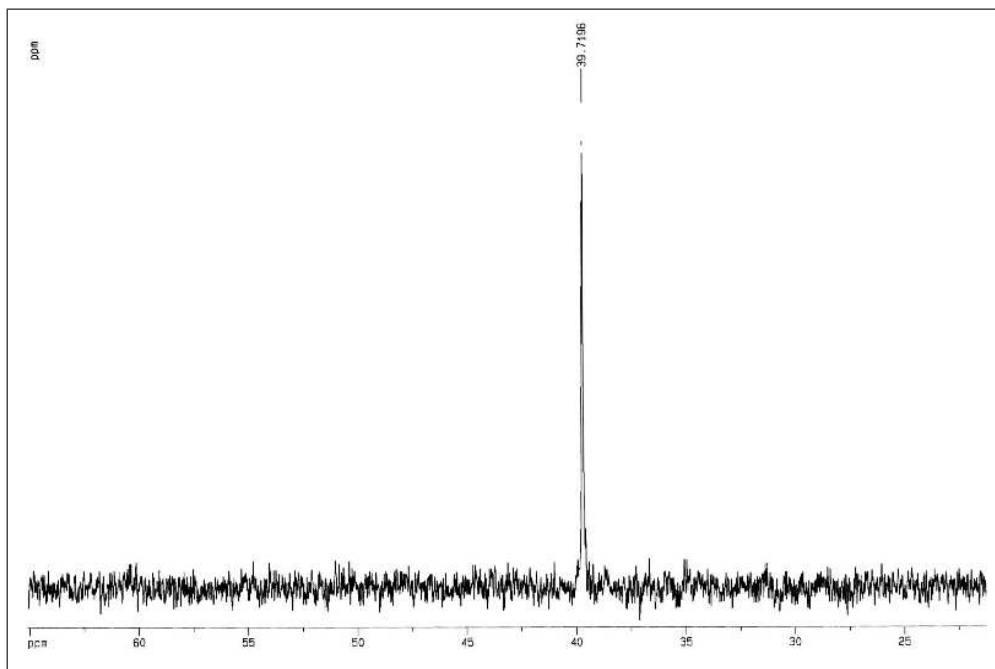
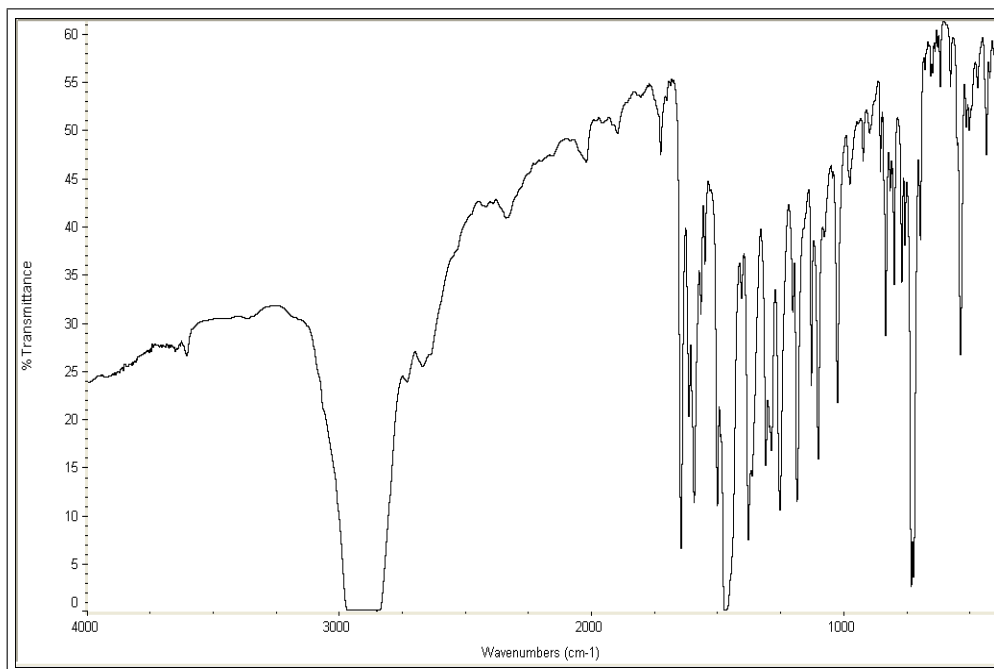
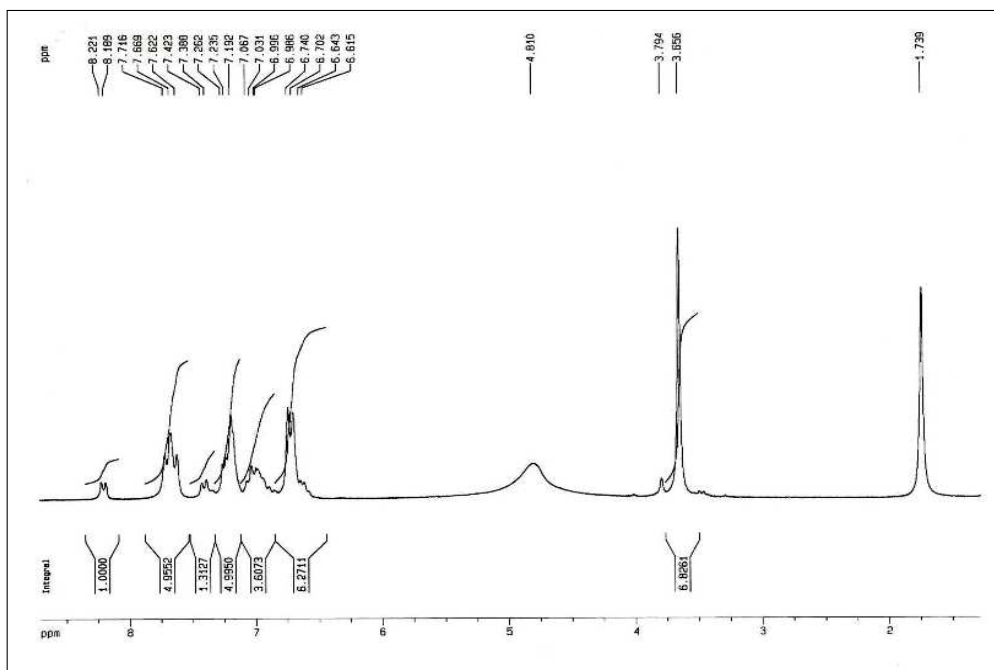


Figura 5.10: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(ftal)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.4. [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)]Figura 5.11: Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en nujolFigura 5.12: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

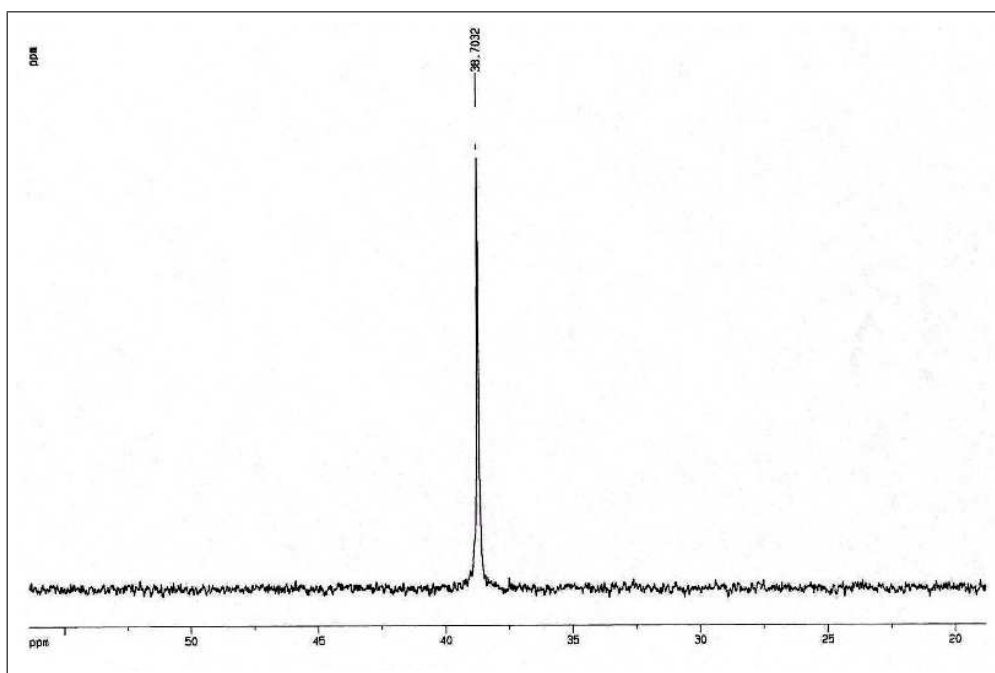


Figura 5.13: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(ftal)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.5. [Pd(bza)(ftal)(P(CN-C₂H₄)₃)]

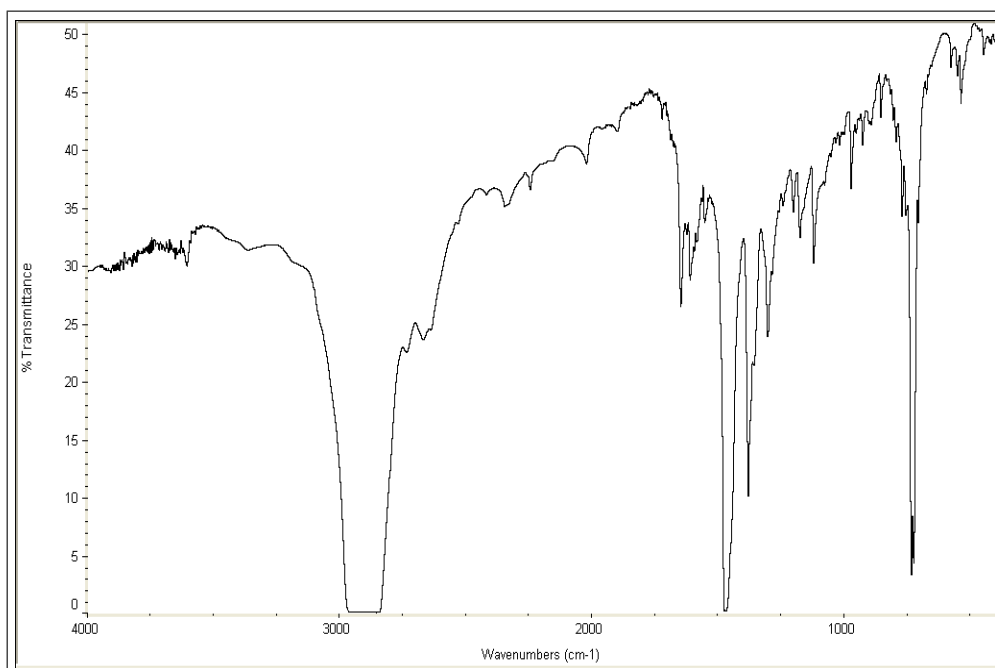


Figura 5.14: Espectro de IR de [Pd(bza)(ftal)(P(CN-C₂H₄)₃)] en nujol

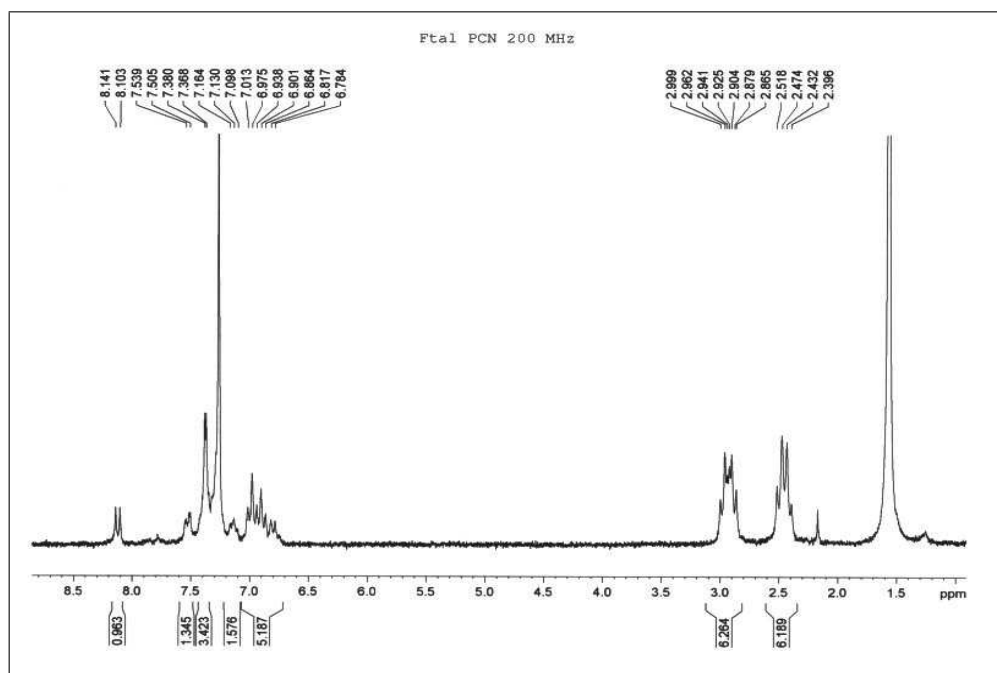


Figura 5.15: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

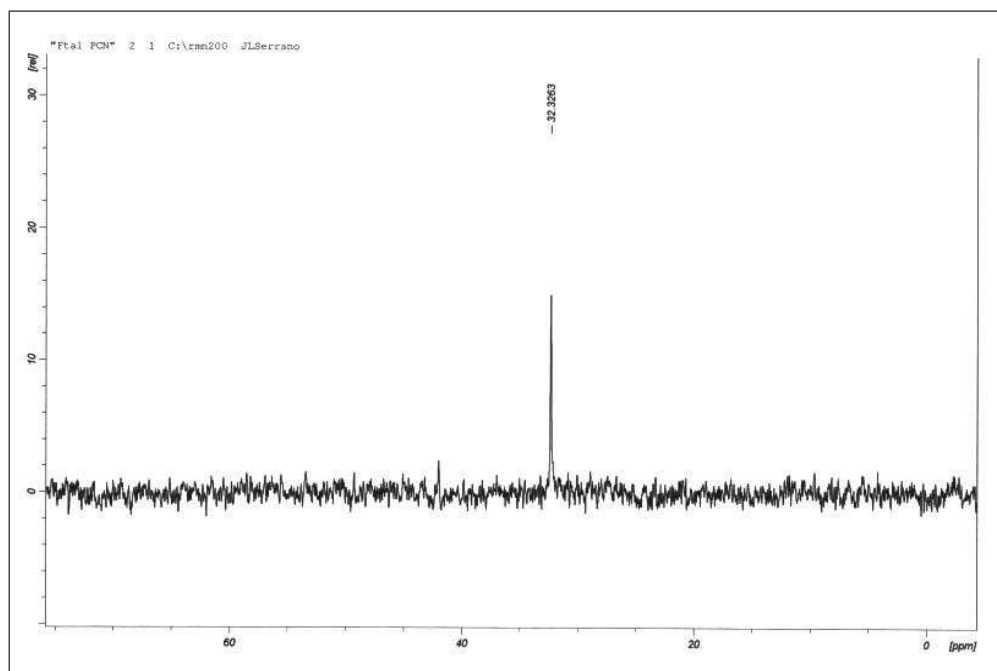
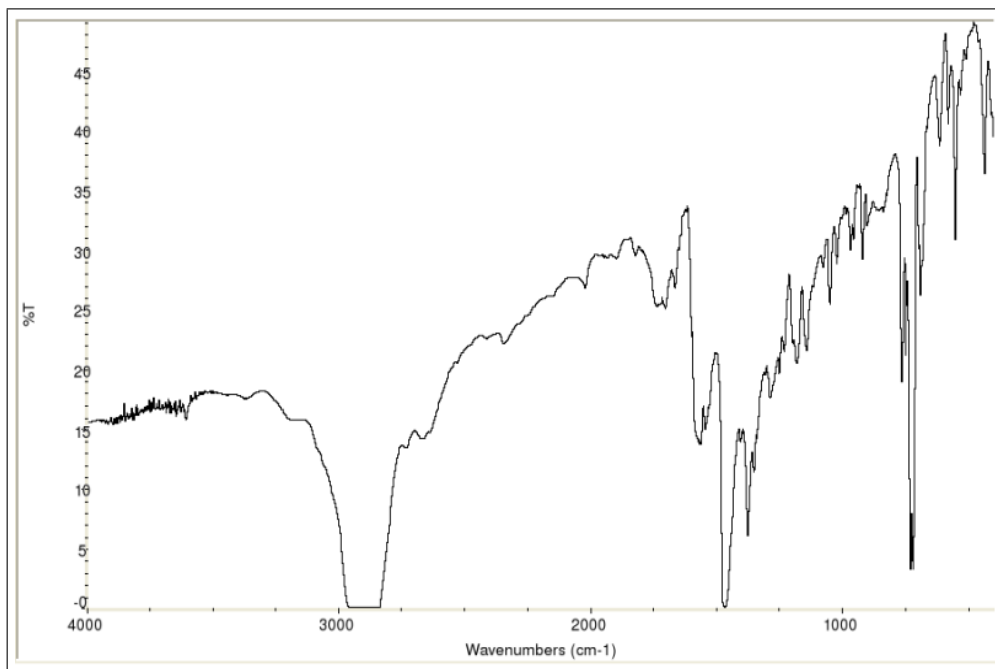
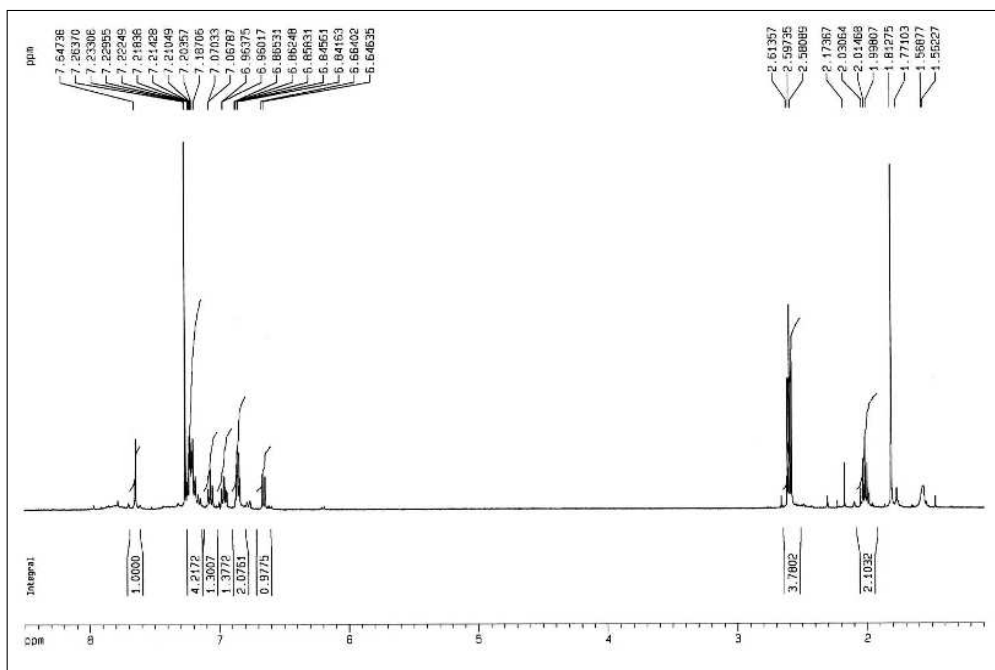


Figura 5.16: Espectro de RMN- ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{ftal})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

5.6. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$ Figura 5.17: Espectro de IR de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$ en nujolFigura 5.18: Espectro de RMN- ^1H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-glut})\}_2]$ en CDCl_3

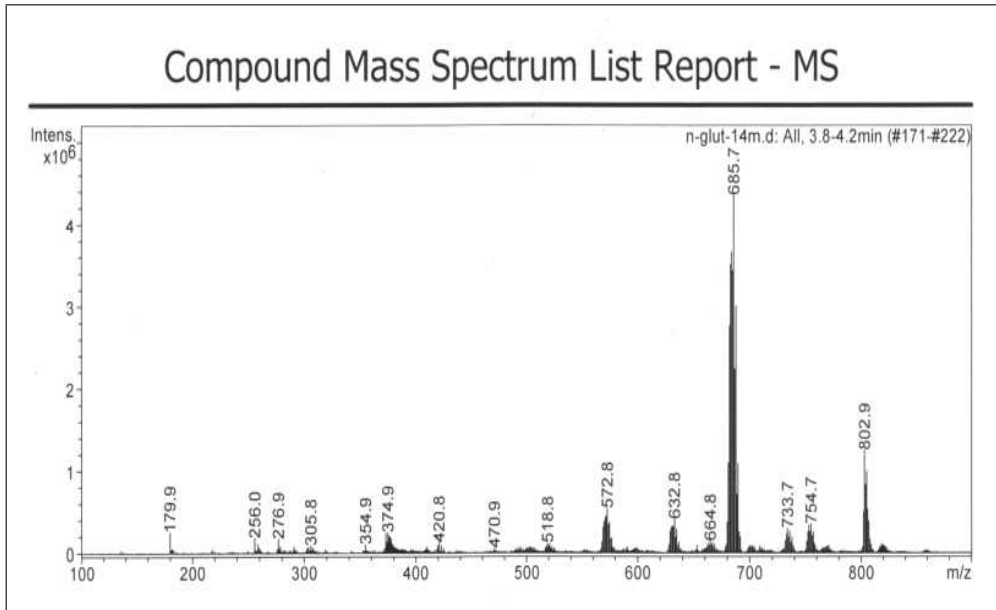


Figura 5.19: Espectro ESI de $\{[Pd(bza)(\mu\text{-glut})]_2\}$

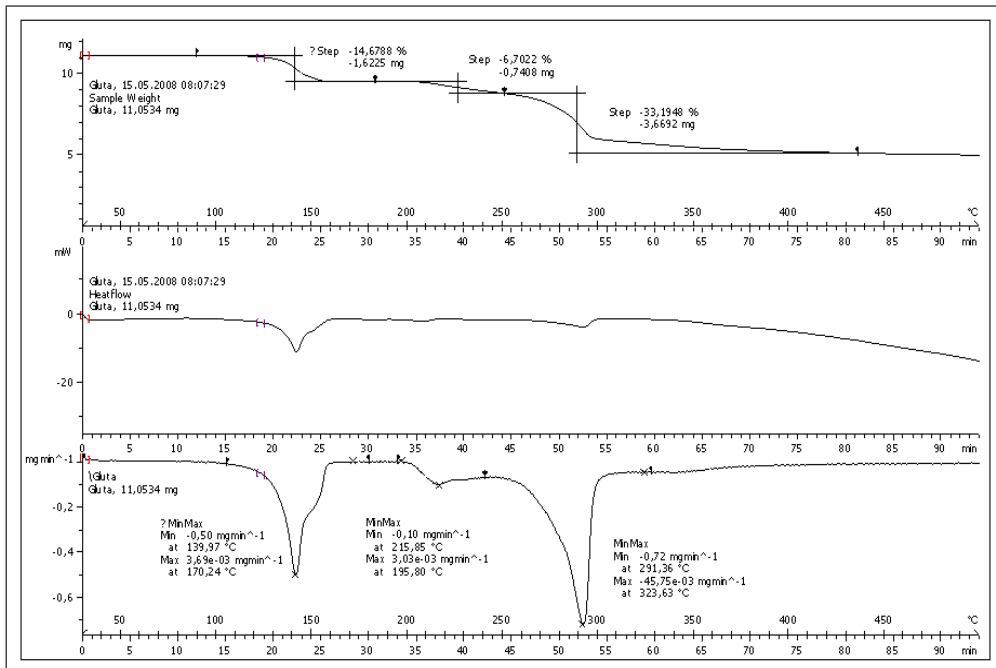
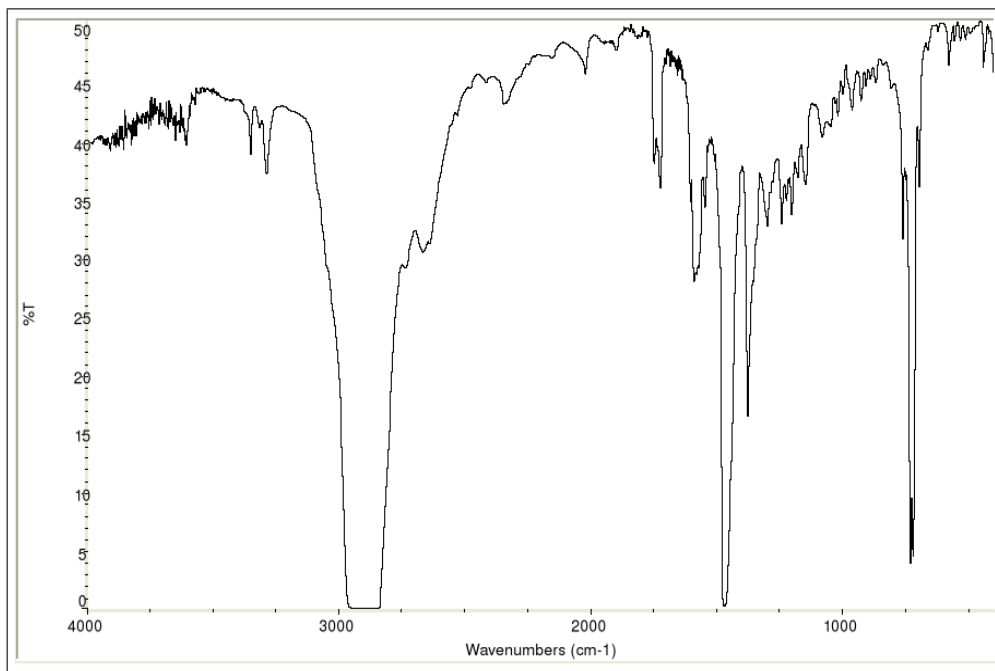
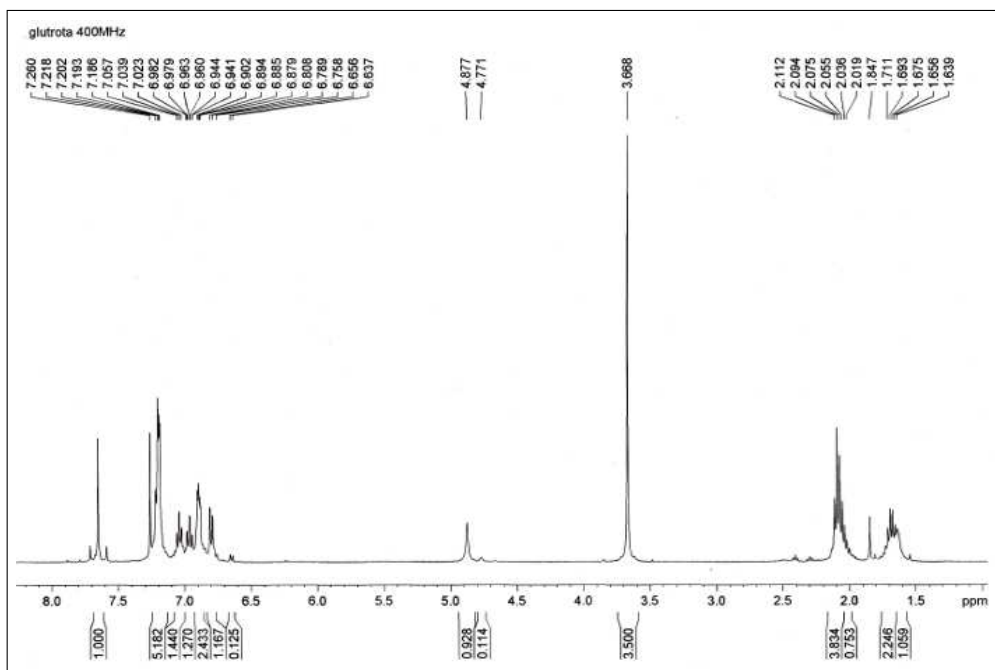


Figura 5.20: Espectro de TG, DSC, DTG de $\{[Pd(bza)(\mu\text{-glut})]_2\}$

5.7. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$ Figura 5.21: Espectro de IR de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$ en nujolFigura 5.22: Espectro de RMN- ^1H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-amidato})\}_2]$ en CDCl_3

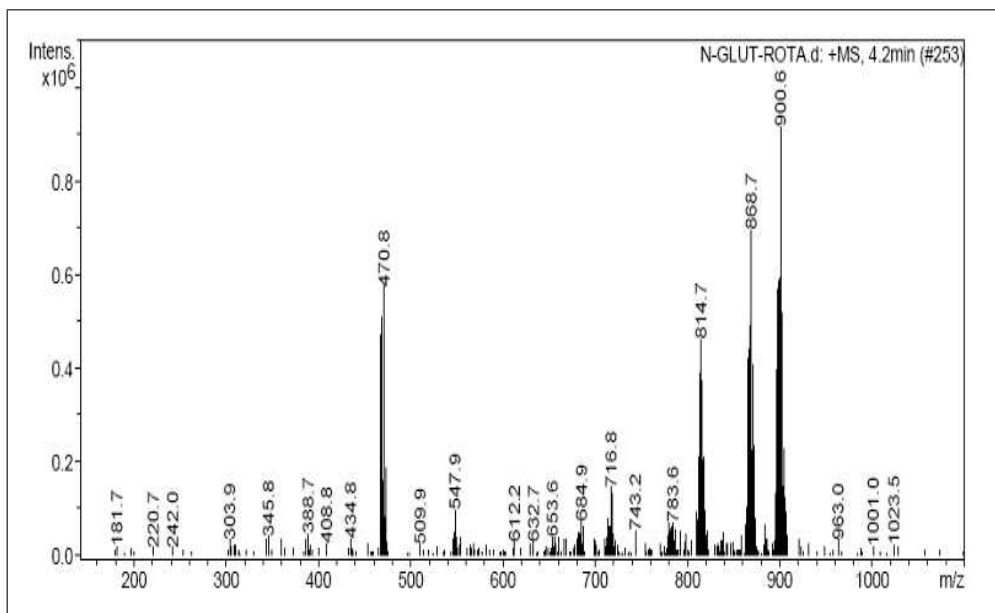
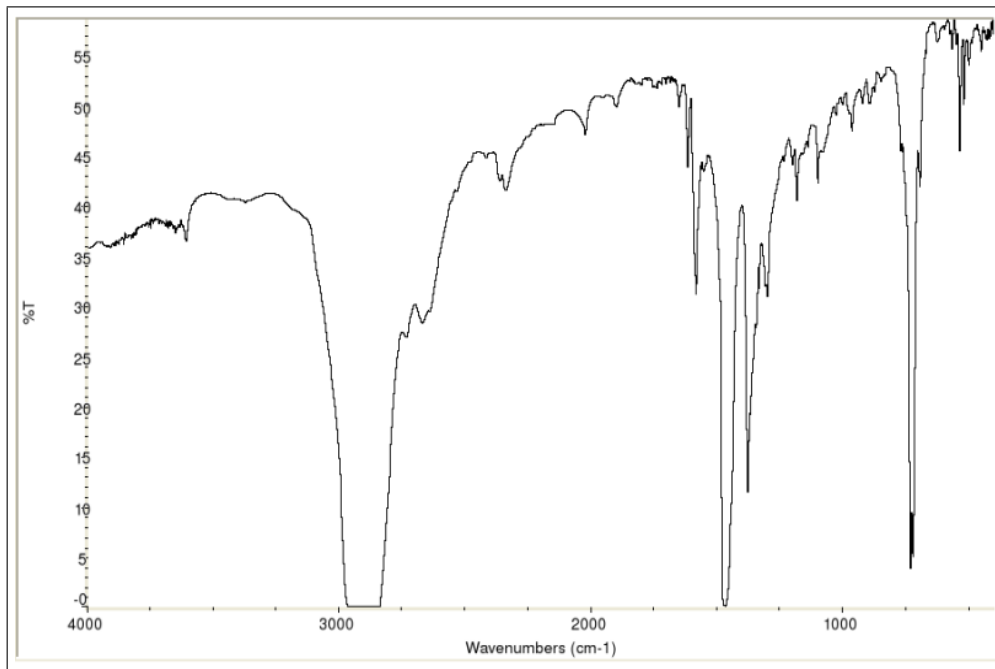
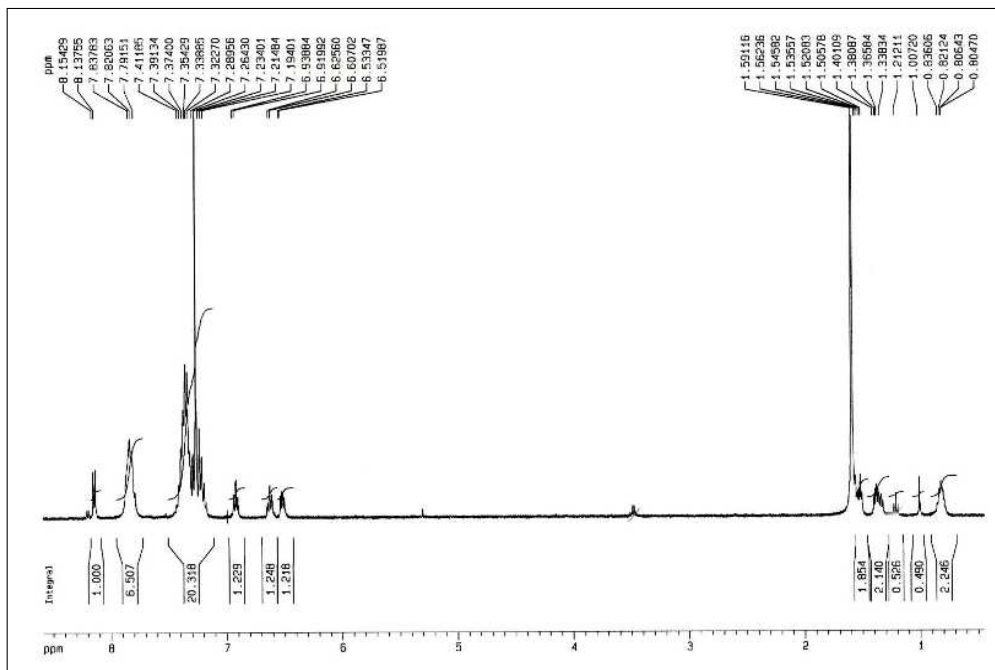


Figura 5.23: Espectro ESI de $[Pd(bza)(\mu\text{-amidato})]_2$

5.8. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$ Figura 5.24: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$ en nujolFigura 5.25: Espectro de RMN^{-1}H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3

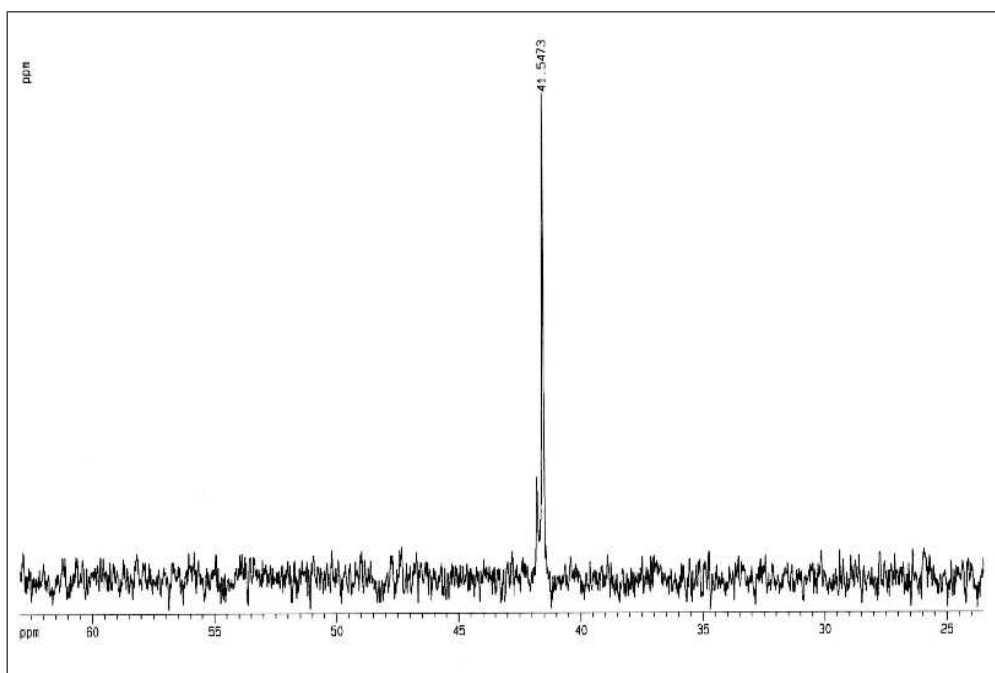


Figura 5.26: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(glut)(PPh₃)] en CDCl₃

5.9. [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C₆H₄)₃)]

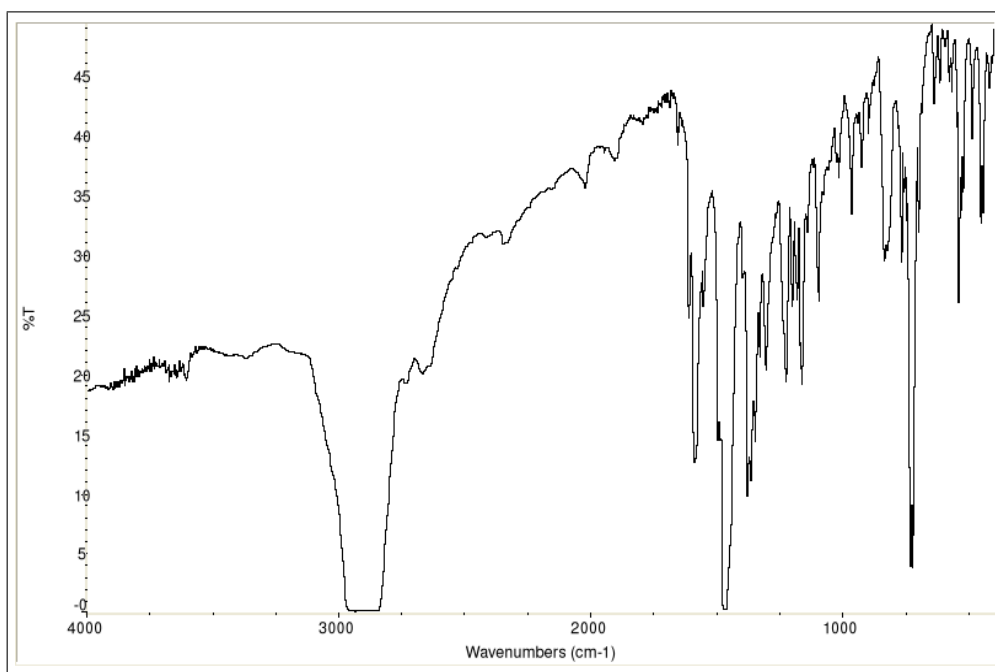


Figura 5.27: Espectro de IR de [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en nujol

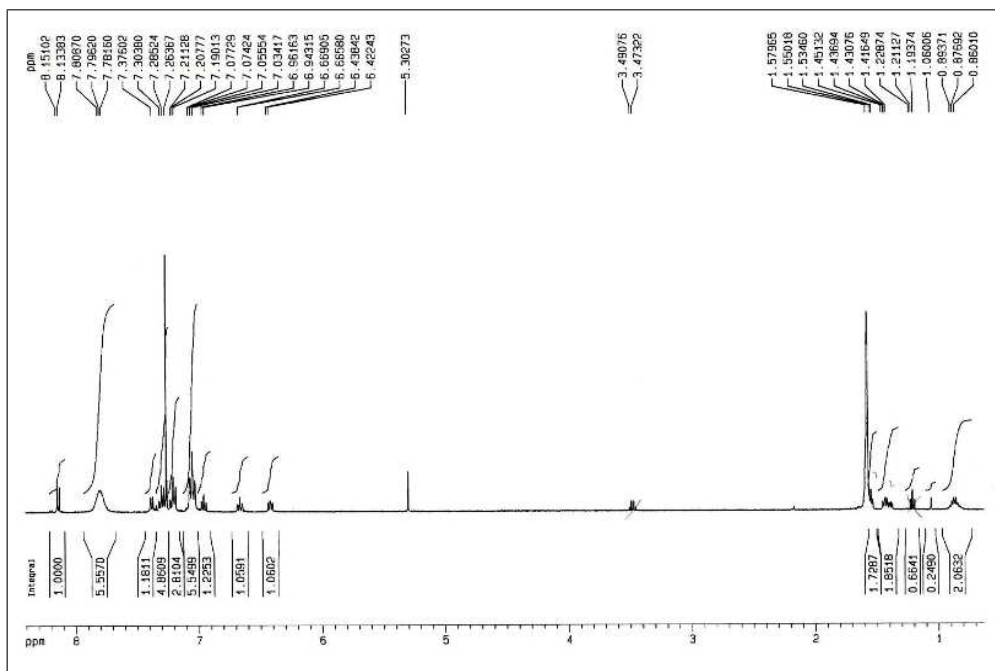


Figura 5.28: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

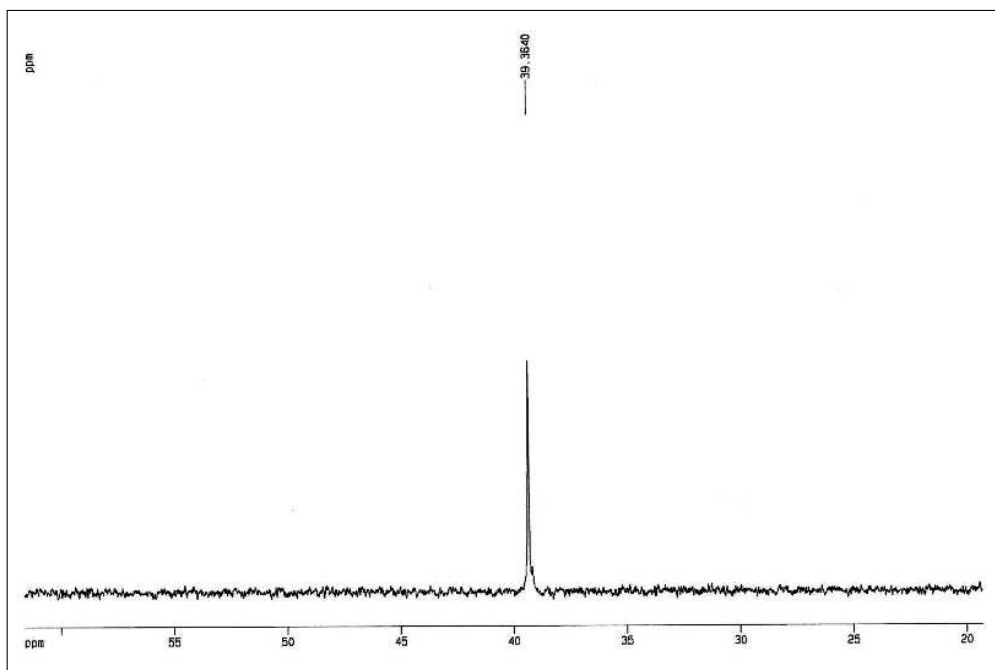
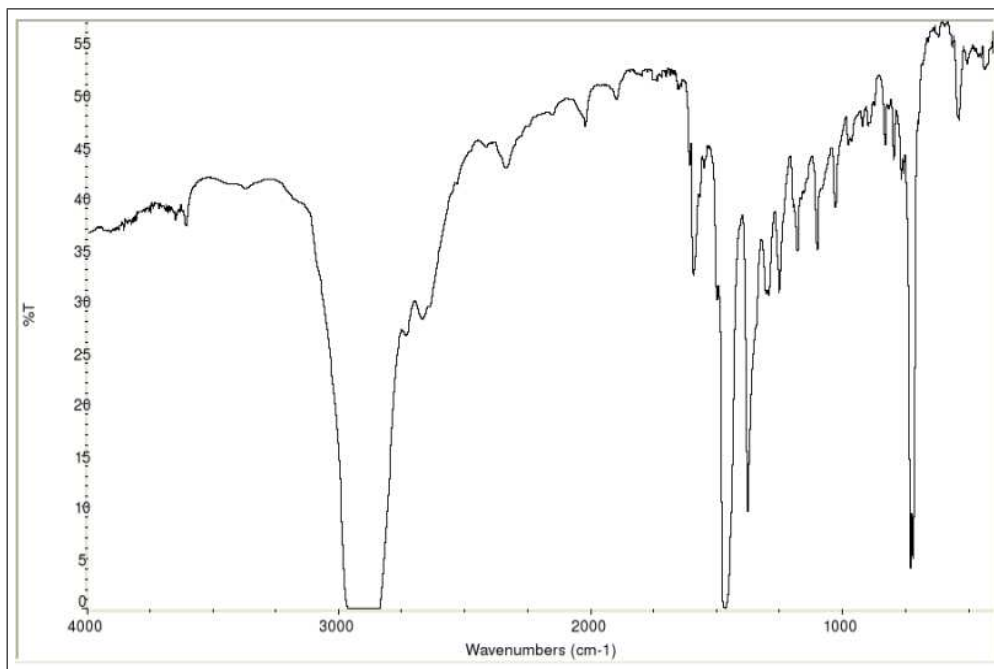
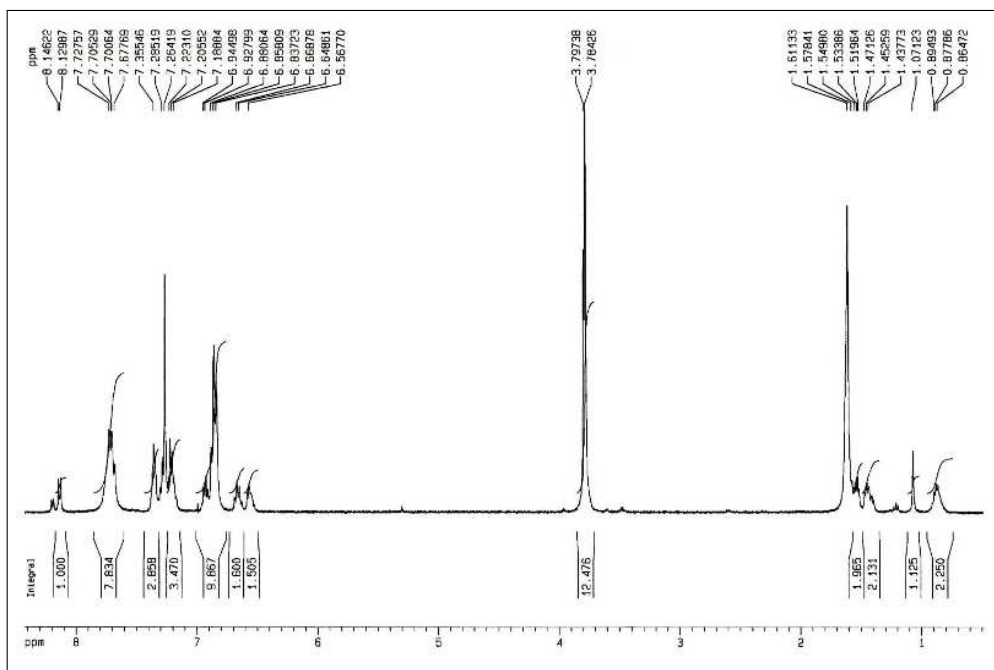


Figura 5.29: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(glut)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.10. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ Figura 5.30: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujolFigura 5.31: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{glut})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

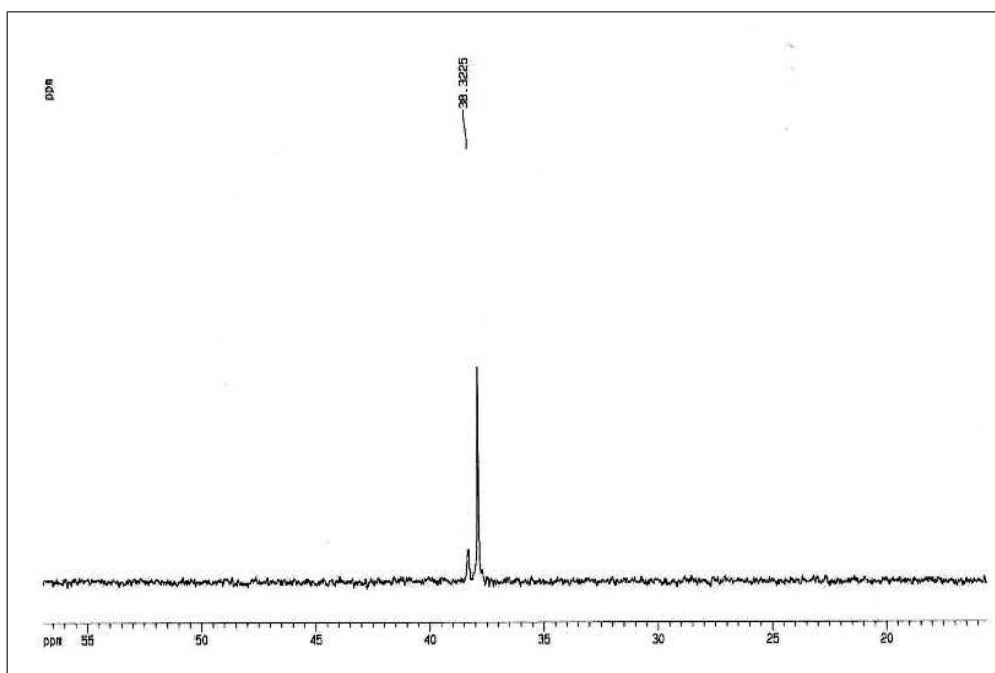


Figura 5.32: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(glut)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.11. [Pd(bza)(glut)(P(CN-C₂H₄)₃)]

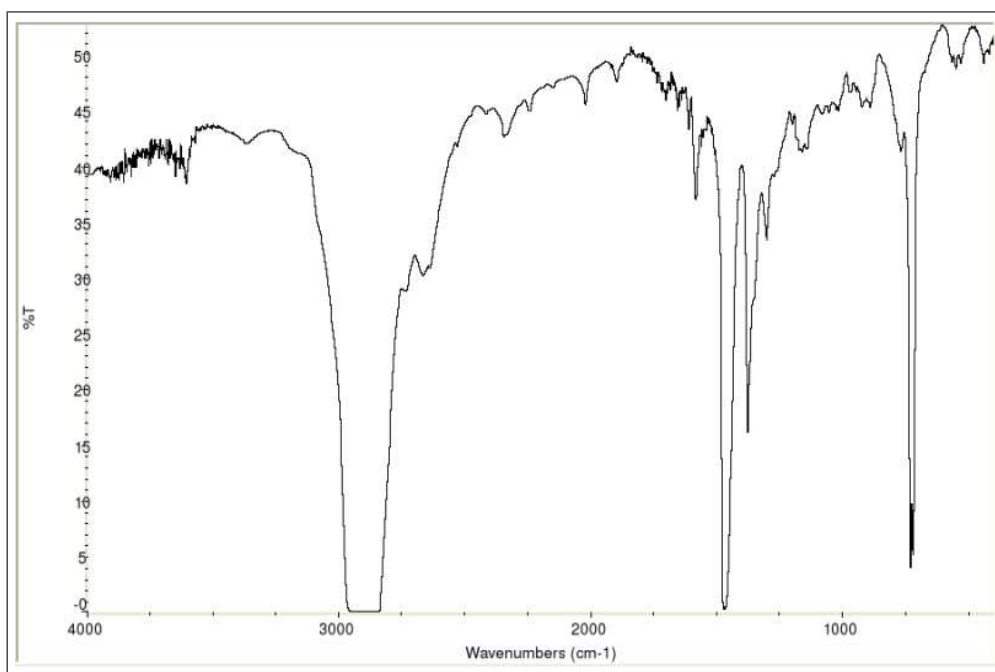


Figura 5.33: Espectro de IR de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C₂H₄)₃)] en nujol

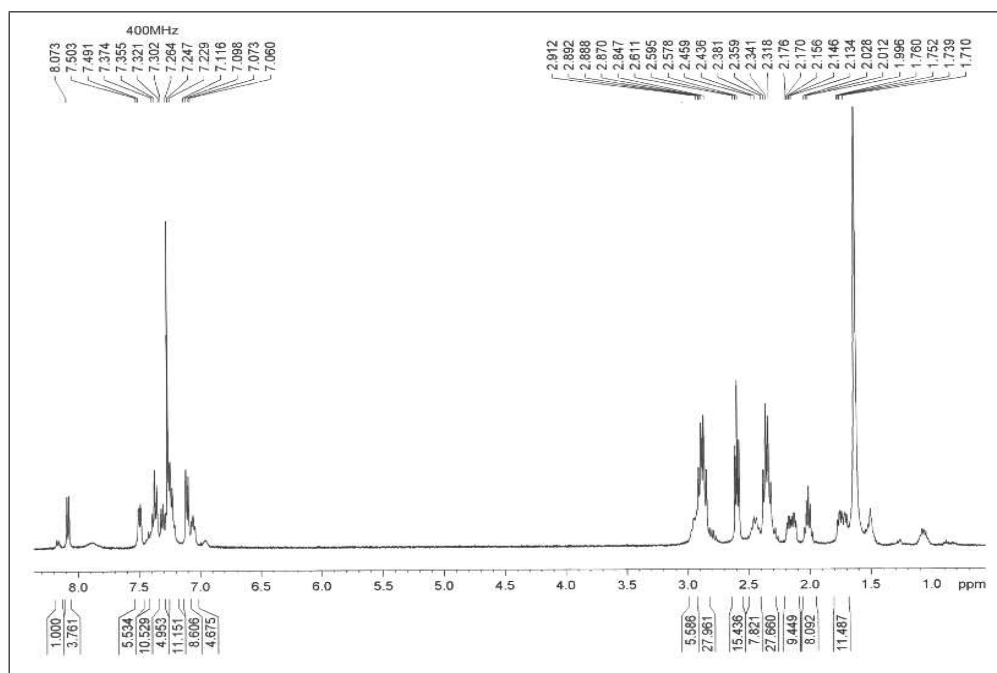


Figura 5.34: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C₂H₄)₃)] en CDCl₃

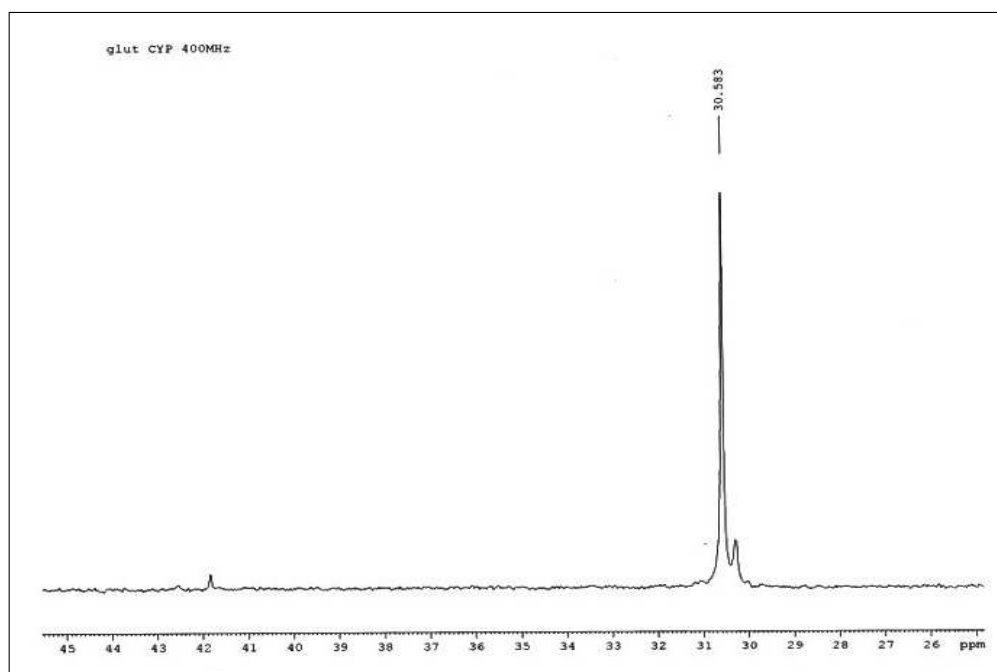
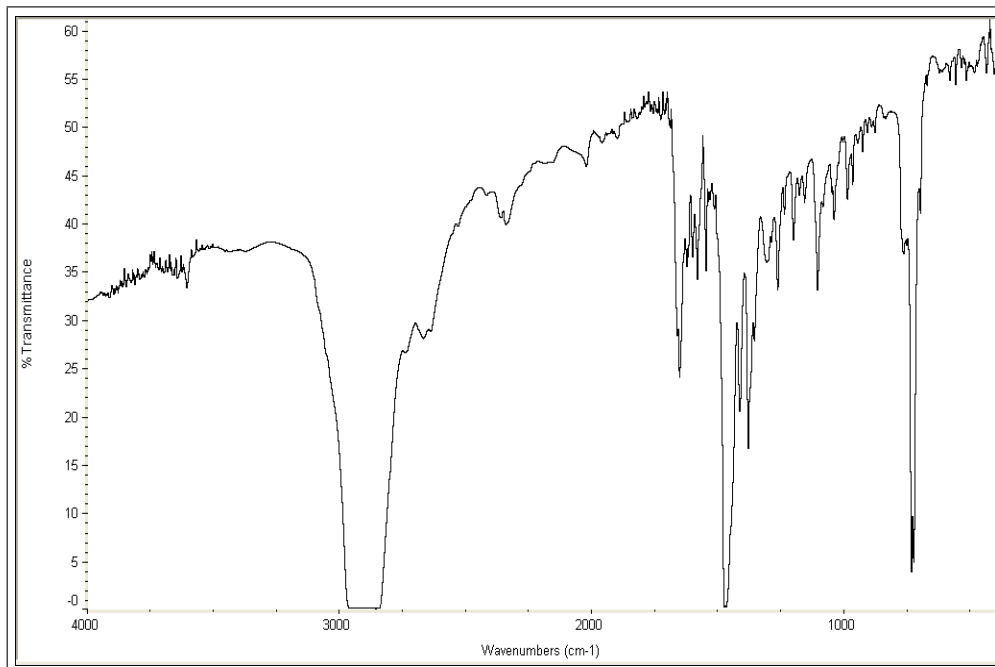
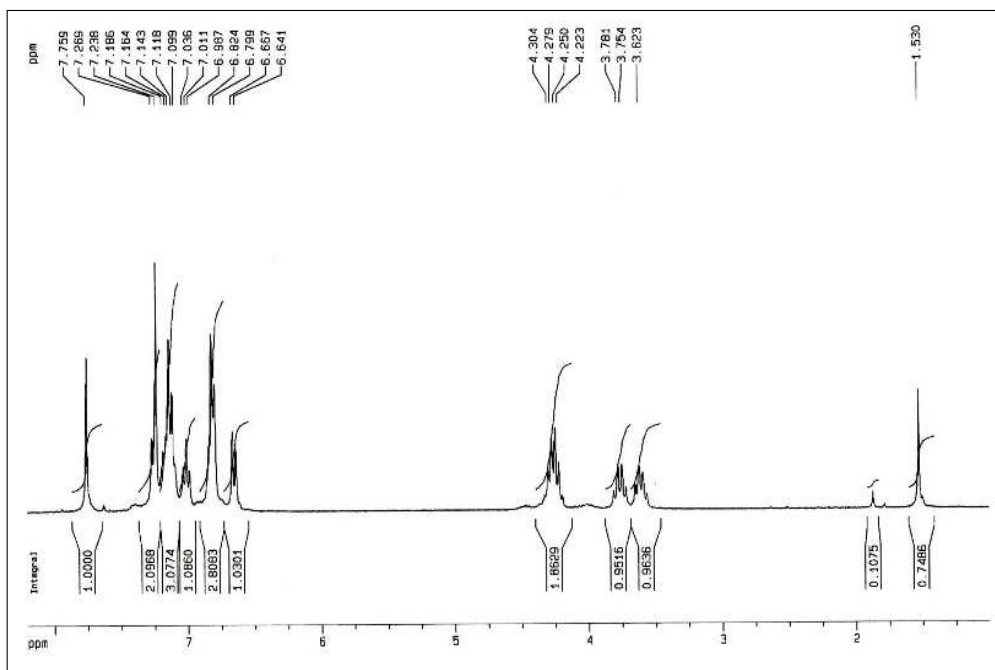


Figura 5.35: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(glut)(P(CN-C₂H₄)₃)] en CDCl₃

5.12. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ Figura 5.36: Espectro de IR de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ en nujolFigura 5.37: Espectro de RMN- ^1H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ en CDCl_3

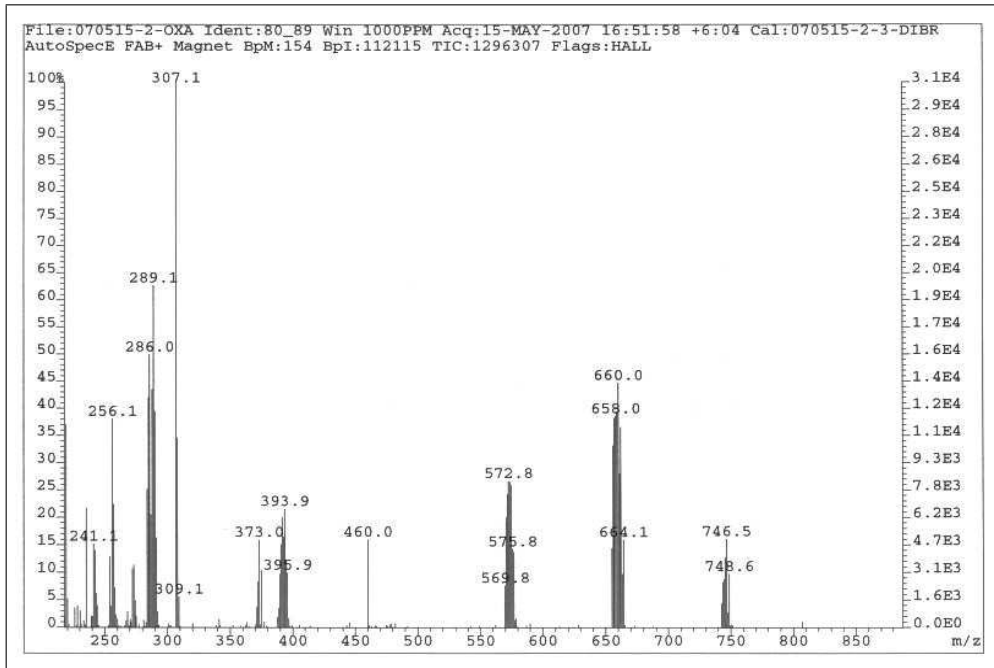


Figura 5.38: Espectro de FAB+ de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$ en NBA

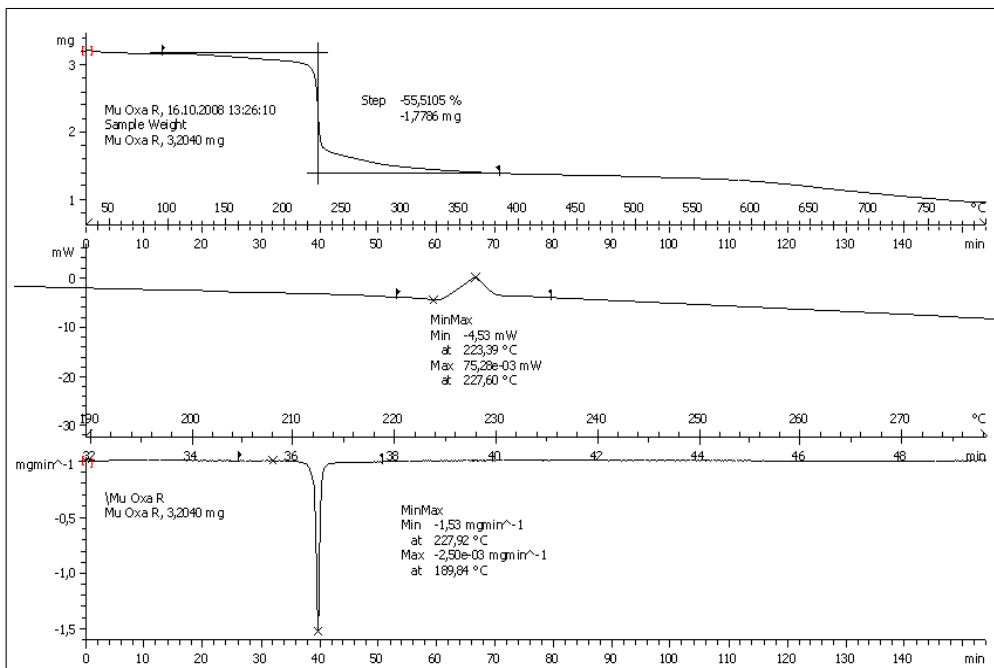
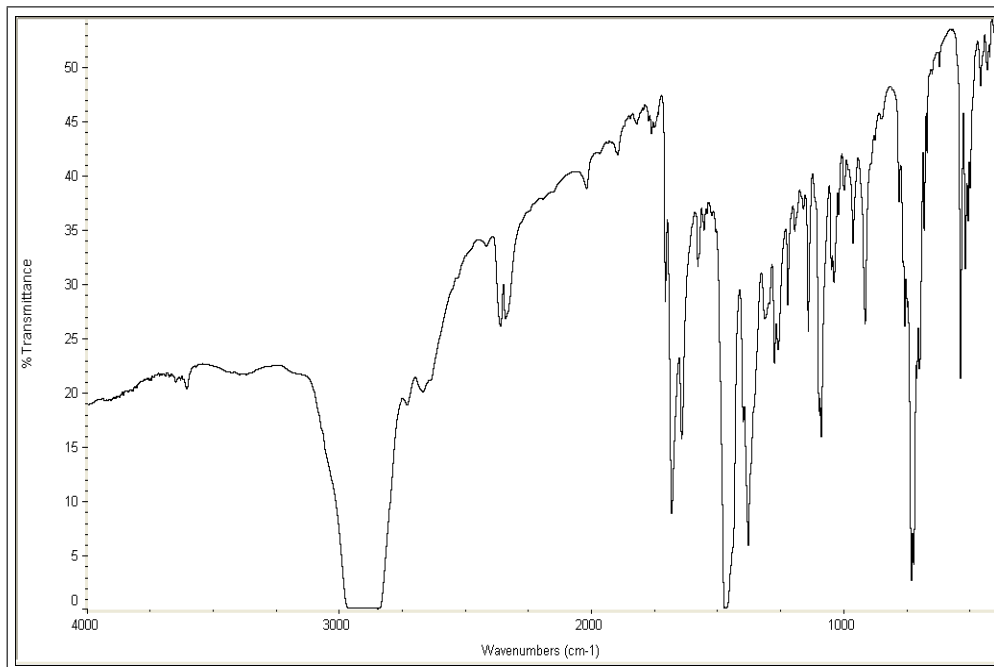
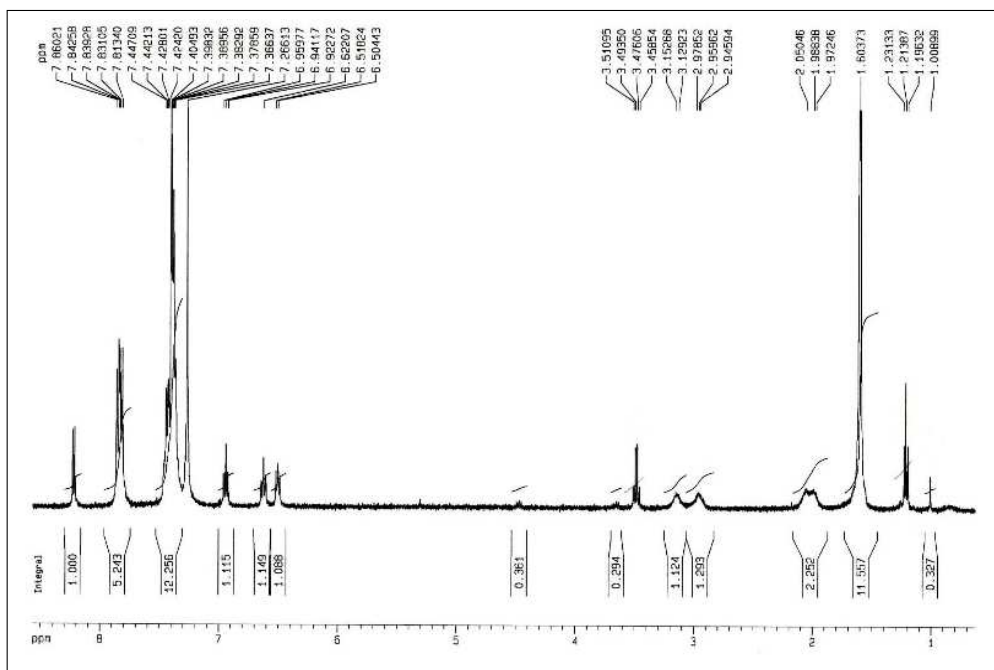


Figura 5.39: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-oxa})\}_2]$

5.13. [Pd(bza)(oxa)(PPh₃)]Figura 5.40: Espectro de IR de [Pd(bza)(oxa)(PPh₃)] en nujolFigura 5.41: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(oxa)(PPh₃)] en CDCl₃

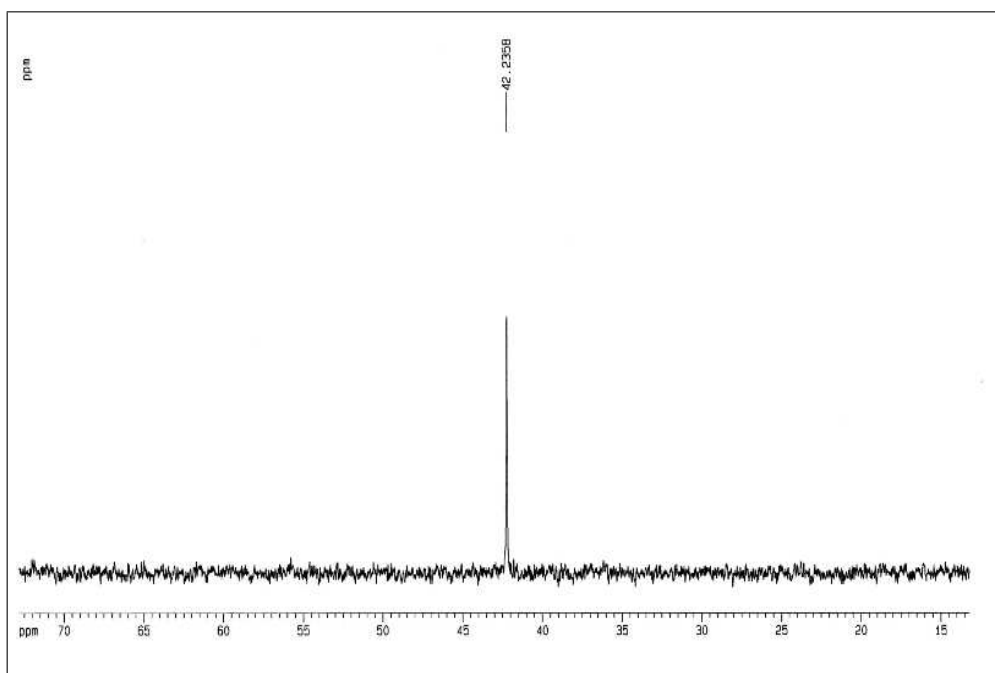
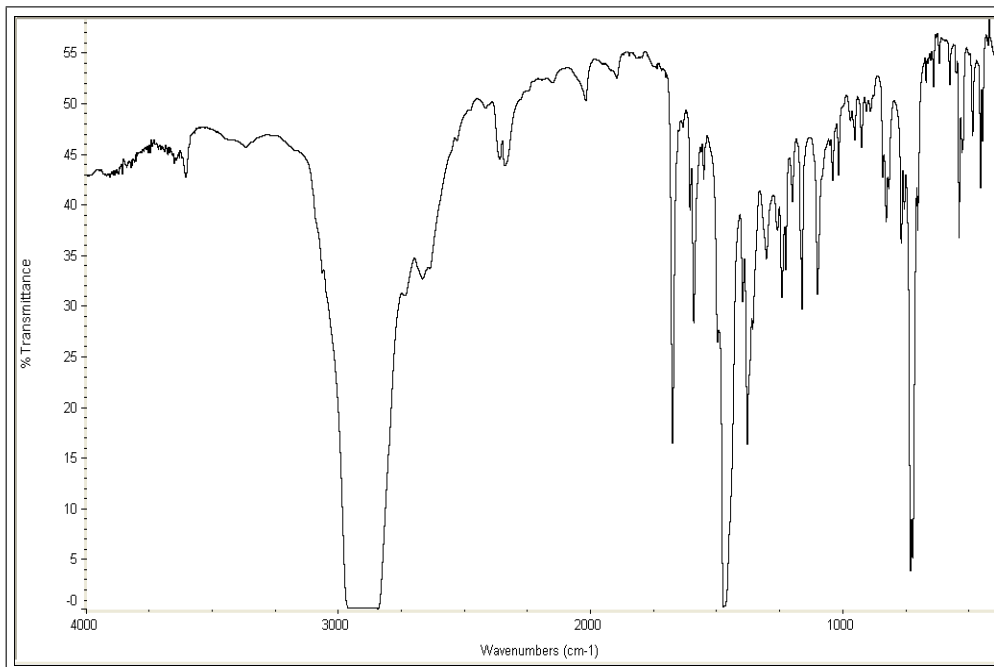
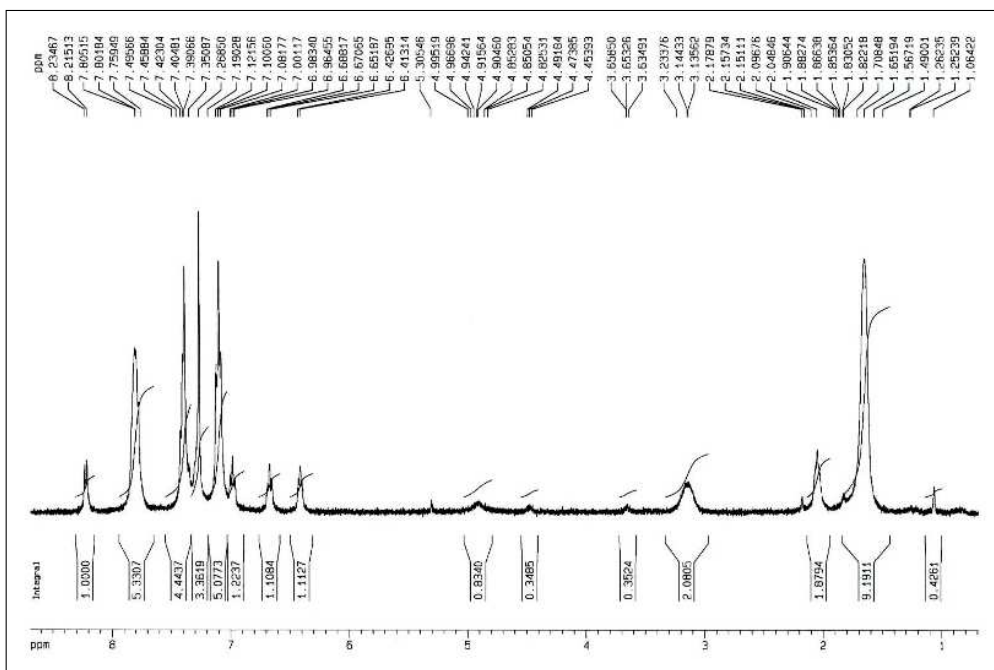


Figura 5.42: Espectro de RMN- ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3

5.14. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ Figura 5.43: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujolFigura 5.44: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

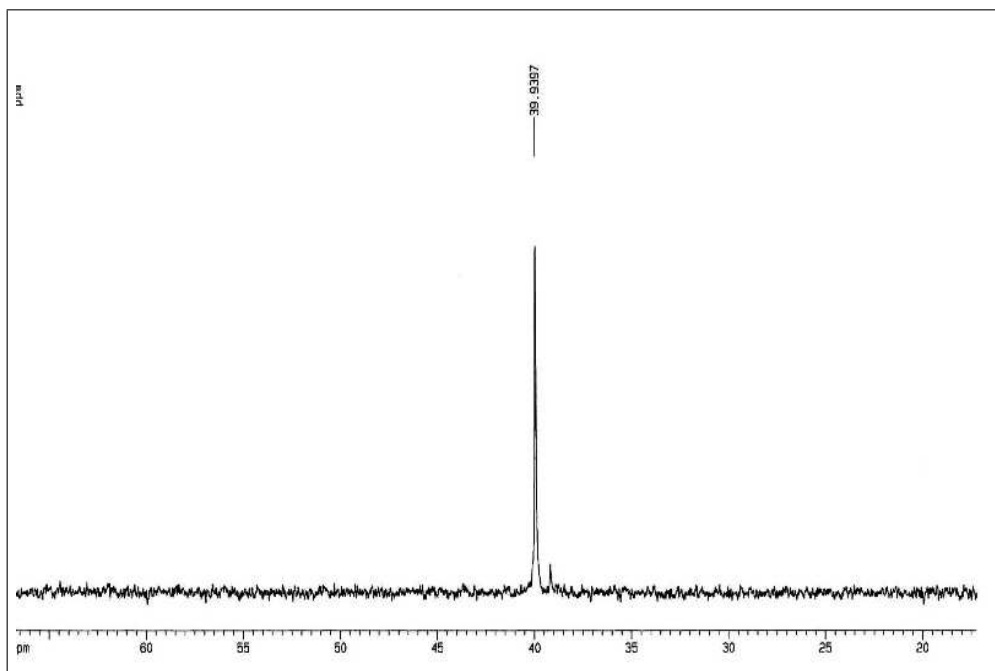


Figura 5.45: Espectro de RMN- ^{31}P de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

5.15. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

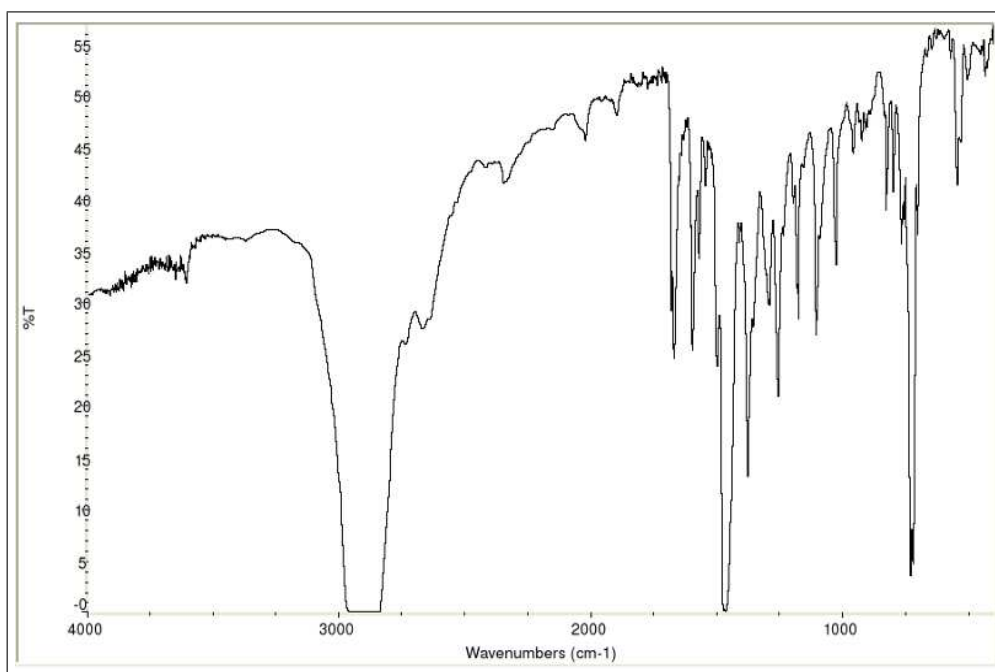


Figura 5.46: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujol

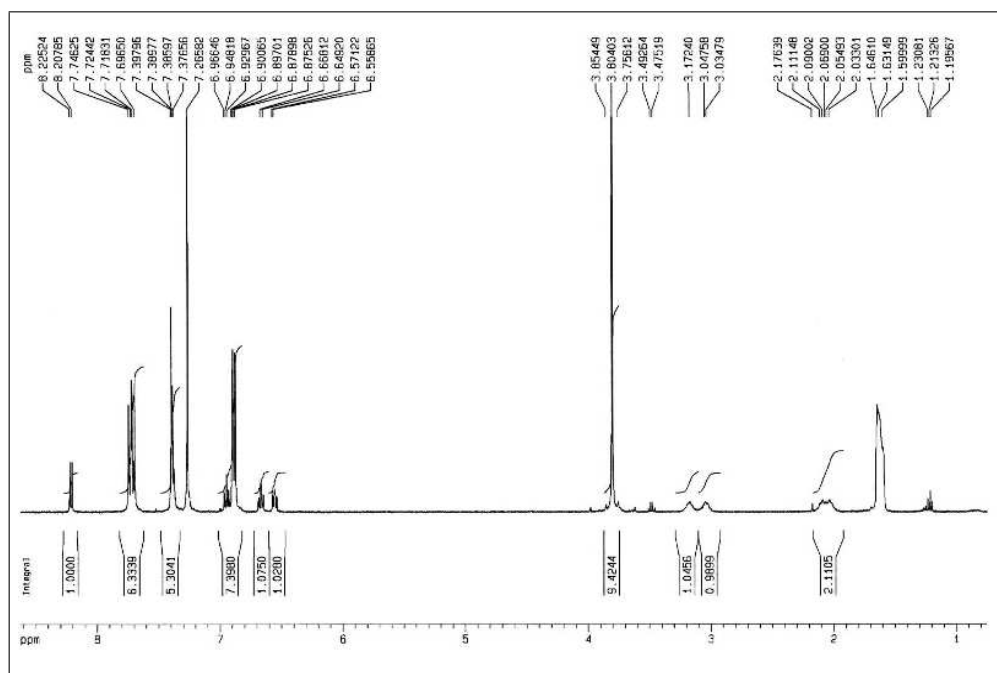


Figura 5.47: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(oxa)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

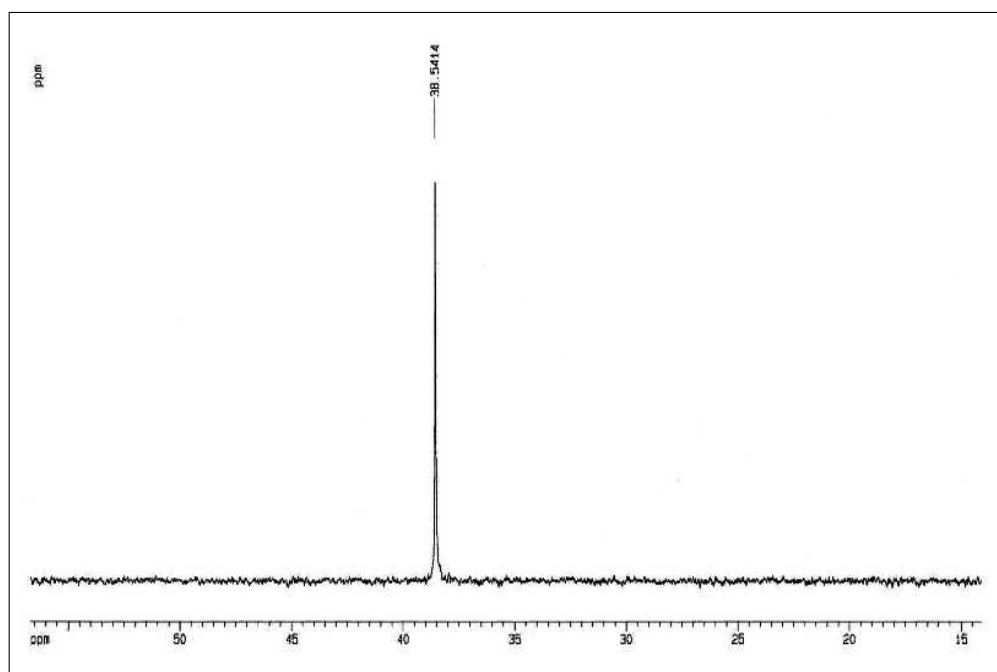
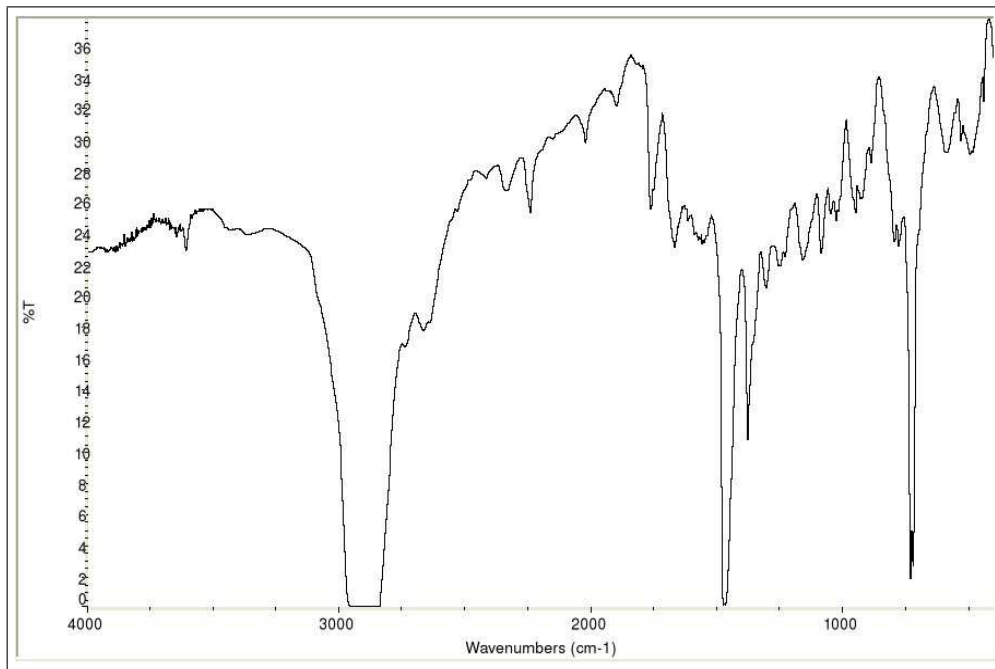
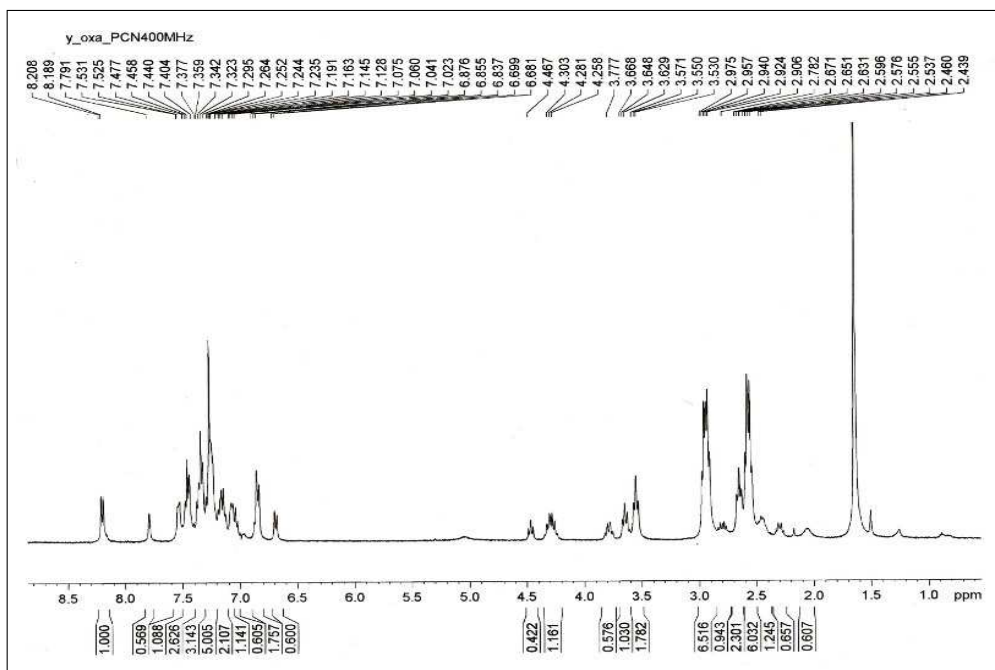


Figura 5.48: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(oxa)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.16. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ Figura 5.49: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ en nujolFigura 5.50: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{oxa})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

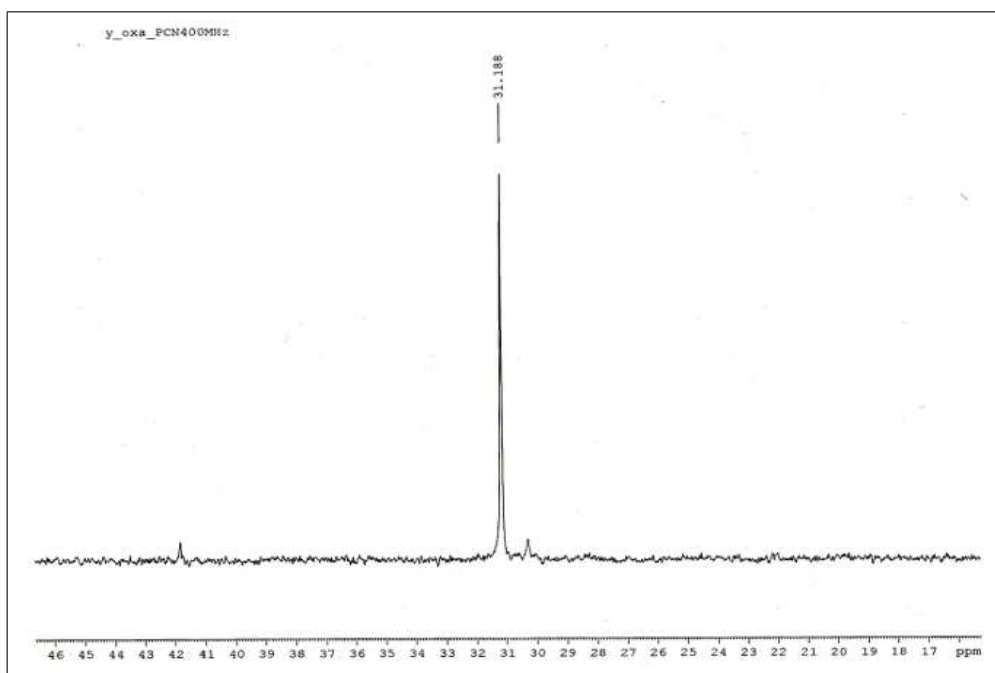
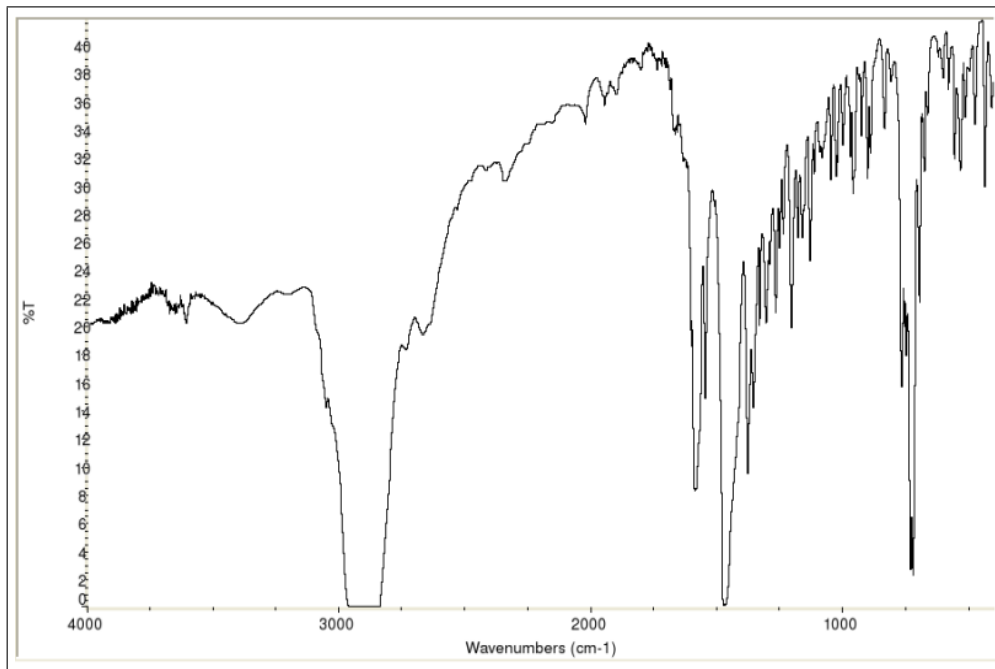
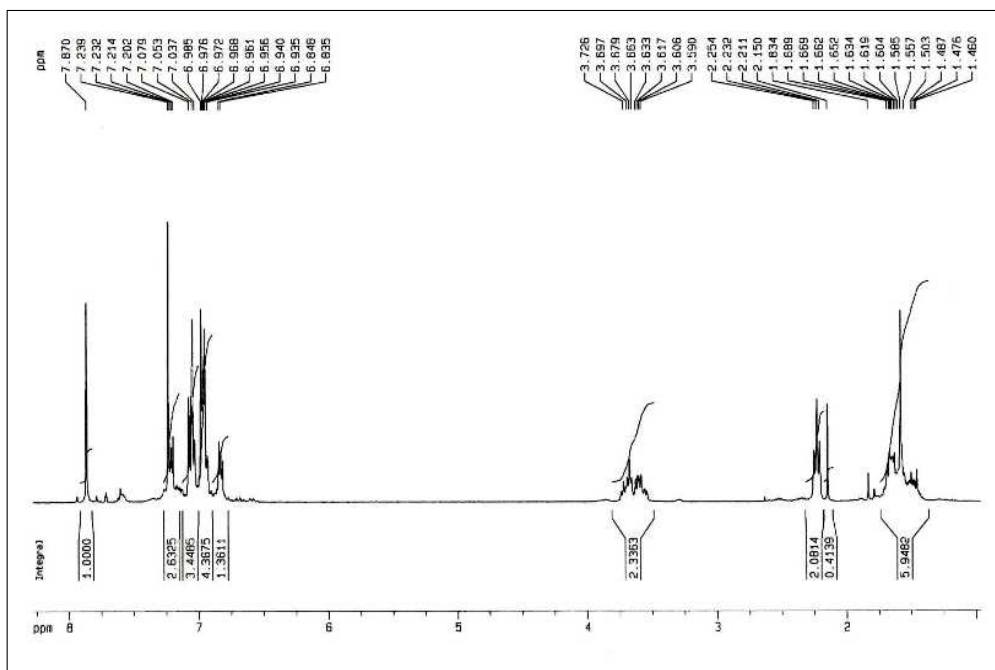


Figura 5.51: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(oxa)(P(CN-C₂H₄)₃)] en CDCl₃

5.17. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ Figura 5.52: Espectro de IR de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ en nujolFigura 5.53: Espectro de RMN- ^1H de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})\}_2]$ en CDCl_3

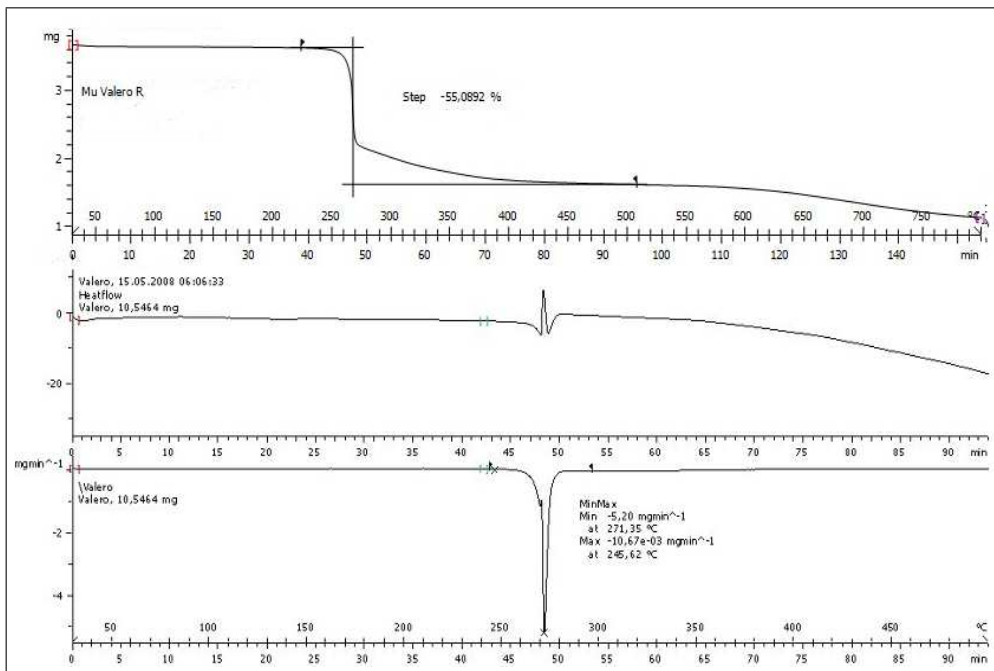


Figura 5.54: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})]_2$

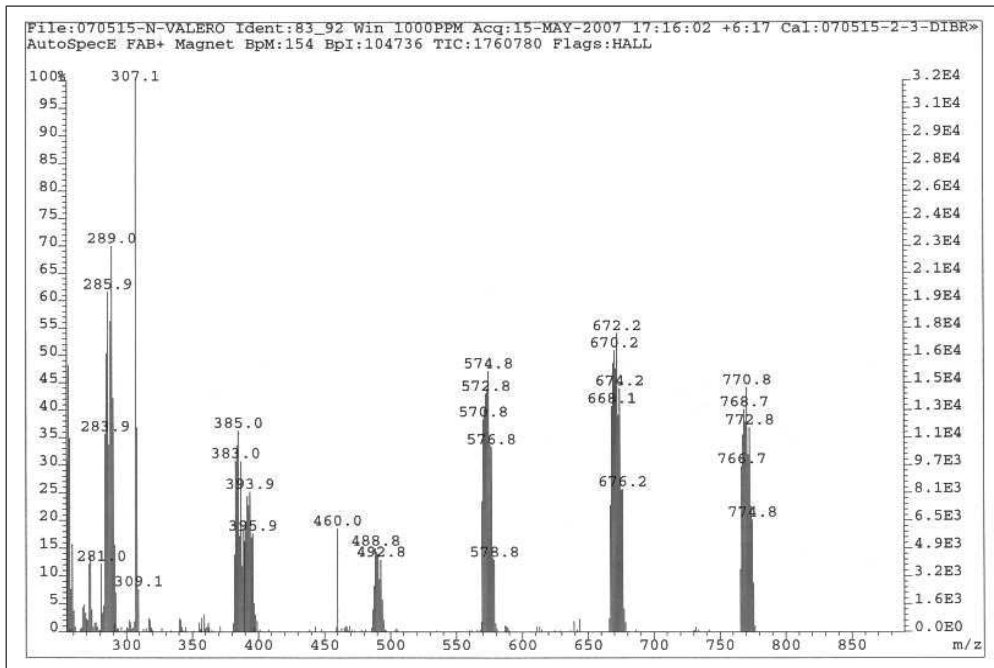
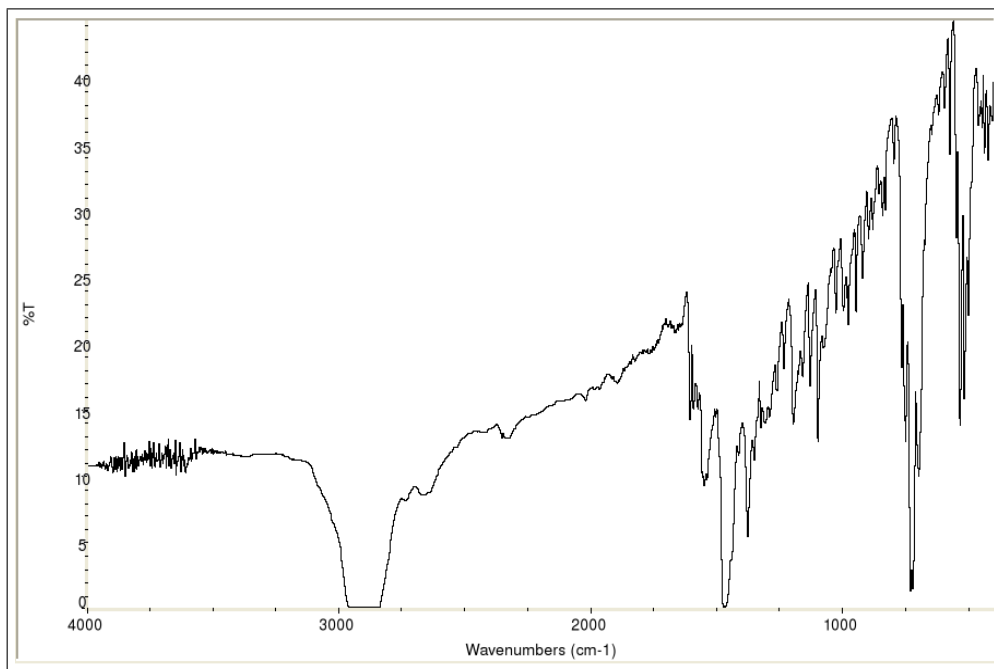
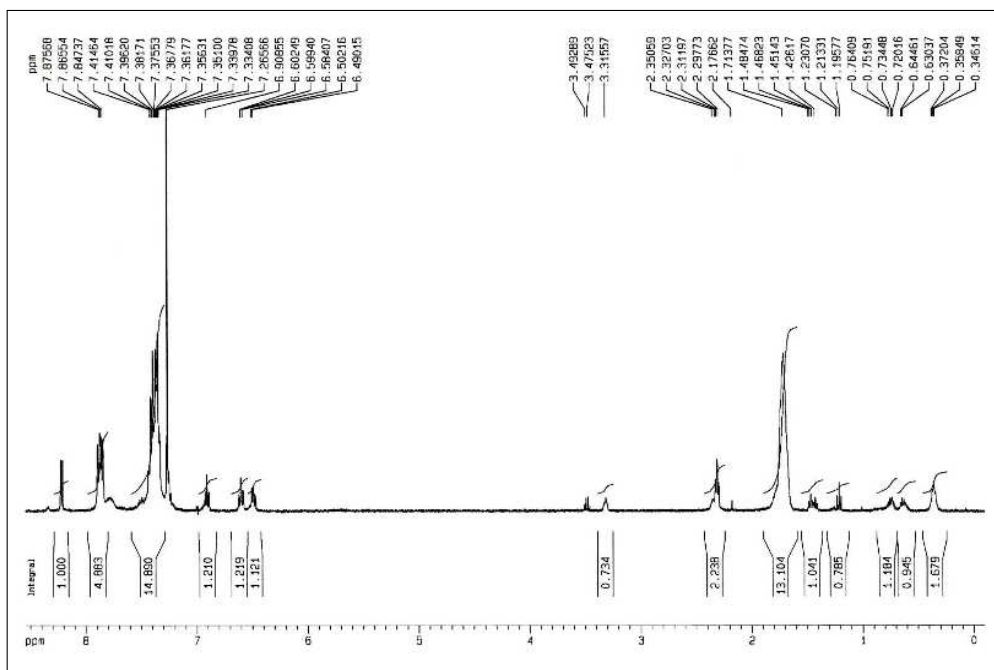


Figura 5.55: Espectro de FAB+ de $[\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-val})]_2$ en NBA

5.18. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$ Figura 5.56: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$ en nujolFigura 5.57: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{PPh}_3)]$ en CDCl_3

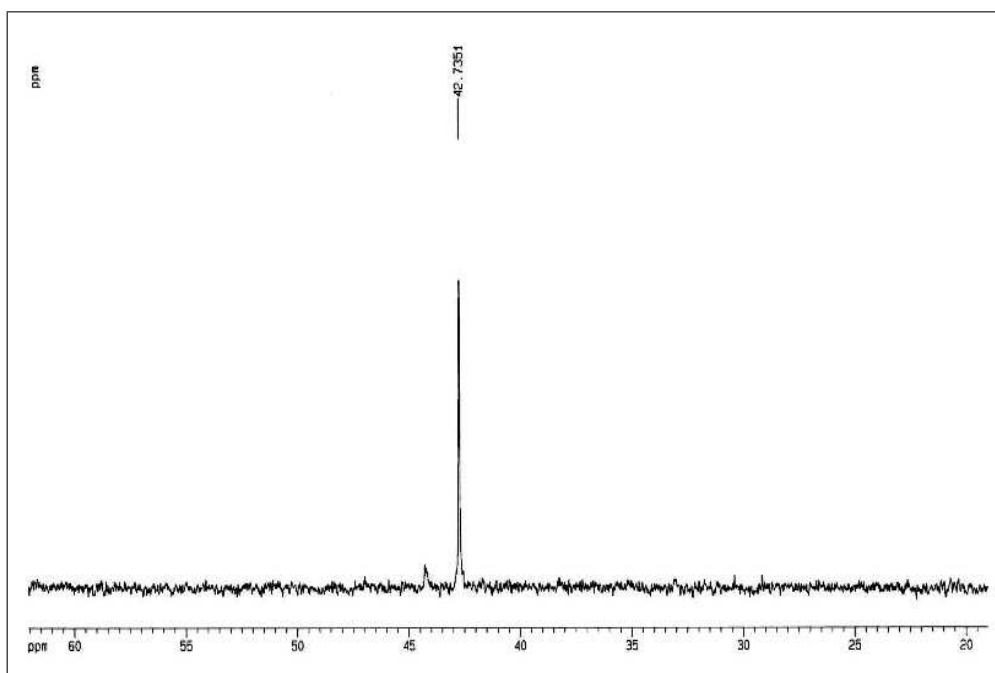


Figura 5.58: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(val)(PPh₃)] en CDCl₃

5.19. [Pd(bza)(val)(P(4-F-C₆H₄)₃)]

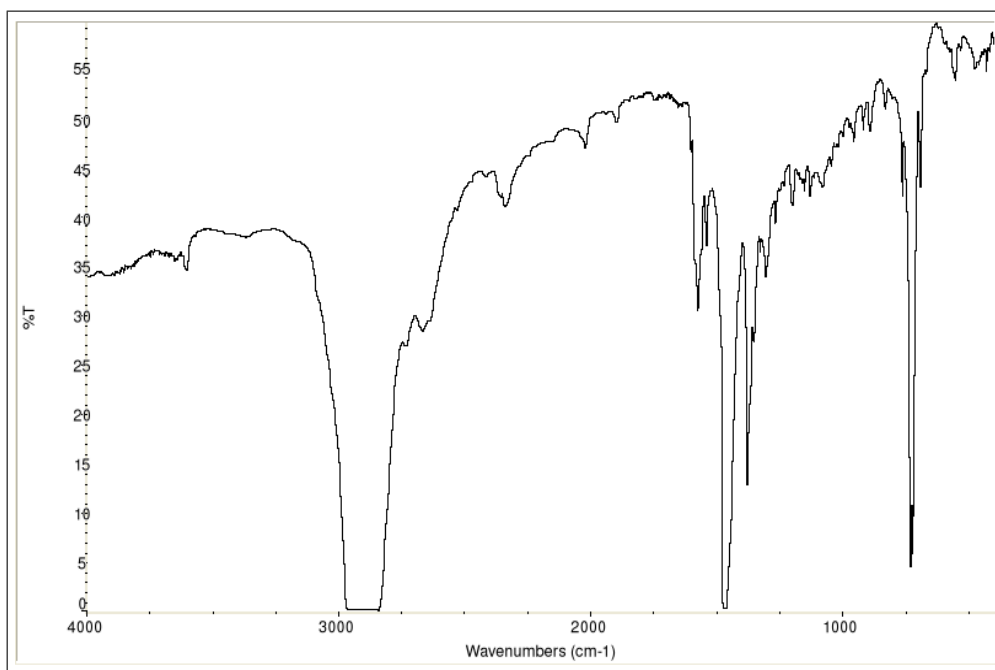


Figura 5.59: Espectro de IR de [Pd(bza)(val)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en nujol

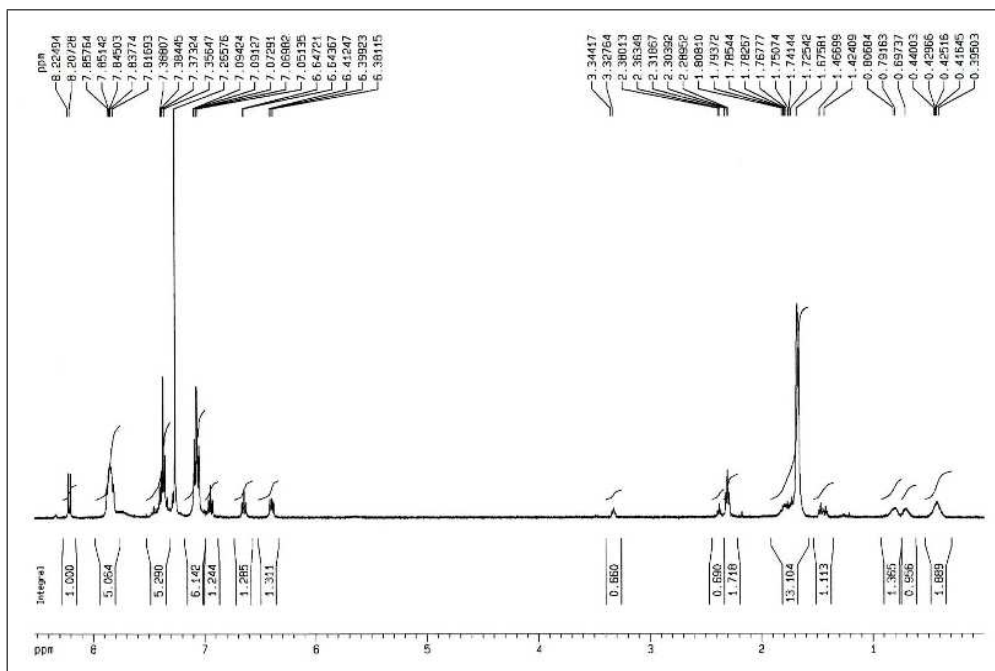


Figura 5.60: Espectro de RMN-¹H de [Pd(bza)(val)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

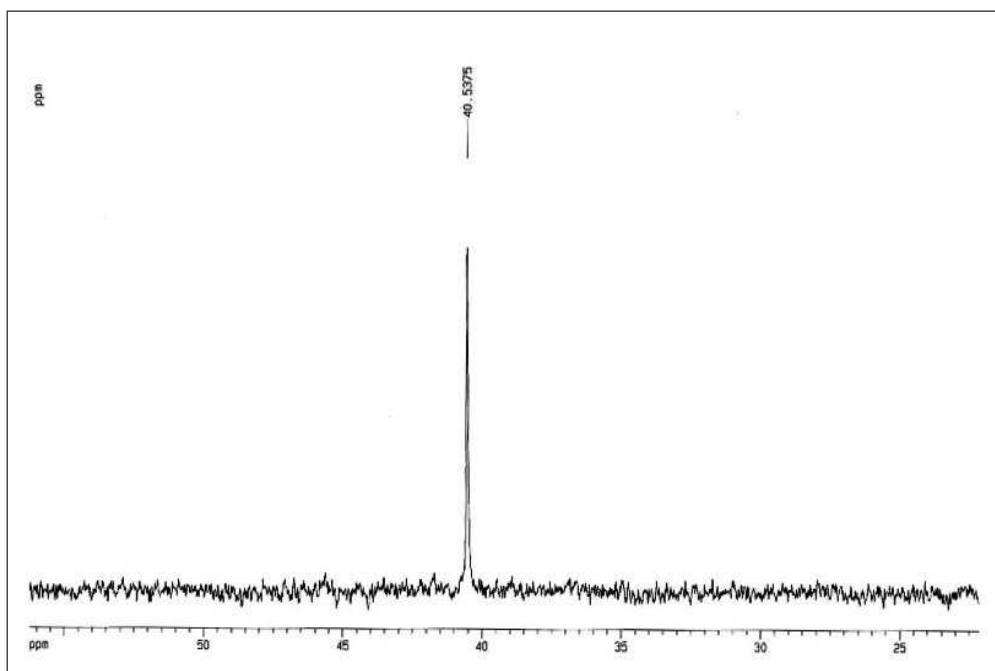
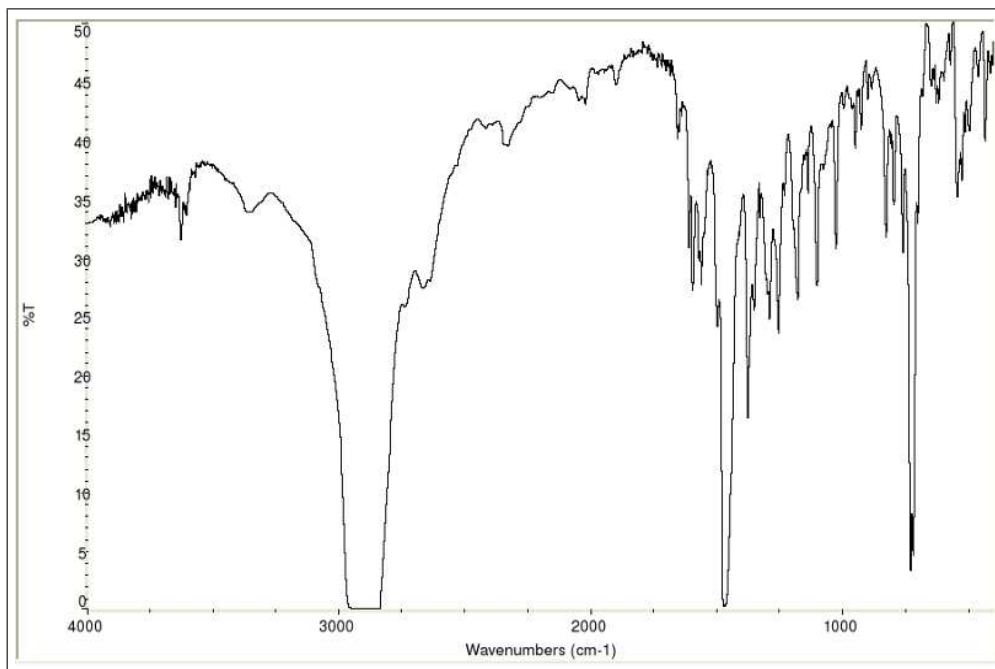
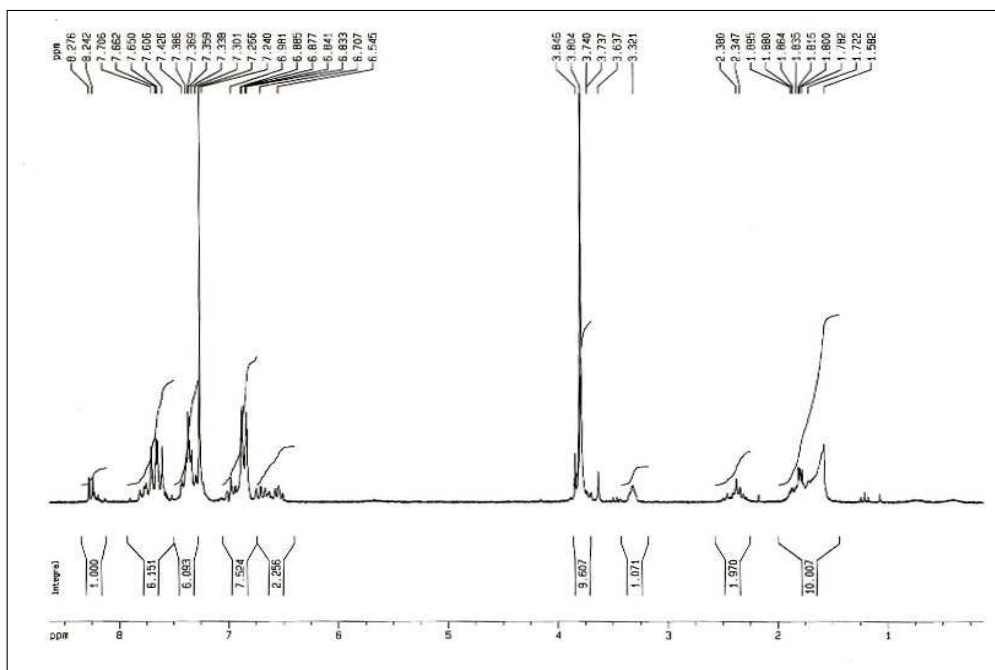


Figura 5.61: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(val)(P(4-F-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.20. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ Figura 5.62: Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en nujolFigura 5.63: Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{val})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ en CDCl_3

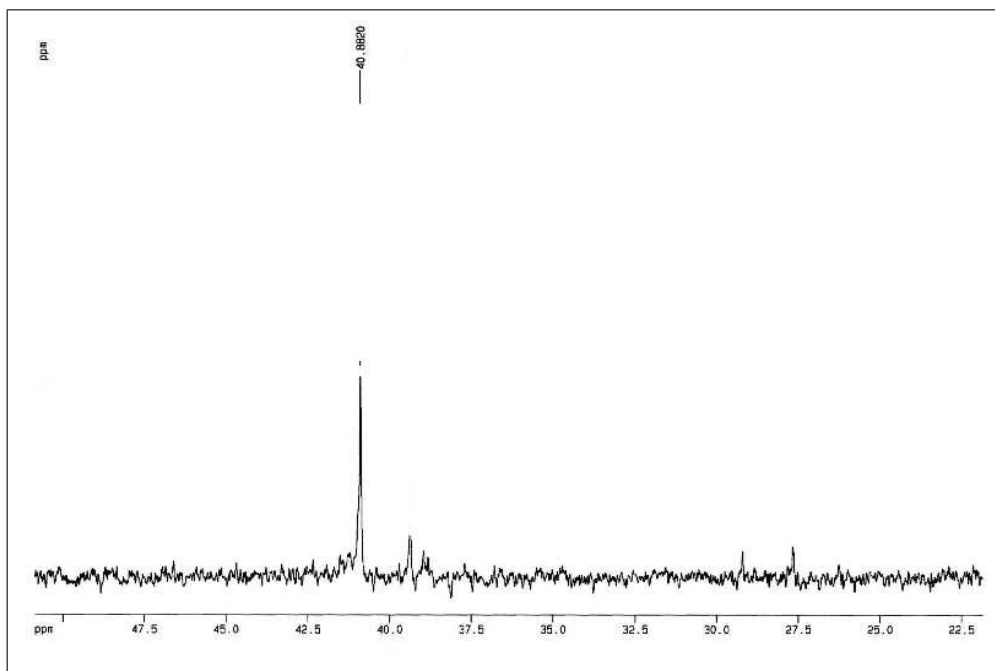
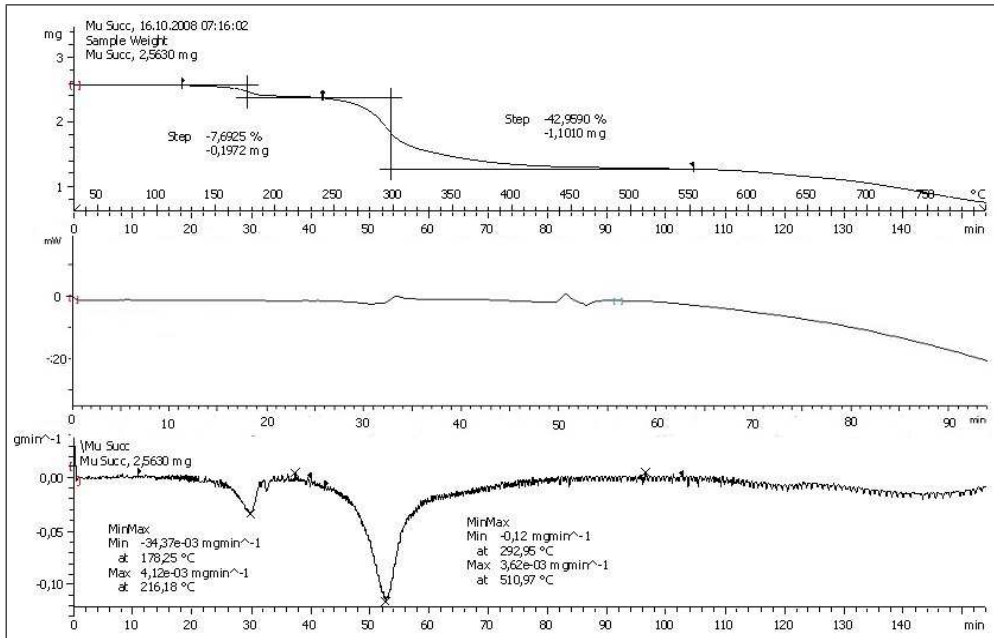
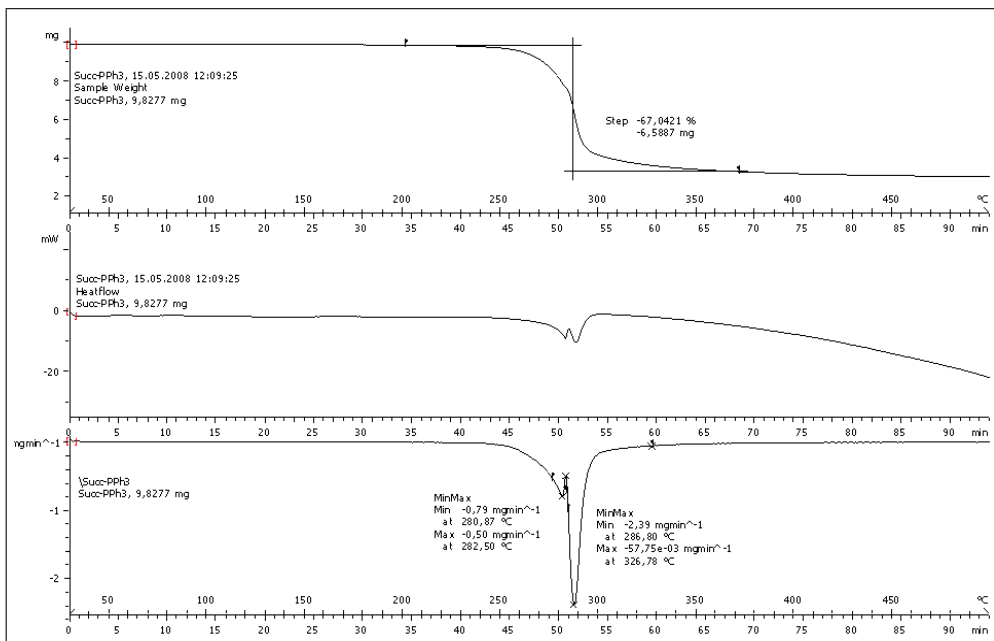
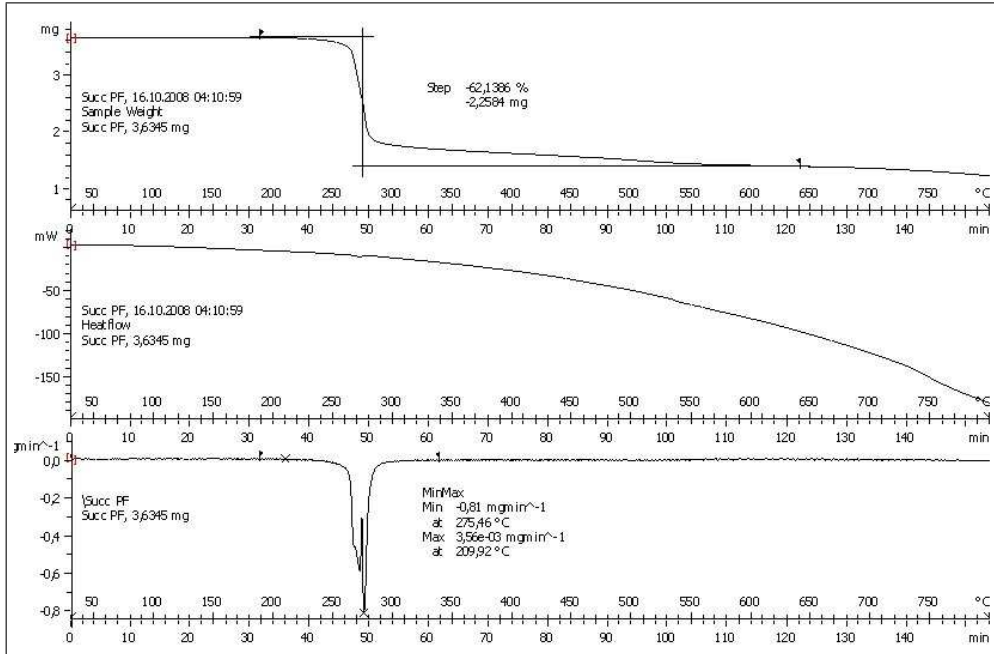
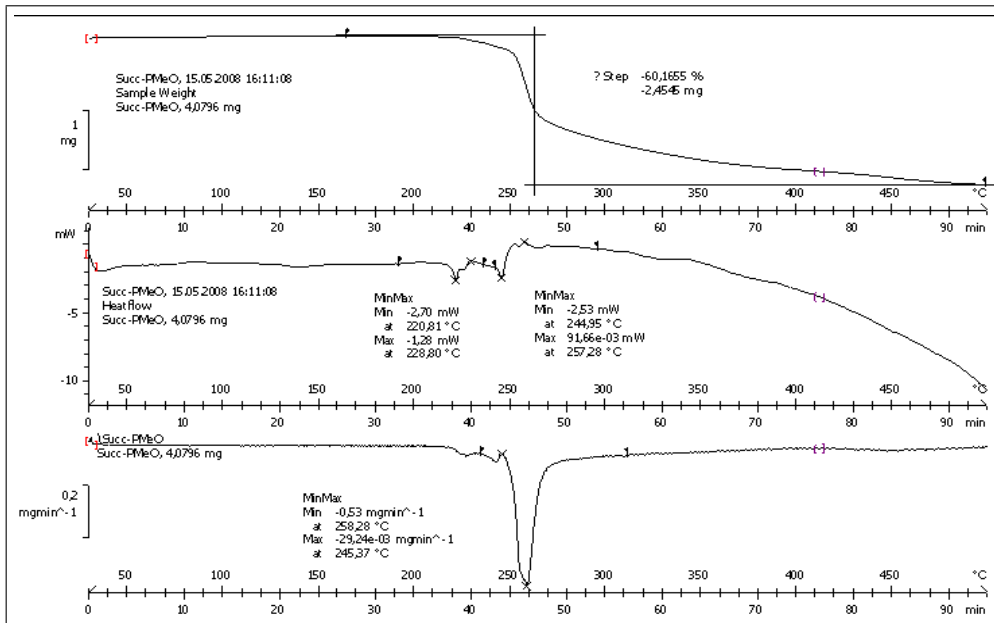


Figura 5.64: Espectro de RMN-³¹P de [Pd(bza)(val)(P(4-MeO-C₆H₄)₃)] en CDCl₃

5.21. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-suc})\}_2]$ Figura 5.65: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-suc})\}_2]$ 5.22. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PPh}_3)]$ Figura 5.66: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{PPh}_3)]$

5.23. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ Figura 5.67: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ 5.24. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$ Figura 5.68: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]$

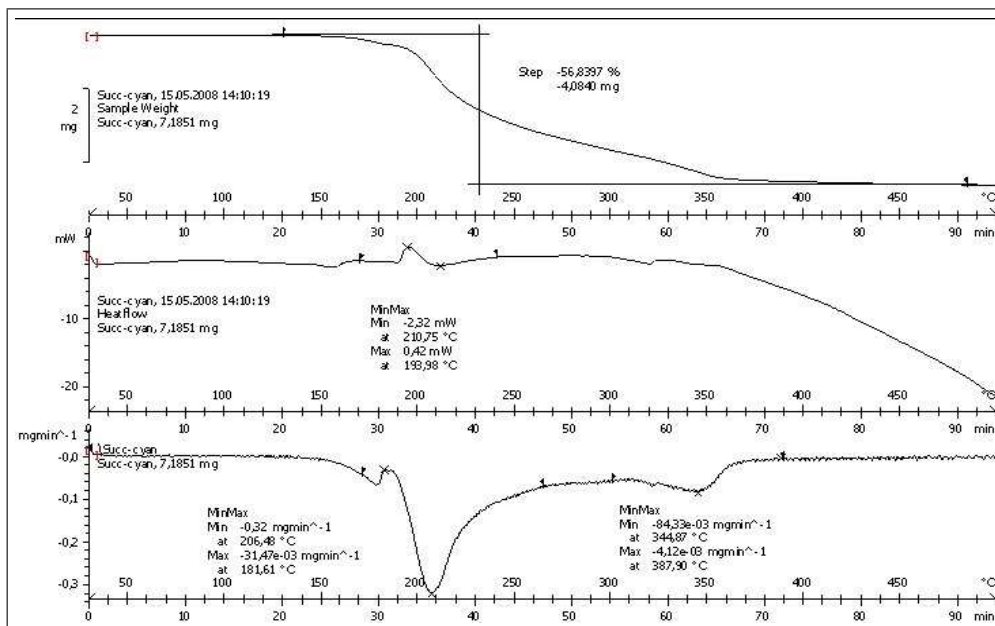
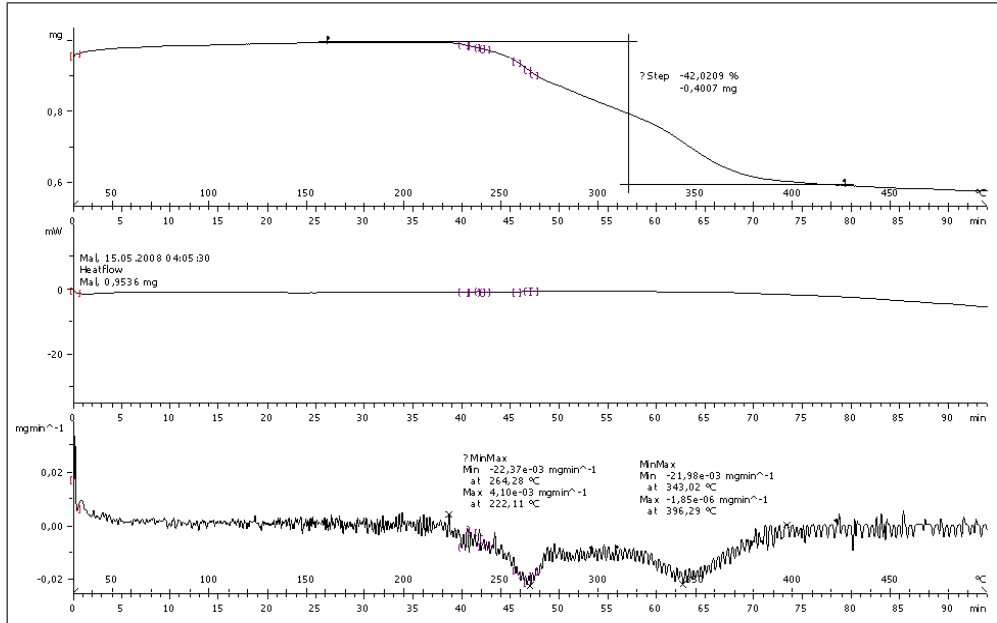
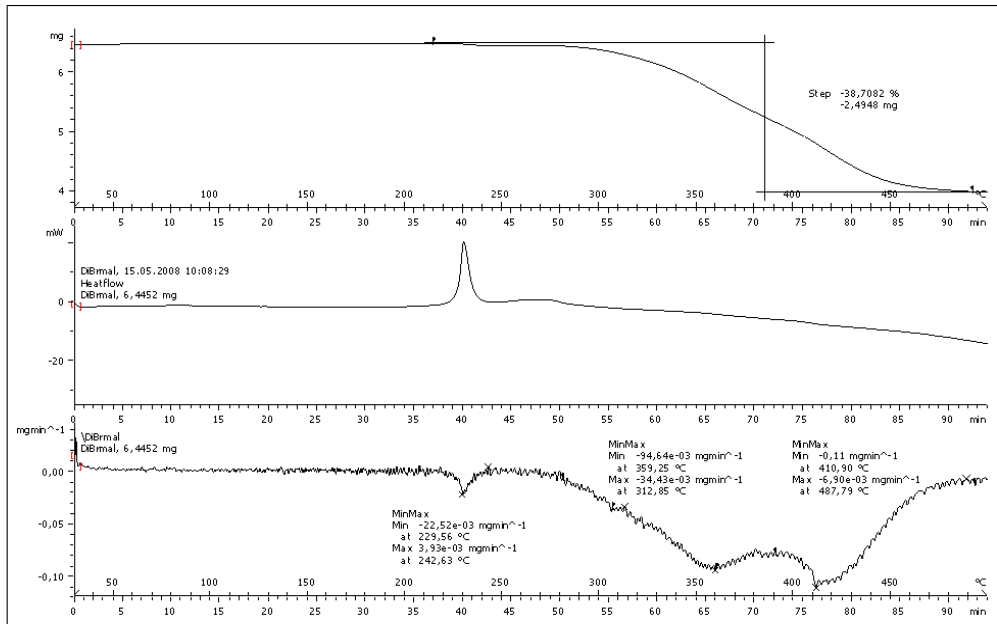
5.25. $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$ 

Figura 5.69: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{suc})(\text{P}(\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4)_3)]$

5.26. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-mal})\}_2]$ Figura 5.70: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-mal})\}_2]$ 5.27. $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-diBr-mal})\}_2]$ Figura 5.71: Espectro de TG, DSC, DTG de $[\{\text{Pd}(\text{bza})(\mu\text{-diBr-mal})\}_2]$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tsuji J.; NetLibrary I. *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*. Wiley & Sons, 1995.
- [2] Cope A.C.; Siekman R.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 87:3272, 1965.
- [3] Dupont J.; Consorte C. S.; Spencer J. *Chem. Rev.*, 105:2527–2572, 2005.
- [4] Bruce M.I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16:73, 1977.
- [5] Constalbe E.C. *Polyhedron*, 3:1037, 1984.
- [6] Dehand J.; Pfeffer M. *Coord. Chem. Rev.*, 18:327, 1976.
- [7] Newkone G.R.; Puckett W.E.; Gupta V.K.; Kiefer G.E. *Chem Rev*, 86:451, 1986.
- [8] Omae I. *Coord. Chem. Rev.*, 28:97, 1979.
- [9] Omae I. *Coord. Chem. Rev.*, 79:287, 1979.
- [10] Omae I. *Coord. Chem. Rev.*, 32:325, 1980.
- [11] Omae I. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 40:174, 1982.
- [12] Omae I. *Coord. Chem. Rev.*, 42:245, 1982.
- [13] Parshall G.W. *Acc Chem Res*, 3:139, 1970.
- [14] Pfeffer M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 109:567, 1990.
- [15] Pfeffer M. *Pure Appl. Chem*, 64:335, 1992.
- [16] Rothwell I.P. *Polyhedron*, 4:177, 1985.
- [17] Ryabov A.D. *Synthesis.*, 233, 1985.
- [18] Spencer J.; Pfeffer M. *Adv. Met. Org. Chem*, 6:103, 1998.
- [19] Beletskaya I.P.; Cheprakov A. V. *J. Organomet. Chem*, 689:4055, 2004.
- [20] Bedford R.B.; Cazin C.S.J.; Coles S.J.; Gelbrich T.; Hursthouse M. B.; M V.J. *Scordia, Dalton Trans*, page 3350, 2003.
- [21] Bedford R.B.; Cazin C.S.J.; Holder D. *Coord. Chem. Rev.*, 248:2283, 2004.
- [22] Bellina F.; Carpita A.; Rossi B. *Synthesis*, 15:2419, 2004.
- [23] Dupont J.; Pfeffer M.; Spencer J.Eur. *J. Inorg. Chem.*, 1917, 2001.
- [24] Herrmann W.A.; Bohm. V.P.W.; Reisinger C.P. *J. Organomet. Chem.*, 576:23, 1999.

- [25] Albrecht M.; van Koten G. *Angew. Chem, Int. Ed.*, 40:3750, 2001.
- [26] Singleton J.T. *Tetrahedron*, 59:1837, 2003.
- [27] Steenwinkel P.; Gossage R.A.; van Koten G. *Chem. Eur. J.*, 4:759, 1998.
- [28] van der Boom M.E.; Milstein D. *Chem. Rev.*, 59:1837, 2003.
- [29] Ohff M.; Ohff A.; Milstein D. *Chem. Commun*, page 357, 1999.
- [30] Weissman H.; Milstein D. *Chem. Commun*, page 1901, 1999.
- [31] Bedford R.B.; Cazin C.S.J. *Chem. Commun*, page 1540, 2001.
- [32] Hollis T.K.; Overman L.E. *J Organomet. Chem*, 576:290, 1999.
- [33] Rodriguez G.; Albrecht M.; Schoenmaker J.; Ford A.; Lutz M.; Spek A.L.; van Koten G. *J Am. Chem. Soc*, 124:5127, 2002.
- [34] Crociani T.; Boschi R.; Pietropaolo; Belluco J. 531, 1975.
- [35] Hartell G.E.; Lawrence R.V.; Smas M.J. *Chem Comm*, page 912, 1970.
- [36] Gutierrez M.A.; Newkome G.R.; Selbin J. *Organomet. Chem*, 202:341, 1980.
- [37] Craig C.A.; Watts R.J. *Inorg. Chem*, 28:309, 1989.
- [38] Mdleleni M.M.; Bridgewater J.S.; Watts R.J.; Ford P.C. *Inorg. Chem*, 34:2334, 1995.
- [39] Aiello I.; A. Crispín; M. Ghedini; M. La Deda; F. Barigelletti. *Inorg. Chim. Acta*, 308:126, 2000.
- [40] Constable E.C.; Cargill Thompson A.M.W.; Leese T.A.; Reese D.G.F.; Tocher D.A. *Inorg. Chim. Acta*, 182:93, 1991.
- [41] Nijhoff M. *Platinun and Other Metals Coordination Compounds in Cancer Chemiotherapy; Clinical Applications of Platinum Complexes*. 1988.
- [42] Lewis L.N. *J. Am. Chem. Soc*, 108:743, 1986.
- [43] Saha C.R. *J. Mol. Catal*, 49:271, 1989.
- [44] Beller M.; Fischer H.; Herrmann W. A.; Ofefe K.; Brossmer C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34:1848, 1995.
- [45] Gruber A.S.; Pozebon D.; Monteiro A.L.; Dupont J. *Tetrahedron Lett*, 42:7345, 2001.
- [46] de Vries A.H.M.; Mulders J.M.C.A.; Mommers J.H.M.; Henderickx H.J.W.; de Vries J.G. *Org. Lett*, 5:3285, 2003.
- [47] Beletskaya I.P.; Kashin A.N.; Karlstedt N.B.; Mitin A.V.; Kazankov G.M. *J. Organomet. Chem*, 622:89, 2001.
- [48] Fu G.C. *Angew. Chem., Int. Ed*, 41:4176, 2002.
- [49] Alonso D.A.; Najera C.; Pacheco M.C. *J. Org. Chem*, 67:5588, 2002.
- [50] Gibson S.; Foster D.F.; Eastham G.R.; Tooze R.P.; Cole-Hamilton D.J. *Chem. Commun*, page 779, 2001.
- [51] Mino T.; Shirae Y.; Sakamoto M.; Fujita T. *Synlett*, 882, 2003.

- [52] Navarro O.; Kelly R.A.; Nolan S.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:16194, 2003.
- [53] Zim D.; Gruber A.S.; Ebeling G.; Dupont J.; Monteiro A.L. *Org. Lett.*, 2:2881, 2000.
- [54] Altenhoff G.; Goddard R.; Lehmann C.W.; Glorius F. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:15195, 2004.
- [55] Hallman K.; Moberg C. *Adv. Synth. Catal.*, 343:260, 2001.
- [56] Serrano J.L.; García Luis; Pérez José; Pérez Eduardo; Vives Jorge; Sánchez Gregorio; López Gregorio; Molins Elies; Guy Orpen A. *Polyhedron*, 21:1589, 2002.
- [57] Baena M.J.; Espinet P.; Ros M.B.; Serrano J.L. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 30:711, 1991.
- [58] Hegmann T.; Kain J.; Diele S.; Schubert B.; Bögel H.; Tschierske C.J. *Mater. Chem.*, 13:991, 2003.
- [59] Hegmann T.; Kain J.; Diele S.; Pelzt G.; Tschierske C. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40:887, 2001.
- [60] Espinet P.; Etxebarria J.; Marcos M.; Pérez J.; Rémon A.; Serrano J.L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28:1065, 1989.
- [61] Baena M.J.; Buey J.; Espinet P.; Kitzlerow H.S.; Heppke G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32:1201, 1993.
- [62] Baena M.J.; Buey J.; Espinet P.; García-Pietro C.E. *J. Organomet. Chem.*, 690:998, 2005.
- [63] Baena M.J.; Espinet P.; Ros M.B.; Serrano J.L.; Ezcurra A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32:1203, 1993.
- [64] Baena M. J.; Barberá J.; Espinet P.; Ezcurra A.; Ros M. B.; Serrano J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:1899, 1994.
- [65] Buey J.; Díez G.A.; Espinet P.; García-Granda S.; Pérez-Carreno E. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 1235, 1998.
- [66] Díez L.; Espinet P.; Miguel J.A. *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, page 1189, 2001.
- [67] Díez L.; Espinet P.; Miguel J.A.; Rodríguez-Medina M.P. *J. Organomet. Chem.*, 690:261, 2005.
- [68] Chen C.H.; Shi J.J. *Coord. Chem. Rev.*, 171:161, 1998.
- [69] Richtner M.M. Richtner2004. *Chem Rev*, 104:3003, 2004.
- [70] Lammansky S.; Diurovick P.; Murphy D.; Abdel-Razzaq F.; Kwang R.; Tsyba I.; Bortz M.; Mui B.; Bau R.; Thompson M. E. *Inorg. Chem.*, 40:1704, 2001.
- [71] Li J.; Djurovich P.I.; Alleyne B.D.; Tsyba I.; Ho N. N.; Bau R.; Thompson M.E. *Polyhedron*, 23:419, 2004.
- [72] Lu Wei.; Mi B.X.; Chan M.C.W.; Hui Z.; Che C.M.; Zhu N.; Lee S.T. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:4958, 2004.
- [73] Kwon T.H.; Cho H.S.; Kim M.K.; Kim J.W.; Kim J.J.; Lee K.H.; Park S.J.; Shin I.K.; Kim H.; Shin D.M.; Chung Y.K.; Hong J.I. *Organometallics*, 24:1578, 2005.
- [74] Liu Q.D.; Jia W.L.; Wang S. *Inorg. Chem.*, 44:1332, 2005.
- [75] Wakatsuki Y.; Yamazaki H.; Grutsh P.A.; Santhanam M.; Kutal C. *J Am. Chem. Soc.*, 107:8153, 1985.

- [76] Aiello I.; Guedini M.; La Deda M. *J. Luminescence*, 96:249, 2002.
- [77] Ghedini M.; Pucci D.; Calogeno G.; Barigelletti F. *Chem. Phys. Lett*, 267:341, 1997.
- [78] Maestri M.; Sandrini D.; Balzani V.; von Zelewsky A.; Deuschel-Cornioley C.; Jolliet P. *Helv. Chim. Acta*, 71:1053, 1988.
- [79] Maestri M.; Sandrini D.; Balzani V.; von Zelewsky A.; Jolliet P. *Helv. Chim. Acta*, 71:134, 1988.
- [80] Schwartz R.; Gliemann G.; Jolliet P.; von Zelewsky A. *Inorg. Chem*, 28:742, 1989.
- [81] Beck W.; Götzfried F.; Schier E. *J. Organomet. Chem*, 150:247, 1978.
- [82] Carturan G.; Belluco V.; Graziani M. *J. Organomet. Chem*, 112:243, 1976.
- [83] Ikariya T.; Takizawa S.; Shirado M.; Yoshikawa S. *J. Organomet. Chem*, 171:C47, 1979.
- [84] Kohara T.; Yamamoto T.; Yamamoto A. *J. Organomet. Chem*, 154:C37, 1978.
- [85] Roundhill D.M. *Inorg. Chem*, 9:254, 1970.
- [86] Cumming H.J.; Hall D. *Acta. Crystallogr*, Sect. B, 84:1281, 1976.
- [87] Tsukiyara T.; Katsube Y.; Fujomori K.; Kawashima K.; Kannan Y.; Bull. *Chem. Soc. Jpn*, 47:1582, 1974.
- [88] Adams H.; Bailey N.; Briggs T.N.; McCleverty J.A.; Colquhoun H.M.; Williams D. J. *J. Chem. Soc*, Dalton Trans:813, 1986.
- [89] Graham W.A.G. *Inorg. Chem*, 7:315, 1968.
- [90] Aylett B. J.; Colquhoun H. M. *J. Chem. Res*, 148:1677, 1977.
- [91] Churchill M. R.; Mason R. *Nature (London)*, 204:777, 1964.
- [92] Gainsford G. J.; Mason R. *J. Organomet. Chem*, 80:395, 1974.
- [93] Zocchi M.; Tieghi G.; Albinati A. *J. Chem. Soc*, Dalton Trans:883, 1973.
- [94] Dohta Y.; Kodaka M.; Okada T.; Okamoto K.I.; Okuno H. *Inorg. Chim. Acta*, 52:5, 1996.
- [95] Matsunami J.; Urata H.; Matsumoto K. *Inorg. Chem*, 34:202, 1995.
- [96] Rosenberg B.; VanCamp L.; Trosco J. E.; Mansour V. H. *Nature*, 222:385, 1969.
- [97] Sherman S.E.; Lippard S.J. *Chem. Rev*, 87:1153, 1987.
- [98] Behforouz M.; Kerwood J. E. *J. Org. Chem*, 34:51, 1969.
- [99] Buchel K.H.; Conte A. *Chem. Ber*, 100:1248, 1967.
- [100] Harpp D.N.; Ash D.K.; Back T.G.; Gleason J.G.; Orwing B.A.; Van horn W.F.; Snyder J.P. *Tetrahedron Lett*, page 3551, 1970.
- [101] McCall J.M.; Shaver A. *J. Organomet. Chem*, 193:C37, 1980.
- [102] Shaver A.; Hartgerink J.; Lai R. D.; Bird P. *Ansari, Organometallics*, 2:938, 1983.
- [103] Harpp D.N.; Steliou K.; Chan T.H. *J. Am. Chem. Soc*, 100:1222, 1980.
- [104] Shaver A.; Boily H.; Lebouis A.M. *Inorg. Chem*, 35:6356, 1996.

- [105] Grancher P. *Hydrocarbon Process*, 57:155, 1978.
- [106] Grancher P. *Hydrocarbon Process*, 57:257, 1978.
- [107] Tower W.; *Can. J. Chem. Eng.*, 63:618, 1985.
- [108] Shaver A.; Plouffe P.Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:7780, 1991.
- [109] Cenini S.; Porta F.; Pizzotti M. *J. Organomet. Chem.*, 296:291, 1985.
- [110] Porta F.; Ragaini F.; Cenini S.; Sciaovelli O.; Camporeale M. *Inorg. Chim. Acta*, 173:229, 1990.
- [111] Serrano J.L.; Zheng Y.; Dilworth J.R.; Sánchez G. *Inorg. Chem. Commun.*, 2, 1999.
- [112] Slone C.S.; Weinberger D.A.; Mirkin C.A. *Inorg. Chem.*, 48:223, 1999.
- [113] Braunstein P.; Naud F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40:680, 2001.
- [114] Espinet P.; Soulantica K. *Coord. Chem. Rev.*, 499:193–195, 1999.
- [115] Newkome G.R. *Chem. Rev.*, 93:2067, 1993.
- [116] Habtemariam A.; Watchman B.; Potter B.S.; Palmer R.; Parsons S.; Parkin A.; Sadler P.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*:1306, 2001.
- [117] Doherty S.; Knight J.G.; Scalan T.H.; Elsegood M.R.J.; Clegg W. *J. Organomet. Chem.*, 650:231 y referencias que se citan, 2002.
- [118] Schlosser M. *Organometallics in Synthesis-A Manual*. John Wiley & Sons Ltd, 1994.
- [119] Trost B.M. *Acc. Chem. Res.*, 23:34 y referencias que se citan, 1990.
- [120] Stille. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25:508, 1986.
- [121] Rossi R.; Carpita A.; Bellina F. *Org. Prep. Proc. Int.*, 27:127, 1995.
- [122] Sonogashira K.; Tohda Y.; Hagihara N. *Tetrahedron Lett.*, page 4467, 1975.
- [123] Meijere A.; Meyer F.E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33:2379, 1994.
- [124] Miyaura N.; Suzuki A. *Chem. Rev.*, 95:2457, 1995.
- [125] Fairlamb Ian J.S.; Kapdi Anant R.; Lee Adam F.; Sánchez Gregorio; López Gregorio; Serrano José Luis; García Luis; Pérez José; Pérez Eduardo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*:3970, 2004.
- [126] Trost B.M.; Krische M.J.; *Am J. Chem. Soc.*, 121:6131, 1999.
- [127] Miller. *Mass Spectrom Rev.*, 9:319, 1989.
- [128] Cooks R.G.; Pachuta S.J. *Chem Rev.*, 87:647, 1987.
- [129] Pérez J.; García L.; Pérez E.; Serrano J.L.; Martínez J.F.; Sánchez G.; López G.; Espinosa A.; Liu M.; Sanz F. *New J. Chem.*, 27:1490, 2003.
- [130] Sánchez G.; García J.; Messeguer D.; Serrano J.L.; García L.; Pérez J.; López G. *Dalton*, page 4709, 2003.
- [131] Pérez J.; Nolsoe K.; Kessler M.; García L.; Pérez E.; Serrano J.L. *Acta Cryst.*, B61:585–594, 2005.
- [132] Ruiz J.; Cutillas N.; Rodríguez V.; Sanpedro J.; López G.; Chalonne P.A.; Hitchcock P.B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, pages 2939–2946, 1999.
- [133] Sheldrick G.M. *Shelx 97. Programas de Análisis de estructuras cristalinas (Universidad de Göttingen, Alemania)*, 97-2, 1998.