



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Síntesis, caracterización estructural y aplicaciones de nuevos imidato- complejos de paladio(II) con ligandos quelato N^N-dadores

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Enrique Torregrosa Gomis

Director: José Luis Serrano Martínez

Codirector: Luis García González.



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, 23 de julio de 2020

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1. LIGANDOS IMIDATO EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN..... | 2 |
| 1.2. LIGANDOS QUELATO N^N-DADORES Y SUS APLICACIONES EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN..... | 10 |
| 1.2.1 BIPYRIDINA | 10 |
| 1.2.2 BIS(PIRAZOLIL)ALCANOS | 12 |
| 1.2.2 ETILENDIAMINAS | 16 |
| 1.3. OBJETIVO Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO | 17 |
| CAPÍTULO 2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 18 |
| 2.1. BÚSQUEDA EN BASE DE DATOS | 19 |
| 2.1.1. OPCIONES DE USO Y FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA CONQUEST | 20 |
| 2.1.2. CONSTRUIR BÚSQUEDAS CON CONQUEST..... | 24 |
| 2.1.3. VISUALIZAR RESULTADOS | 27 |
| 2.1.4. BÚSQUEDA DE COMPLEJOS DE PALADIO CON LIGANDOS N DADORES | 34 |
| 2.1.5. CONCLUSIONES DE LA BÚSQUEDA EN CONQUEST..... | 40 |
| 2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES..... | 41 |
| 2.2.1. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON SACARINA Y LIGANDOS BIDENTADOS N^N DADORES | 41 |
| 2.2.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON N-BROMOSUCCINIMDA Y LIGANDOS BIDENTADOS N^N- DADORES | 47 |
| CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL..... | 53 |
| 3.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 54 |
| 3.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA | 54 |
| 3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR | 54 |
| 3.1.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS F.A.B..... | 54 |
| 3.1.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL | 54 |
| 3.2. PREPARACIÓN DE SUSTANCIAS DE PARTIDA..... | 55 |
| 3.2.1. PREPARACIÓN DE Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ | 55 |
| 3.2.1.1. Preparación de 1,5-difenil-(E,E)-1,4-pentadien-3-ona (dibenzalacetona)..... | 55 |
| 3.2.1.2. Preparación de Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ | 56 |
| 3.2.2. PREPARACIÓN DEL LIGANDO BIS(3,5-DIMETILPIRAZOL-1-IL)METANO (BPZM*) | 57 |
| 3.3. PREPARACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON LIGANDOS NEUTROS N^N DADORES..... | 58 |
| 3.3.1 PREPARACIÓN DE [Pd(N^N)(sac) ₂]..... | 58 |
| 3.3.1.1. Preparación de [Pd(bipy)(sac) ₂] | 58 |
| 3.3.1.2. Preparación de [Pd(tmeda)(sac) ₂]..... | 64 |

| | |
|--|----|
| 3.3.1.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$ | 69 |
| 3.3.2. PREPARACIÓN DE $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$ | 73 |
| CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES..... | 81 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 83 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El objetivo principal que nos propusimos al comenzar el trabajo que aparece resumido en la presente memoria era la síntesis y estudio de nuevos imidato-complejos de paladio(II) con ligandos quelato N^N-dadores. En este capítulo se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica sobre los complejos con ligandos imidato en el apartado 1.1 y un acercamiento a los ligandos quelato bidentados N^N-dadores en el apartado 1.2. Por último, en el apartado 1.3, se muestran los objetivos generales del trabajo.

El paladio(II) es considerado un centro metálico blando capaz de formar complejos estables con preferencia por los ligandos blandos donde elementos como los halógenos, el fósforo o el azufre actúen como átomos dadores que permitan la coordinación del ligando al paladio(II). No obstante, desde la década de los 60 se conoce un gran número de compuestos, considerados hoy clásicos, como $[PdMe_2(2,2'-bipiridina)]^1$, los análogos posteriores con N,N,N',N'-tetrametilendiamina (tmeda)², $[Pd(2,2'-bipiridina)X_2]^{3,4}$ o los sintetizados con ligandos poli-1-pirazolilmetanos tras su desarrollo por Trofimenko⁵.

1.1. LIGANDOS IMIDATO EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Las imidas y sus derivados, Figura 1.1, son compuestos muy utilizados en síntesis orgánica con muchas aplicaciones en campos variados como los pigmentos, fungicidas o productos farmacéuticos⁶.

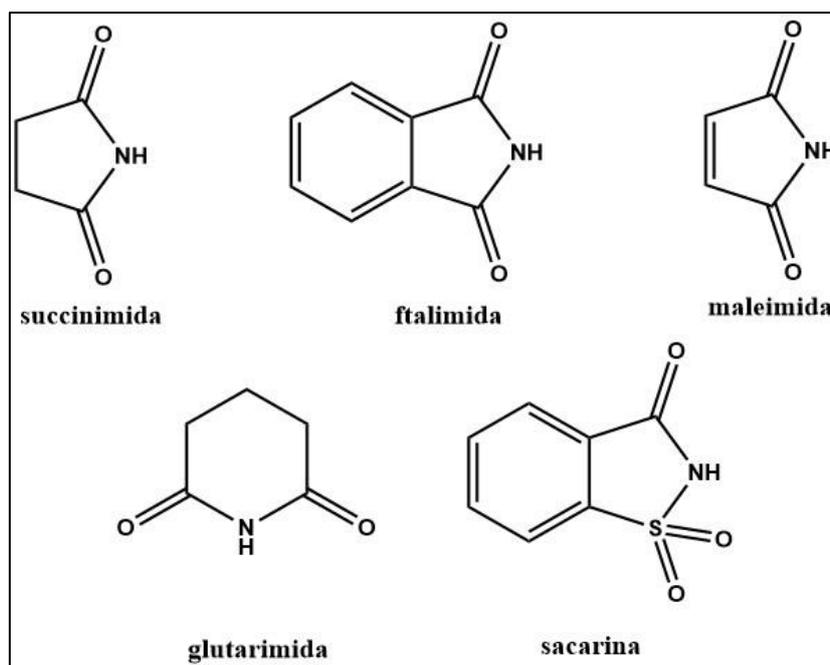


Figura 1.1. Imidas y sus derivados más importantes.

Sin embargo, el desarrollo producido en el ámbito de la química de coordinación de las imidas desprotonadas ha sido limitado, presentando un mayor número de compuestos caracterizados aquellos complejos con el ligando sacarinato⁷.

A partir de la década de los 70^{8,9,10,11,12} se han descrito muchos imidato-complejos de metales de transición. Las primeras caracterizaciones estructurales^{13,14} los clasificaban como ligandos monodentados N-dadores, aunque entonces el conocimiento sobre los enlaces Metal-Nitrógeno y su naturaleza electrónica en los complejos de coordinación era escaso. Una de las incógnitas principales tenía que ver con la baja frecuencia de tensión [$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{O})$] (1652 cm^{-1}) observada para el anión succinimidato en el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})]$.

A mediados de los 80, McCleverty¹⁵ estudió, mediante el análisis de Graham¹⁶ de los datos de espectroscopía infrarroja, el comportamiento de estos ligandos desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas dadoras/aceptoras σ y π . Dicho análisis reveló un comportamiento de *pseudo-halógeno* en los ligandos imidato. Este efecto consiste en que el átomo de nitrógeno tiene un considerable carácter π -dador que se suele asociar a orbitales p llenos. Este carácter π -dador podría dar lugar a repulsiones $p_{\pi}-d_{\pi}$ significativas según cuál sea el metal en el enlace M-N, y esas repulsiones incrementarían la deslocalización del par solitario del N en los grupos carbonilo del imidato.

Así pues, este efecto, sumado a las propiedades σ -dadoras de los centros metálicos¹⁷, proporciona una explicación para la baja frecuencia de tensión del succinimidato en el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})]$, dado que la contribución de los enlaces simples C-O a la estructura sería superior a la esperada:

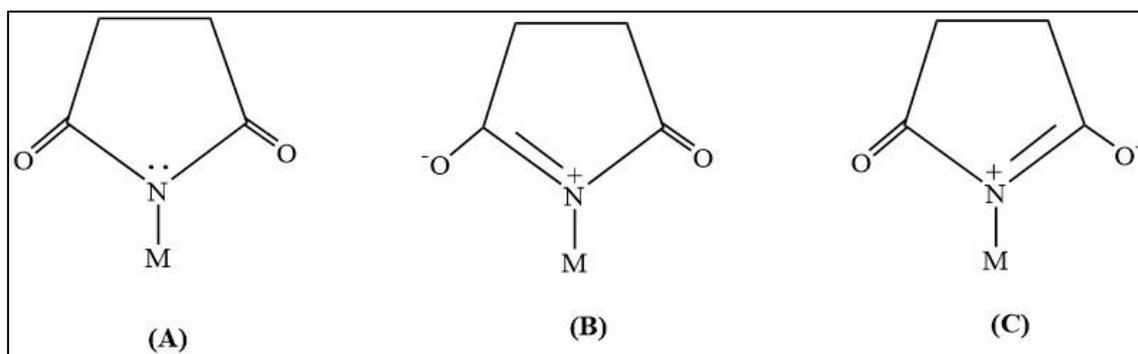


Figura 1.2. Deslocalización del par solitario del nitrógeno en imidatos, responsable de su comportamiento como pseudo-halógenos.

McCleverty y sus colaboradores también describieron un nuevo modo de coordinación para ligandos imidato en complejos ciclopaladados con succinimida y F_4^{15} . En estos compuestos los ligandos imidato actúan como puente, reemplazando a los grupos haluro o acetato. Así pues, esta misma reacción se ha empleado en el grupo de la UPCT para sintetizar imidato-complejos de azobenceno, benzoquinolina y 2 feniliridina¹⁸.

Se pueden concebir dos estructuras en las que estos ligandos desempeñen la función de puente entre átomos metálicos: mediante unidades N-C-O semejantes al fragmento O-C-O de los ligandos acetato puente, o bien con la presencia de un átomo de nitrógeno tetraédrico actuando de puente entre dos metales. Una tercera posibilidad de coordinación se ha propuesto para los imidatos en la que se comportan como ligandos bidentados quelato, generando compuestos mononucleares⁴⁴. Estas tres estructuras se muestran en la Figura 1.3:

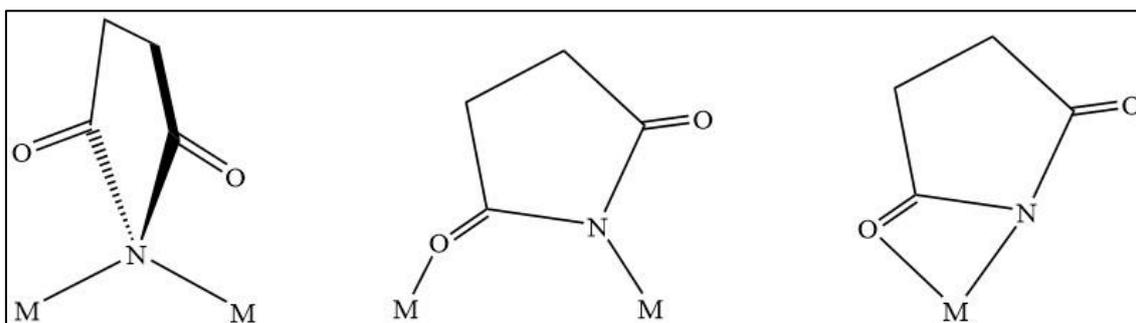


Figura 1.3. Diferentes estructuras de coordinación de imidatos como puente de unión entre centros metálicos.

Además, mientras que en los imidato-complejos descritos anteriormente, en los que el ligando imidato actuaba como monodentado, los complejos de imidato puente presentan en la región de carbonil-imidato dos bandas de infrarrojo intensas ($1500-1800\text{ cm}^{-1}$).

La frecuencia más alta, correspondiente al modo de vibración [$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$], aparece a menudo como una banda muy débil en imidas cíclicas libres y en los complejos en los que está presente el ligando imidato monodentado, y en cualquier caso su intensidad es mucho menor que la correspondiente al modo de vibración [$\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{O})$].

No obstante, cuando uno de los grupos carbonilo se coordina al metal, como sucede en los puentes N-C-O, se produce una disminución de la simetría del ligando que resulta en un aumento en la intensidad de [$\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$].

Los datos espectroscópicos indican que los puentes N-C-O presentan una disposición asimétrica o cabeza-cola, que da lugar a una estructura de bote en el anillo formado por M-N-C-O-M-N-C-O análoga a la de algunos complejos conteniendo puentes de acetato^{19,20}. La resolución de varias estructuras por difracción de rayos-X lo ha confirmado^{47,50}.

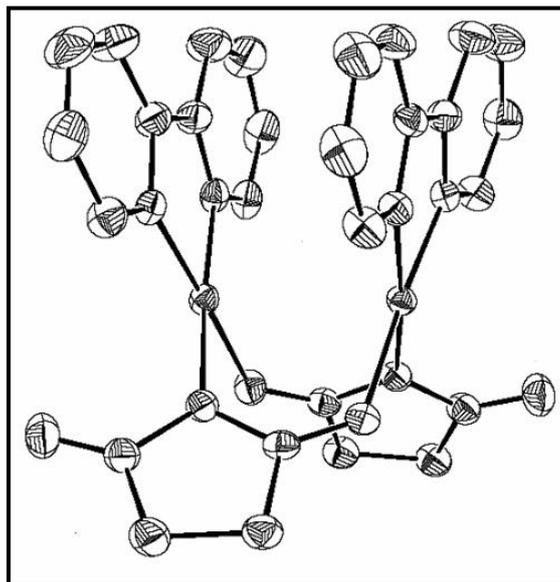


Figura 1.4. Estructura de bote en ligandos imidato-puente.

A mediados de los 90²¹ aumentó el interés en este tipo de compuestos al descubrirse la importante actividad antitumoral frente a ciertas células cancerígenas (S180 y L1210)²² que presentan algunos complejos dimeros de Pt(II) con puentes imidato. Desde el reconocimiento de la actividad anticancerígena del *cis*-diamminodicloro platino(II)²³, se ha investigado la síntesis de compuestos análogos²⁴, y en este caso se han descrito compuestos con ligandos succinimidato, como 3,3-dimetilglutarimidato y 3-etil,3-metilglutarimidato mostrados en el esquema:

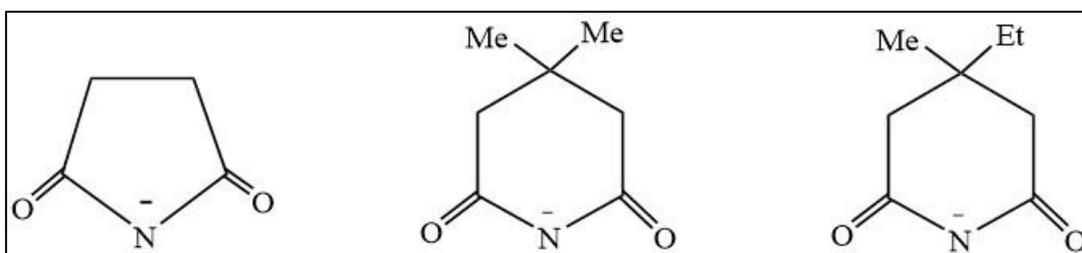


Figura 1.5. Ligandos imidato.

En estos compuestos dinucleares se ha descubierto por primera vez una disposición relativa cabeza-cabeza de los ligandos imidato puente.

Uno de los derivados de las imidas más utilizados es la sacarina. La sacarina (sacH, también llamada, 1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona o o-benzosulfimida) es un conocido agente edulcorante con gran facilidad para desprotonarse y perder el H del grupo imida, dando lugar al ion sacarinato (derivado de los imidatos desarrollados en la sección 1.1). Éste forma complejos con iones de metales de transición con facilidad⁷. Además, al tratarse de un imidato, el anión sacarinato puede actuar como ligando polidentado (mono-, bi- o tridentado), con interesantes propiedades en la coordinación de metales gracias a su comportamiento hemilábil. La sacarina es una imida que contiene un grupo sulfónico modificador de las características coordinativas con respecto al resto de ligandos imidato mencionados. Así, la versatilidad coordinativa del anión sacarinato proviene de la presencia de los tres átomos dadores diferentes (N-imida, O-carbonílico, O-sulfónico).

En este sentido, además de las posibilidades coordinativas del resto de los imidatos, el anión sacarinato puede actuar como ligando aniónico O-dador del oxígeno carbonílico (Figura 1.6) y como ligando puente N,O,O-dador (Figura 1.7).

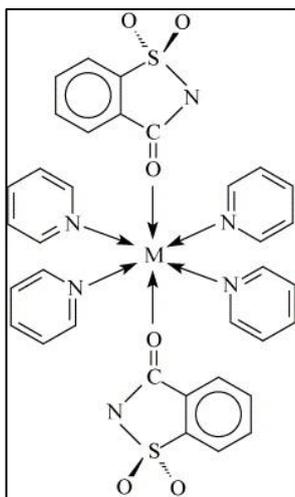


Figura 1.6. Sacarina como ligando O-dador.

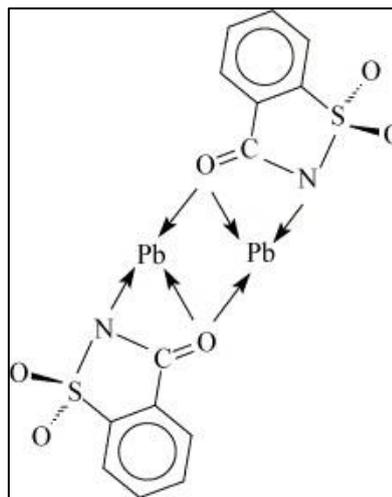


Figura 1.7. Sacarina como ligando puente N,O,O-dador.

En ocasiones se han aislado compuestos en los que hay dos moléculas de ligando, una coordinada al centro metálico a través del oxígeno y otra a través del nitrógeno (Figura 1.8). En algún caso, hay también un anión sacarinato no coordinado al centro metálico.

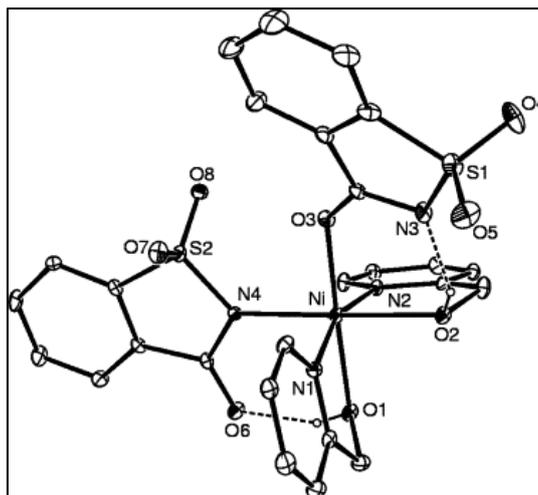


Figura 1.8. Caso específico en la coordinación de la sacarina.

Por otro lado, el ligando 2,2'-bipiridina actúa como bidentado coordinándose a través de los nitrógenos de los piridilos, formando un anillo de seis miembros. En particular, los complejos Pd(II) y Pt(II) con bipyridina han despertado gran interés debido a su similitud con el cisplatino.

Diferentes complejos metálicos de bipy con sac han sido aislados en los últimos años^{25,26,27,28}. En concreto, en la química de la coordinación del paladio, se han hallado estructuras similares más cercanas al propósito de este trabajo, como los complejos sintetizados por Yilmaz y colaboradores²⁹, quienes obtuvieron el complejo [Pd(bipy)(sac)₂], cuya síntesis se estudia en este trabajo. También Yilmaz elabora otros complejos con sacarina y ligandos N[^]N-dadores³⁰.

En el grupo de investigación “Aplicaciones químico-industriales” de la Universidad Politécnica de Cartagena hay una línea de trabajo desde el año 2000 dedicada a la síntesis y caracterización de imidato-complejos de paladio con potencial actividad catalítica en las reacciones de acoplamiento cruzado^{31,32}, de autoacoplamiento³³, en el estudio de sus mecanismos³⁴ y en la organización supramolecular en estado cristalino de los complejos implicados en las mismas³⁵. Los complejos de bis-sacarinato del tipo [Pd(PPh₃)₂(sacarinato)₂] demostraron una excelente actividad en distintas reacciones de acoplamiento cruzado³⁶, por lo que fueron el modelo a seguir cuando el grupo se interesó por trasladar los resultados obtenidos a disolución acuosa.

En concreto se prepararon complejos análogos con la fosfina neutra 1,3,5-Triaza-7-fosfaadamantano (PTA) como el que se muestra en la siguiente figura, que demostraron

una interesante aplicación en la síntesis de análogos de nucleósidos mediante reacciones de cross-coupling^{37,38}.

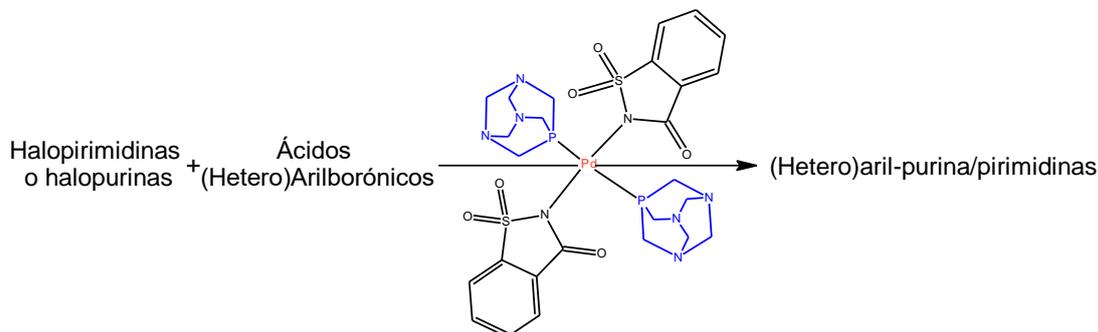


Figura 1.9. Uso de complejos con ligandos scarinato en reacciones de cross-coupling.

Por otra parte, se ha descrito el uso de reactivos de transferencia de sulfuros del tipo RS_xNpht^{39} ($Npht$ = ftalimida; $x = 1$ ó 2 ; R = grupo orgánico) en la síntesis de compuestos que contengan polisulfuro. En estos compuestos, el grupo ftalimidato suele quedar coordinado al metal⁴⁰.

Se ha descrito también la utilización de $NphtSSR^{41}$ en reacciones de adición oxidativa a precursores de platino(0) como se muestra en el siguiente esquema:

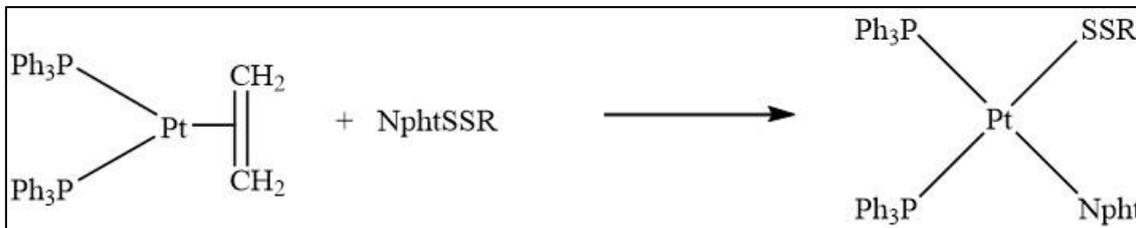


Figura 1.10. Utilización de $NphtSSR$ en reacciones de adición oxidativa a precursores de platino(0).

La reacción de $[Pt(PPh_3)_3(SO_2)]$ con los reactivos tipo $RSNpht$ como fuente del grupo RS^+ dan lugar a nuevos compuestos⁴² conteniendo el grupo $RSS(O)_2^-$, y se han utilizado en la simulación de la reacción de Claus⁴³.

También se han preparado los productos de reacción de succinimida o ftalimida con el compuesto de η^2 -dioxígeno $[Pt(PPh_3)_2(O_2)]^{44}$, según se muestra en el siguiente esquema:

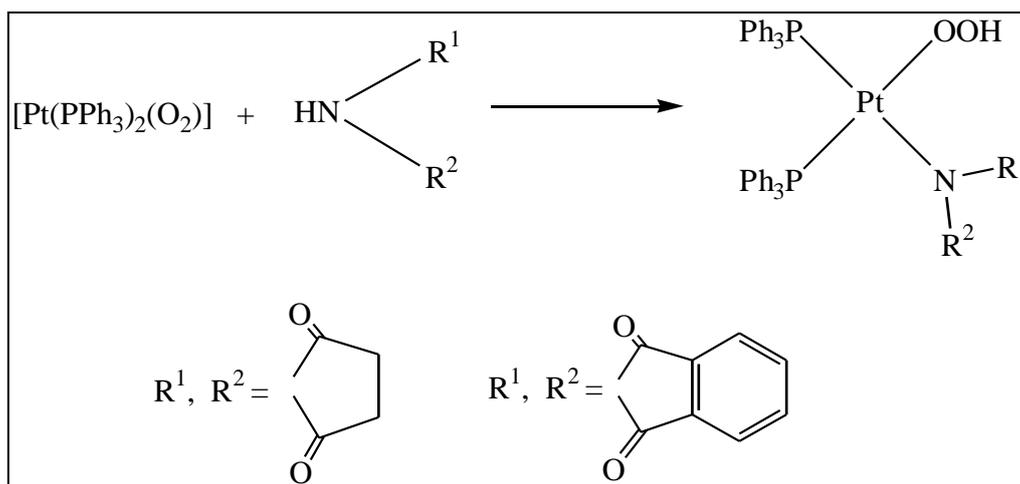


Figura 1.11. Preparación de productos de reacción de succinimida y ftalamida.

Los hidroperoxo-complejos así obtenidos han mostrado una reactividad interesante frente a óxidos de carbono⁴⁵.

El grupo de investigación “Aplicaciones químico-industriales” ha empleado también las reacciones de adición oxidativa de N-bromosuccinimida a complejos de Pd(0) y Pt(0) para la formación de succinimidato complejos según la ecuación⁴⁶:

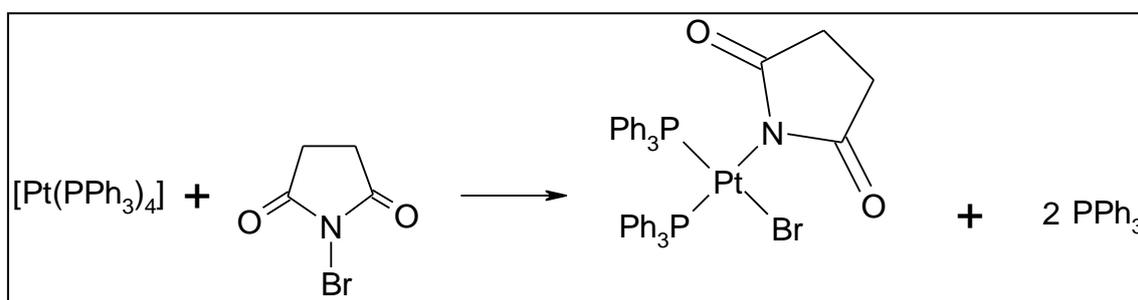


Figura 1.12. Reacción de adición oxidativa de N-bromosuccinimida a complejos de Pd(0) y Pt(0).

Más adelante, Fairlamb y colaboradores descubrieron que este complejo de Pd(II) y otros similares presentan propiedades interesantes en distintas reacciones de acoplamiento cruzado⁴⁷. Estos buenos resultados permitieron a Aldrich⁴⁸ la comercialización del complejo bromo-succinimidato-bis(trifenilfosfina)paladio(II).

Es bien conocido que el uso de complejos de paladio con ligandos bidentados N-dadores rígidos ha facilitado la obtención de información mecanística sobre reacciones de acoplamiento C-C^{49,50,51}. Así pues, se espera que, en principio, los complejos aquí presentados puedan aportar más información sobre el mecanismo imperante en las reacciones catalizadas por imidato-complejos

Por tanto, estos complejos presentan características de gran interés en catálisis de reacciones que conducen a la formación de enlaces C-C (Suzuki, Heck, Sonogashira y Stille), lo que los convierte en potenciales candidatos de ensayo en la catálisis de este tipo de reacciones.

1.2. LIGANDOS QUELATO N^N-DADORES Y SUS APLICACIONES EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN

En el presente trabajo se ha combinado el uso de ligandos imidato con ligandos bidentados N^N-dadores en la síntesis de complejos de paladio(II). En concreto, se ha prestado especial atención a ligandos como bipyridinas, bis(pirazolil)metanos o etiletilendiaminas.

Estos ligandos tienen en común que poseen átomos de nitrógeno con un par de electrones libre que les permite interactuar con los orbitales d de los metales de transición. A continuación, se describen las principales características y propiedades de dichos ligandos.

1.2.1 BIPYRIDINA

Las bipyridinas (IUPAC), también conocidos como bipyridilos, dipiridilos y dipiridinas, son heterociclos aromáticos de nitrógeno capaces de formar complejos con la mayoría de los metales de transición^{52,53,54,55,56}.

Esta clase de compuestos presenta seis tipos distintos de regioisómeros—2,2' (**1**), 2,3' (**2**), 2,4' (**3**), 3,4' (**4**), 3,3' (**5**) y 4,4' (**6**)—donde (**1**), (**4**) y (**6**) son simétricos y (**2**), (**3**) y (**5**) son asimétricos, siendo el más común de todos el quelato bidentado, (**1**), (bipy=2,2'-bipiridina). Por otro lado, solo los regioisómeros 2,3'- y 3,3'-bipiridina se han encontrado de forma abundante en la naturaleza en ciertas cantidades de tabaco^{57,58}.

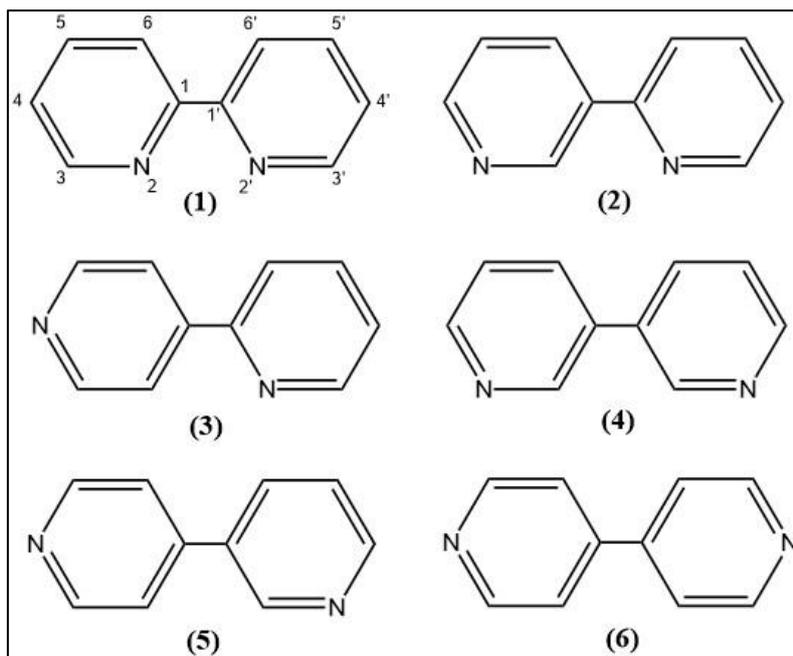


Figura 1.13. Regioisómeros de la biperidina.

Los ligandos biperidina interactúan con metales tanto a través de los orbitales moleculares σ -dadores como π -aceptores de los átomos de nitrógeno⁵⁹, y son parte fundamental de estudios sobre transferencia de electrones y energía^{60,61,62}, química supramolecular y de materiales y catálisis.

Desde su descubrimiento a finales del siglo XIX⁶³, el ligando biperidina ha sido ampliamente utilizado en la complejación de iones metálicos. El ligando 2,2'-biperidina se ha utilizado con múltiples enfoques relacionados con la química estructural de la coordinación y/o sistemas funcionales basados en complejos metálicos bipy-M. Su uso tradicional en la coordinación de metales se debe a la robusta estabilidad redox de este ligando y su fácil funcionalización⁶⁴.

Al contrario de otros ligandos, como el catecol (dianiónico) o derivados del acetilacetato (monoaniónicos), la 2,2'-biperidina es un ligando neutro, por lo que forma complejos con carga con cationes metálicos, lo cual ha sido aprovechado para la síntesis de diferentes complejos metálicos con biperidina⁶⁴.

Por otro lado, los ligandos biperidina pueden ser empleados como puentes para interconectar centros metálicos, con aplicaciones en la síntesis de polímeros. Por ejemplo, se han descrito numerosas estructuras⁶⁴ en las que dos moléculas de 2,2'-biperidina adquieren la configuración de la Figura 1.14, para formar ligandos puente donde los átomos de nitrógeno de los extremos se encargan de coordinar los centros metálicos.

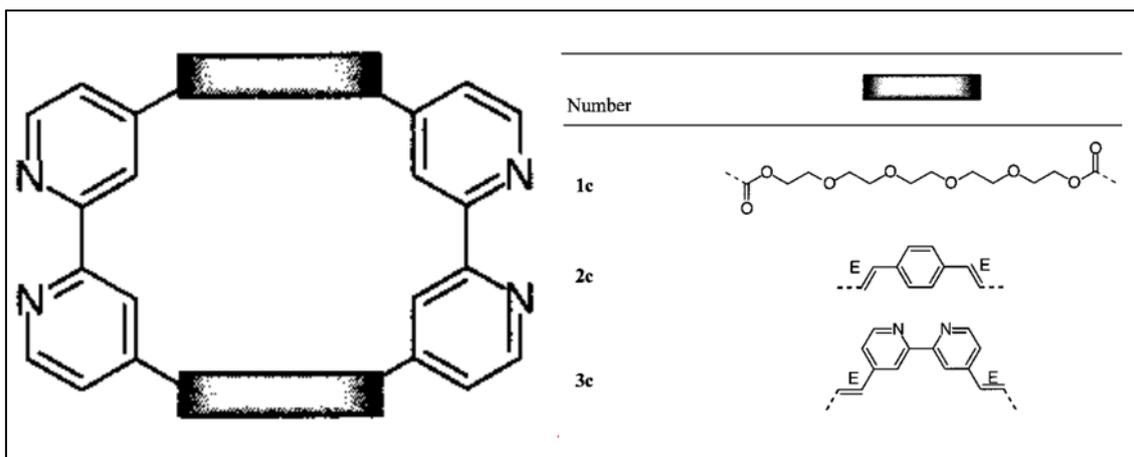


Figura 1.14. Ligandos puente a partir de dos moléculas de 2,2'-bipiridina.

Sin embargo, sigue siendo común el uso del ligando bidentado en complejos mononucleares^{29,65}, como demuestran los resultados hallados por Yilmaz y colaboradores⁶⁶, en los que el uso de complejos de paladio(II) y platino(II) con 5,5'-diethylbarbiturato y ligandos como 2,2'-bipiridina parecen presentar posibles aplicaciones en absorción celular, acoplamiento molecular o como ligante de moléculas de ADN.

1.2.2 BIS(PIRAZOLIL)ALCANOS

Los ligandos bis(pirazolil)alcano, $(R_2C)_n(pz^X)_2$, constituyen una familia de ligandos bidentados flexibles y estables, isoelectrónicos e isoestéricos con respecto a los bien conocidos bis(pirazolil)borato. Estos últimos, junto con aniones poli(pirazolil)borato como los famosos escorpionatos (tris(pirazolil)boratos), sirvieron en su día a Trofimenko de motivación para explorar los ligandos neutros poli(pirazolil)metano⁵.

Incluso antes de los escorpionatos, estos ligandos ya tenían éxito entre los químicos organometálicos. Este éxito llevó a un gran número de revisiones sobre su química de la coordinación y a la publicación de ciertos aspectos sobre su síntesis y su reactividad orgánica^{67,68,69,70,71}. La revisión más actual hasta la fecha es la realizada por Elguero y colaboradores⁷².

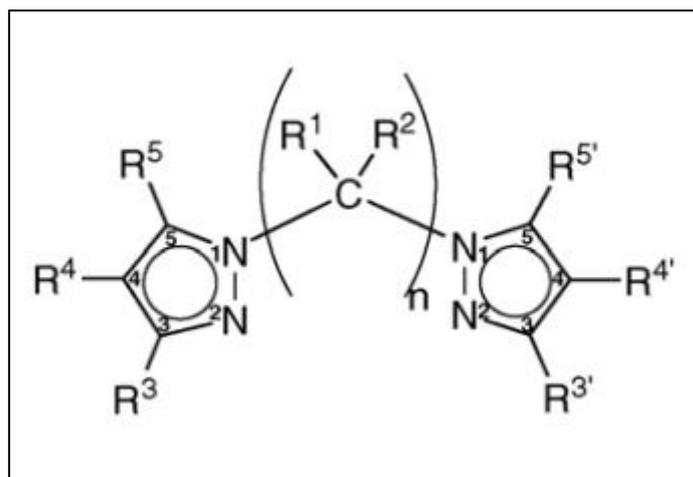


Figura 1.15. Fórmula general para bis(pirazolil)alcanos $((R_2C)_n(pz^x)_2)$.

Los bis(pirazolil)alcanos forman una gran variedad de compuestos de coordinación con elementos de los grupos principales y metales de transición. Como ligandos coordinantes son capaces de formar aductos estables con anillos de seis (M-N-N-C-N-N) y siete átomos (M-N-N-C-C-N-N).

Mientras que los aductos metálicos de la bipyridina o la fenantrolina tienen una mayor probabilidad de formar especies planas con anillos de cinco miembros (-M-N-C-C-N), la coordinación a un metal de un ligando $(R_2C)_n(pz^x)_2$ conlleva una conformación de bote, tal y como se muestra en la Figura 1.16.

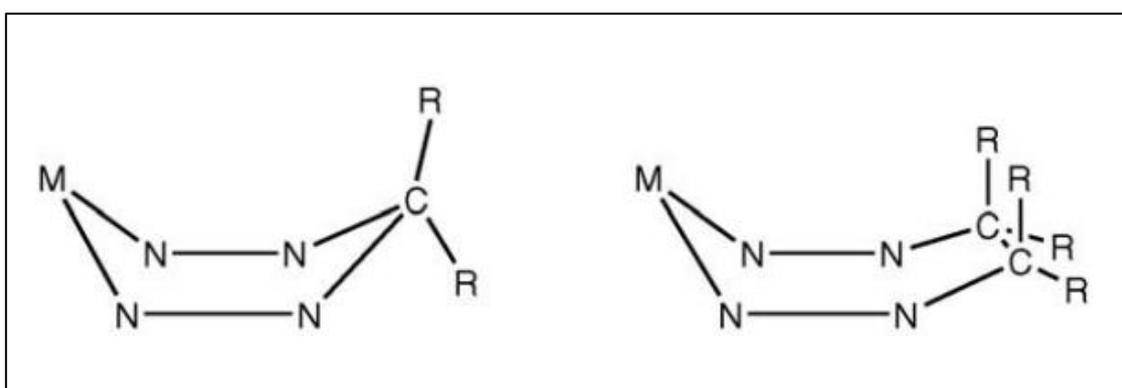


Figura 1.16. Conformación de bote para bis(pirazolil)metanos y bis(pirazolil)etanos.

No ocurre de la misma manera con ligandos bis(pirazolil)borato, donde estudios sobre la disposición espacial de la molécula mediante difracción de rayos-X, llevados a cabo en varios μ -pirazolato-N,N'-derivados, mostraron que el anillo de seis átomos no siempre adquiere la conformación de bote, sino que puede presentar diferentes ángulos de inclinación, adquiriendo otro tipo de conformaciones como la de media silla. Otros

estudios relacionados con pirazaboles muestran que las diferencias de energía entre las conformaciones de bote, silla y planar de un $M-(N-N)_2-E$ ($M=E$ =boro) son pequeñas, y que la configuración en estado sólido está determinada en última instancia por los efectos de empaquetamiento.

Los ligandos $(R_2C)_n(pz^x)_2$ son fácilmente sintetizables y varios sustituyentes pueden reemplazar cada átomo de hidrógeno, de manera que los efectos electrónicos y estéricos pueden ser variados prácticamente a voluntad.

Por otro lado, los ligandos bis(pirazolil)metano han sido ampliamente utilizados en la química del paladio. La coordinación de $R_2C(pz^x)_2$ al paladio da como resultado la formación de un paladalacido de seis átomos que siempre adopta una conformación de bote.

Además, cuando los sustituyentes del puente espaciador entre los anillos pirazolil (R_2C) es H o CH_3 se pueden producir interconversiones bote-bote. Esto no es posible con sustituyentes más voluminosos que se puedan encontrar más impedidos estéricamente. Igualmente, si se añaden dos grupos metilos a cada pirazolil en las posiciones 3 y 5 se produce un incremento en la rigidez de la conformación de bote⁷³.

El primer complejo de paladio fue obtenido por Trofimenko⁷⁴ a partir de la reacción de $R_2C(pz)_2$ con el dímero $[(\pi\text{-alil})PdX]_2$ (X =haluro) que da como resultado la especie catiónica $[Pd\{R_2C(pz)_2\}(\pi\text{-alil})]^+$. Los complejos neutros $[Pd\{H_2C(pz)_2\}Cl_2]$, $[Pd\{H_2C(3,5\text{-Me}_2pz)_2\}Cl_2]$ y $[Pd\{Me_2C(pz)_2\}Cl_2]$ y las especies catiónicas $[Pd\{H_2C(pz)_2\}_2]^{2+}$, $[Pd\{H_2C(3,5\text{-Me}_2pz)_2\}_2]^{2+}$ y $[Pd\{Me_2C(pz)_2\}_2]^{2+}$ fueron sintetizados por Minghetti⁷⁵. Estructuras cristalinas de $[Pd\{H_2C(3,5\text{-Me}_2pz)_2\}Cl_2]$ y $[Pd\{H_2C(pz)_2\}_2]^{2+}$ (esta última se puede observar en la Figura 1.17) fueron registradas, y se encontraron interacciones débiles $Pd \cdots H-C$ (agósticas) en $[Pd\{Me_2C(pz)_2\}Cl_2]$.

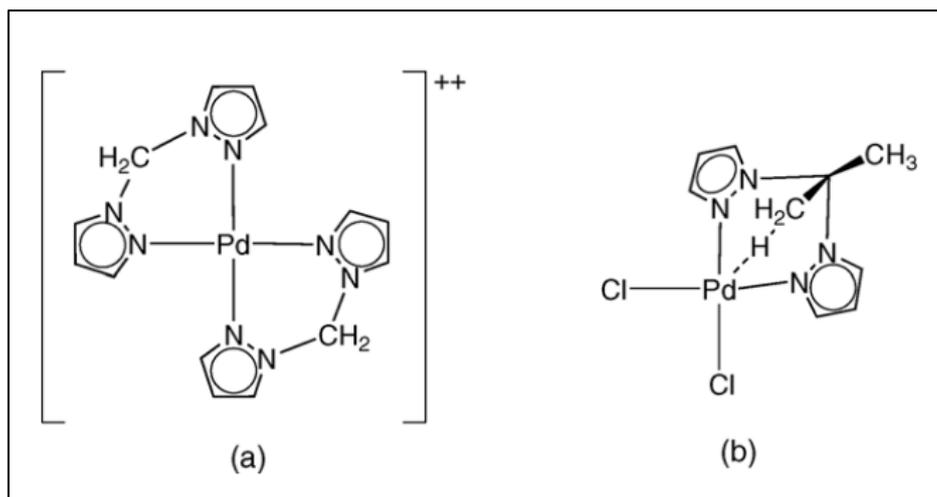


Figura 1.17. Paladiocomplejos con ligandos $[\text{Pd}\{\text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2\}_2]^{2+}$.

Otras rutas sintéticas fueron exploradas por Otero y colaboradores⁷⁶, empleando como reactivos $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y bis(arilpirazolil)metanos como reactivos: $\text{H}_2\text{C}(3\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})_2$, $\text{H}_2\text{C}(3\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})(5\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})$ ($\text{R}=\text{H}$, OMe o Br), obteniéndose los metalaciclos $\text{H}_2\text{C}(3\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})_2\text{Pd}_2$ y $[\text{H}_2\text{C}(3\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})(5\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})]\text{Pd}_2$ (Figura 1.18). El uso de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como reactivo para la obtención de nuevos complejos con bis(pirazolil)metanos ha motivado en nuestro grupo de investigación la búsqueda de nuevas rutas de síntesis para complejos como $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]^{29}$, tal y como se verá más adelante.

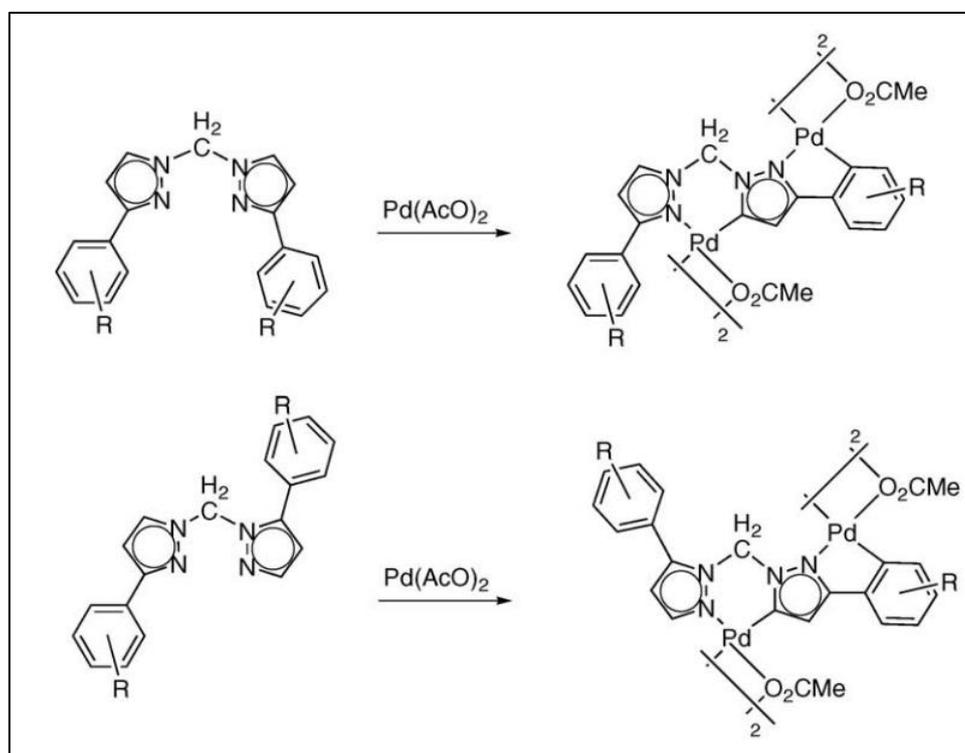


Figura 1.18. Metalaciclos $\text{H}_2\text{C}(3\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})_2\text{Pd}_2$ y $[\text{H}_2\text{C}(3\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})(5\text{-RC}_6\text{H}_4\text{pz})]\text{Pd}_2$.

1.2.2 ETILENDIAMINAS

El uso de aminas simples como ligandos en la química del organopaladio fue inicialmente muy limitado, probablemente debido a que, tal y como se ha mencionado antes, el paladio es un centro metálico blando que tradicionalmente se ha asociado a ligandos blandos, como fosfinas, para la estabilización de sus complejos organometálicos.

Sin embargo, el complejo $\text{PdMe}_2(\text{bipy})$ es bien conocido desde 1960 y, más recientemente, complejos de organopaladio con diaminas terciarias estables han sido preparados. Algunos ejemplos específicos son $\text{Pd}(\text{CH}_2)_4(\text{tmeda})_2$ and $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})_3$ ($\text{tmeda} = \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) donde en ambos el ligando tmeda es fácilmente intercambiable por 2,2'-bipiridina y mono- y difosfinas².

Es bien sabido que los ligandos amina multidentados reaccionan con facilidad con haluros de paladio(II) para dar lugar a productos quelatados con gran aplicación como precursores en química de coordinación. La geometría necesariamente *cis*- observada en complejos con estos ligandos los hacen análogos a los complejos de platino antitumorales empleados para tratar el cáncer y, en algunos casos, se les ha atribuido una actividad comparable o mayor que la del cisplatino⁷⁷.

Además, la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina presenta un comportamiento muy particular como ligando quelato del paladio(II) debido a sus requerimientos estéricos, flexibilidad y propiedades electrónicas. Así, incluso siendo considerado como un ligando clásico siempre es incluido en estudios sistemáticos⁷⁸ relacionados con ligandos N^N auxiliares que interaccionan con centros metálicos blandos como el paladio(II) y platino(II)⁷⁹.

Otros estudios lo sitúan como un buen ligando para la estabilización de complejos organometálicos^{80,81}, alcoxo, ariloxo y amido^{82,83} de paladio, compuestos que tradicionalmente han necesitado un buen ligando s-dador, como fosfinas terciarias, para ser estables⁸⁴.

1.3. OBJETIVO Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

En este contexto, el objetivo del presente trabajo se ha centrado en la síntesis y caracterización de nuevos imidato-complejos de paladio(II), con sacrinato y succinimidato como ligandos aniónicos y bipy, bpzm* y tmeda como ligandos N^N-dadores neutros (bipy=2,2-bipiridina, bpzm*=bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano y tmeda=N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina). Su síntesis está motivada por las potenciales aplicaciones de estos complejos en el campo de la catálisis. Los objetivos principales se encuentran resumidos a continuación:

1. Revisión bibliográfica sobre ligandos imidato y ligandos N^N-dadores, así como sus aplicaciones en la química de la coordinación de los metales de transición, con especial interés en el paladio.
2. Búsqueda en la base de datos CSD (Cambridge Structural Database) con el fin de identificar los complejos registrados con una estructura semejante a la citada (dos ligandos imidato y un ligando bidentado N^N-dador coordinados al paladio).
3. Preparación de los precursores y ligandos necesarios para la síntesis de los complejos buscados (Pd₂(dba)₃·CHCl₃, bpzm*).
4. Preparación de los nuevos complejos de paladio(II) con sacarina y ligandos N^N-dadores, [Pd(bipy)(sac)₂], [Pd(bpzm*)(sac)₂] y [Pd(tmeda)(sac)₂]. También se ha propuesto explorar la adición oxidativa de N-bromosuccinimida con bipy para la obtención de [Pd(bipy)Br(succ)].
5. Caracterización de los complejos aislados mediante las técnicas de análisis instrumental disponibles en las instalaciones de la UPCT y la UM: IR, ¹H RMN, ¹³C RMN y FAB+.
6. Estudio estructural por difracción de rayos-X de monocristal del complejo [Pd(bipy)Br(succ)].

CAPÍTULO 2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. BÚSQUEDA EN BASE DE DATOS

A la vista de la información recopilada, se ha propuesto la síntesis de nuevos complejos de paladio con ligandos N dadores. En concreto se tiene especial interés en aquellos complejos de paladio(II) con un ligando bidentado, como bis(pirazolil)metanos, etilendiaminas, bipyridinas o similares) (bpzm: bis(pirazol-1-il)metano; tmeda: N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina), y un ligando monodentado donde el átomo de nitrógeno dador de electrones pertenezca a un grupo imidato (succinimidato) o similar (sacarinato).

Así pues, con el fin de comprobar qué estructuras con estas características se encuentran registradas hasta la fecha, se ha llevado a cabo una búsqueda en la base de datos CSD (Cambridge Structural Database). El objetivo de esta búsqueda es determinar las estructuras con el perfil deseado que ya hayan sido clasificadas en la base de datos, con la finalidad de explorar la síntesis de nuevos complejos en el laboratorio. Para acceder a dicha base de datos se ha utilizado el programa ConQuest (versión 2.0.4).

Creado en 1965 y distribuido por el CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre), el CSD es el repositorio mundial para estructuras cristalinas orgánicas pequeñas y organometálicas. Se trata de una base de datos única que ofrece estructuras 3D precisas y que contiene más de un millón de estructuras caracterizadas por difracción de rayos X y neutrones.

Cada una de las entradas registradas en la base de datos es sometida a una comprobación automática antes de ser verificada manualmente por un experto. El CSD abarca un amplio rango de moléculas con un máximo de 1000 átomos (incluyendo hidrógenos): moléculas orgánicas, organometálicas, compuestos de elementos de los grupos principales y complejos metálicos. También cubre biomoléculas como péptidos o nucleótidos. Nos centraremos, sin embargo, en los complejos metálicos.

A continuación, se describe brevemente el funcionamiento del programa, así como la manera de proceder para realizar las búsquedas.

2.1.1. OPCIONES DE USO Y FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA CONQUEST

Al iniciar el programa aparece una pantalla principal como la que se muestra en la Figura 2.1, donde se pueden visualizar cuatro pestañas: *Build Queries*, *Combine Queries*, *Manage Hitlists* y *View Results*. La primera de todas, *Build Queries*, presenta una interfaz desde donde se pueden desarrollar las búsquedas.

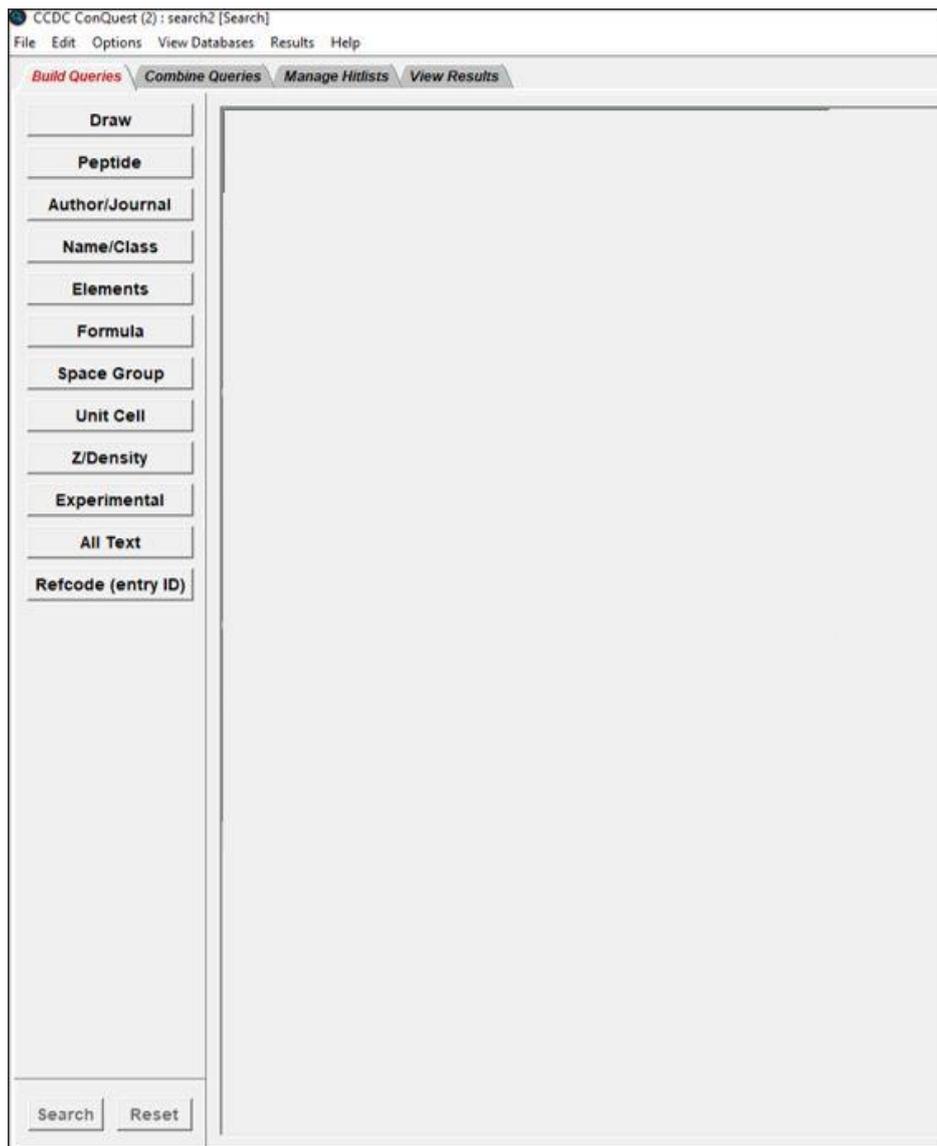
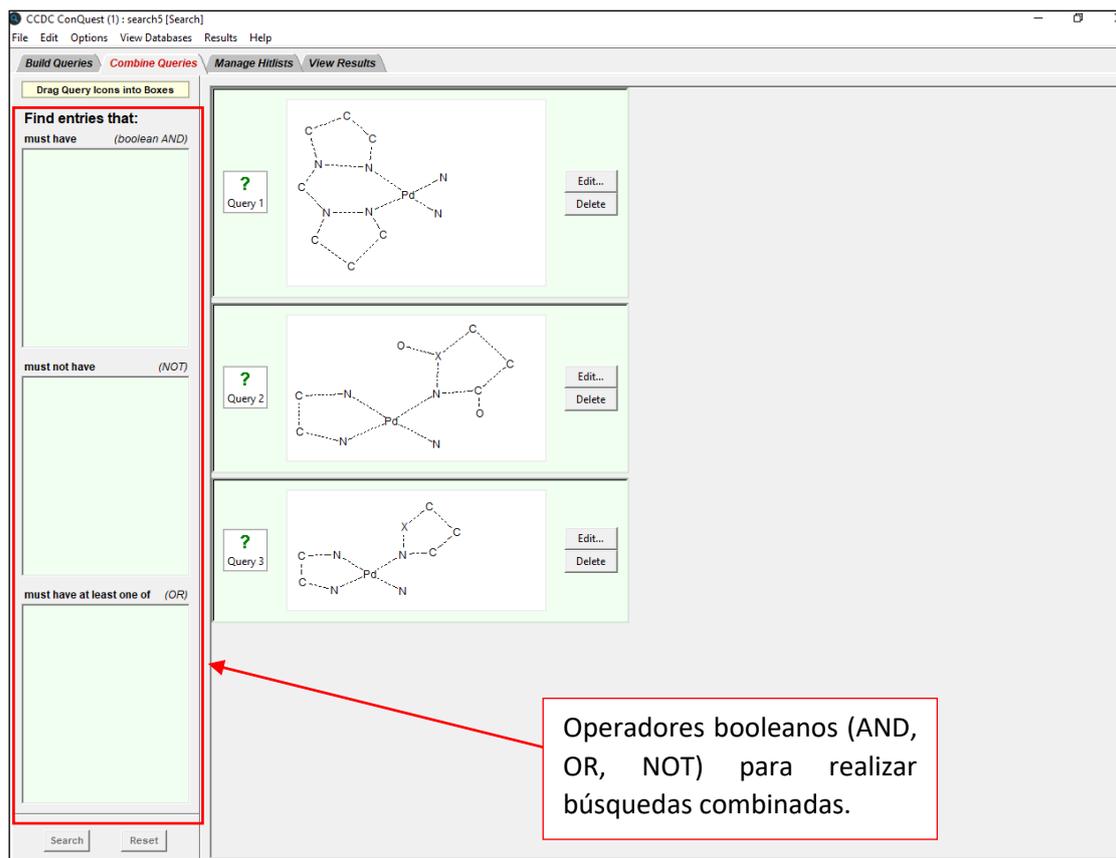


Figura 2.1. Interfaz principal de búsqueda.

En *Combine Queries*, estas búsquedas pueden ser combinadas empleando los operadores booleanos AND, OR y NOT, de manera que se permite variar las condiciones de búsqueda iniciales para encontrar nuevas estructuras con diferentes características (Figura 2.2).

Figura 2.2. *Combine Queries*.

Como se verá más adelante, el resultado de una búsqueda proporciona una lista de resultados o *hitlist*. Las listas de resultados pueden ser seleccionadas y combinadas desde la pestaña *Manage Hitlists*, la cual facilita encontrar resultados coincidentes sin necesidad de crear nuevas búsquedas combinadas. Asimismo, dicha pestaña también permite cambiar el nombre de las listas, visualizarlas, eliminarlas y añadir anotaciones.

Tanto la interfaz *Combine Queries* como *Manage Hitlists* pueden ser de gran utilidad para la búsqueda en la base de datos. No obstante, para el caso que nos ocupa, se ha hecho uso únicamente de las pestañas *Build Queries* y *View Results*.

En *Build Queries*, la interfaz muestra un menú a la izquierda, donde se pueden seleccionar las diferentes opciones de búsqueda. Los modos de búsqueda vienen detallados en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Modos de búsqueda.

| Botón | Tipo de búsqueda | Ejemplo |
|--------------------|--|---|
| Draw | Subestructura (2D o 3D) | Encontrar estructuras que contengan un grupo imidato unido a un metal de transición |
| Peptide | Secuencia de péptidos | Encontrar secuencias peptídicas: ALA-PRO-PHE |
| Author/Journal | Bibliográfica por autor o publicación | Encontrar estructuras publicadas por <i>Veysel T. Yilmaz</i> en <i>Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials</i> |
| Name/Class | Nombre químico o clase CSD | Encontrar bipyridina o encontrar entradas dentro de la clase <i>Organometallic compounds</i> |
| Elements | Elementos químicos | Encontrar todas las estructuras que contengan Pd |
| Formula | Fórmula química | Encontrar moléculas con la fórmula: $C_6H_{16}N_2$ (TEMEDA). Aparecerán todos los posibles isómeros. |
| Space Group | Tipo de red cristalina | Encontrar estructuras con grupo espacial P1 (nomenclatura usada en las Tablas Internacionales de Cristalografía) |
| Unit Cell | Dimensiones de la celdilla unidad | Encontrar estructuras con a=10.0, b=20.0, c=30.0, alpha=beta=gamma=90.0 |
| Z/Density | Densidad y contenido de las celdillas unidad | Encontrar estructuras con Z=16 |
| Experimental | Datos experimentales | Encontrar estructuras solubles a bajas temperaturas |
| All Text | Datos generales | Encontrar todas aquellas entradas que contengan la palabra <i>green</i> |
| Refcode (entry ID) | Código de referencia CSD | Encontrar una entrada con código TUSXOV |

En este caso en particular, el objetivo consistía en hacer una búsqueda general donde se pudiera abarcar el mayor número posible de complejos de paladio con ligandos N dadores. Con este fin, aquellos modos de búsqueda que requiriesen de datos concretos sobre la estructura (*Unit cell*, *Z/density*, *Formula* o *Refcode*) no resultarían útiles.

Por otro lado, modos de búsqueda como *All Text* o *Elements* tendrían un carácter demasiado general y no filtrarían los resultados de manera efectiva. Así pues, se empleó la opción *Draw*, la cual proporciona un modo de búsqueda preciso pero flexible. Al seleccionar esta opción se despliega la pestaña de la Figura 2.3, donde se muestran las principales funciones de esta pantalla.

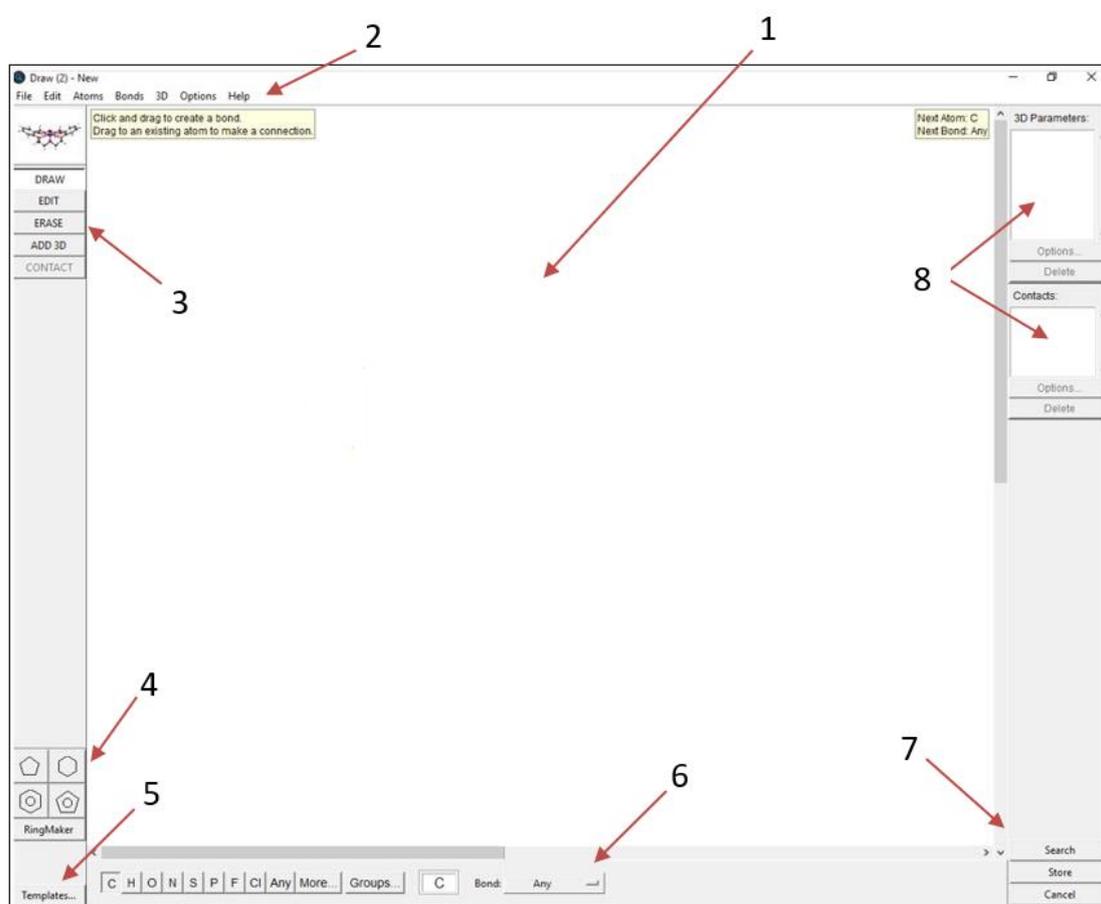


Figura 2.3. Interfaz principal de dibujo.

1. Panel de dibujo.
2. Menú de opciones (distinto al mostrado en la pantalla inicial).
3. Opciones de dibujo:
 - DRAW: habilita las funciones de dibujo.
 - EDIT: permite editar la subestructura (moverla, rotarla, seleccionar átomos o enlaces, etc.).

- ERASE: elimina átomos o enlaces.
 - ADD 3D: permite especificar parámetros geométricos y restricciones.
 - CONTACT: habilita la introducción de parámetros de contacto para indicar interacciones entre subestructuras no enlazadas (primero habrán tenido que dibujarse las subestructuras).
4. Panel de selección de subestructuras cíclicas predeterminadas.
 5. Panel de selección de otras subestructuras predeterminadas.
 6. Panel de selección de átomos y enlaces.
 7. Botones de búsqueda.
 8. Paneles de edición y listado de parámetros 3D y de contacto.

2.1.2. CONSTRUIR BÚSQUEDAS CON CONQUEST

Una vez en el panel de dibujo, se puede proceder a dibujar la subestructura deseada. Para ello, se seleccionará un átomo del panel de selección de átomos y, haciendo clic en el panel de dibujo, este aparecerá representado con el símbolo que le corresponda.

Se procederá de forma análoga con el resto de átomos, que serán unidos mediante enlaces empleando la pestaña *Bond*, desde donde se podrá seleccionar el tipo de enlace requerido (simple, doble, triple, pi, deslocalizado, etc.).

Si se desea no limitar la búsqueda a resultados demasiado específicos, resulta conveniente escoger *Any* como tipo de enlace, de manera que el programa mostrará como resultado todas las estructuras que contengan los átomos seleccionados unidos por cualquiera de los enlaces posibles.



Figura 2.4. Selección del tipo de enlace.

En el panel de átomos se muestran aquellos que aparecen con mayor frecuencia, pero es posible seleccionar cualquier átomo de la tabla periódica en *More...>Other elements*, eligiendo el átomo deseado y clicando sobre *Apply*.

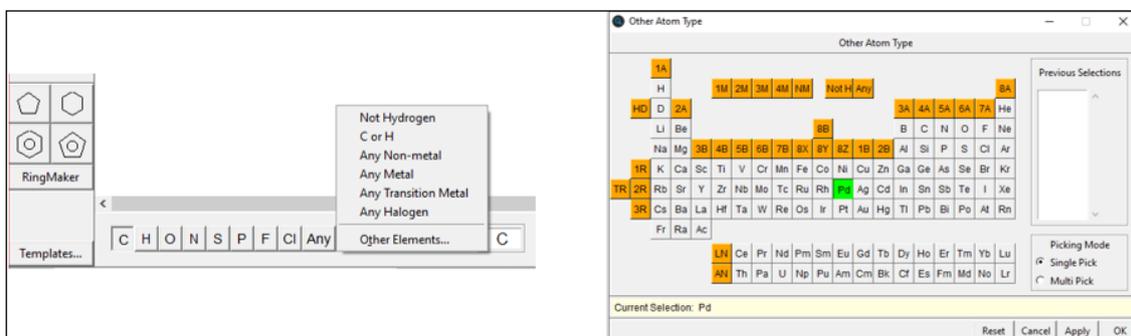


Figura 2.5. Selección de átomos.

ConQuest también permite la opción de asignar varios átomos a una misma posición en la subestructura. Por ejemplo, si se desea que una posición pueda estar ocupada por cualquier átomo de la tabla periódica, el botón *Any* en el panel de átomos dibujará una X que desempeñará esta función.

Por otro lado, en *More...*, existe la opción de establecer el átomo como no metal, metal de transición, halógeno, etc. Además, si se quisiesen seleccionar dos o más átomos específicos (Pd y Pt, por ejemplo) se podría hacer desde *Other elements*, eligiendo la opción *Multi Pick* y clicando sobre estos dos átomos en la tabla periódica antes de pinchar en *Apply*.

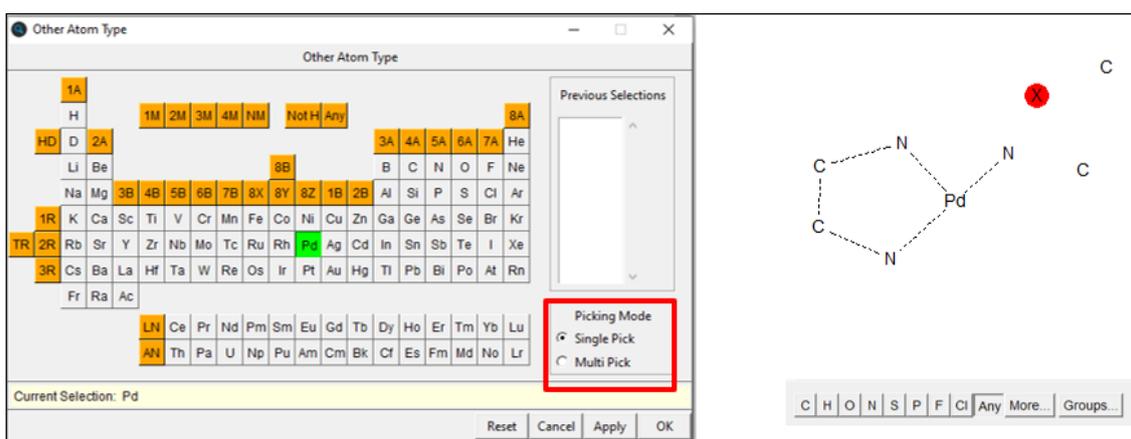


Figura 2.6. Selección de átomos.

Para efectuar la búsqueda, se seleccionará el botón *Search* en la esquina inferior derecha y como resultado el programa mostrará la pestaña *Search Setup*, en la cual se pueden añadir filtros que permitan delimitar la búsqueda.

Por ejemplo, se podrá restringir la lista a aquellas estructuras no poliméricas o especificar si se buscan estructuras no iónicas. En nuestro caso particular, no fue necesario el uso de este tipo de filtros.

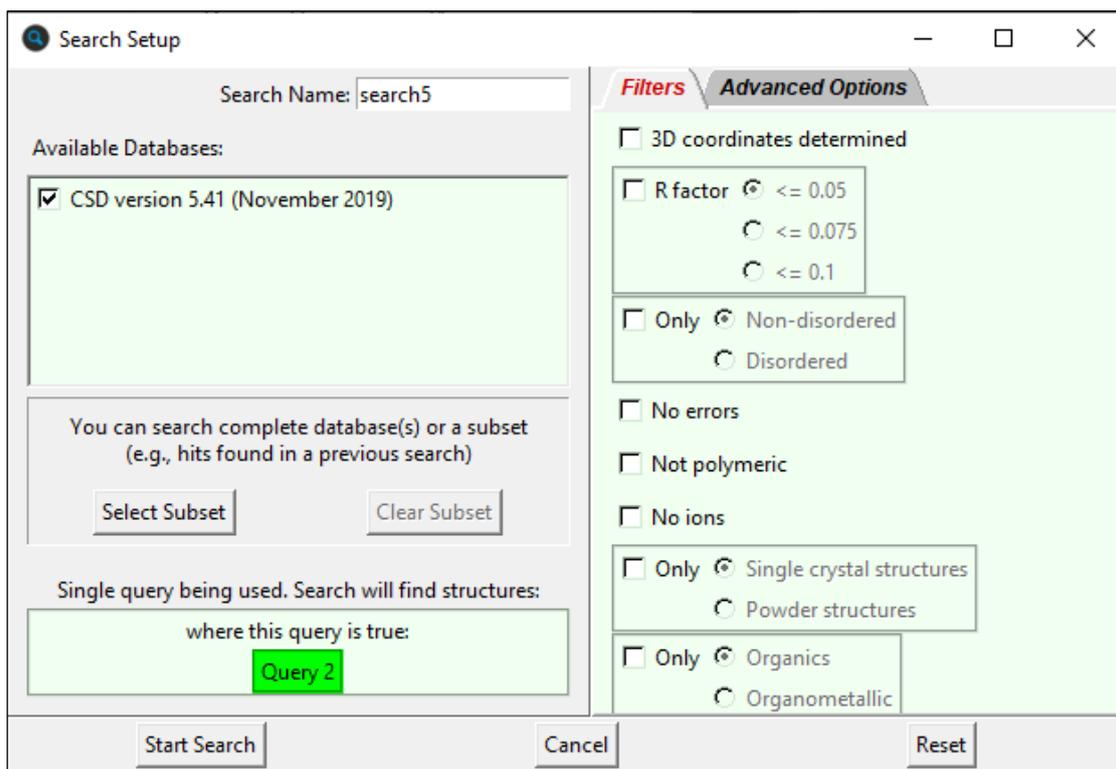


Figura 2.7. *Search set-up* para filtrar la búsqueda.

Por último, todas las búsquedas realizadas quedarán guardadas en la pestaña *Build Queries*.

The screenshot shows the 'Build Queries' tab in the CCDC ConQuest (2) search interface. On the left, there is a vertical menu with buttons for 'Draw', 'Peptide', 'Author/Journal', 'Name/Class', 'Elements', 'Formula', 'Space Group', 'Unit Cell', 'Z/Density', 'Experimental', 'All Text', and 'Refcode (entry ID)'. At the bottom of this menu are 'Search' and 'Reset' buttons. The main area displays three saved queries, each with a chemical structure and a 'use this query?' checkbox. Query 1 shows a Pd atom coordinated to two bidentate ligands. Query 2 shows a Pd atom coordinated to one bidentate ligand and one monodentate ligand. Query 3 shows a Pd atom coordinated to one bidentate ligand and one monodentate ligand with a different geometry. Each query panel includes 'Edit...' and 'Delete' buttons.

Figura 2.8. Búsquedas guardadas en *Build queries*.

2.1.3. VISUALIZAR RESULTADOS

Los resultados proporcionados por la base de datos se pueden consultar en *View Results*. En esta pestaña se muestra a la derecha la lista con todas las estructuras resultantes y en un panel central la estructura seleccionada en ese momento.

Por otro lado, el menú de la izquierda permite obtener información detallada sobre cada estructura.

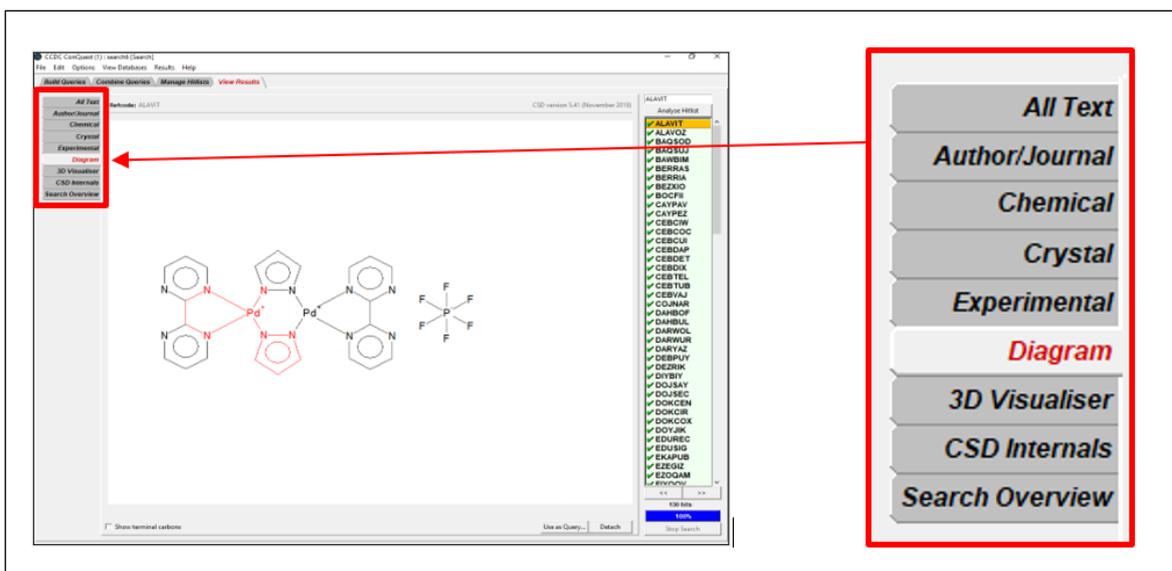


Figura 2.9. *View Results* y menú de datos de la estructura.

- *All Text*: recopila la información recogida en *Author/Journal*, *Chemical*, *Crystal* y *Experimental*. Nótese que no toda la información incluida en estos apartados se muestra en *All Text*.

CCDC ConQuest (1) : search5 [Search]
File Edit Options View Databases Results Help

Build Queries **Combine Queries** **Manage Hitlists** **View Results**

All Text Refcode: TUSXOV

| | | |
|------------------------|----------------------------|--|
| Author/Journal | Author(s) | E.Guney, V.T.Yilmaz, C.Kazak |
| Chemical | Reference | Polyhedron (2010), 29, 1285 |
| Crystal | Publication DOI | 10.1016/j.poly.2010.01.006 |
| Experimental | Deposition | CCDC 757530 |
| Diagram | Formula | C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₆ PdS ₂ ·C ₂ H ₆ O S |
| 3D Visualiser | Compound | (2,2'-Bipyridine)-bis(1,1,3-trioxo-1,2-benzothiazol-2(3H)-yl)-palladium(ii) dimethylsulfoxide solvate |
| CSD Internals | Synonym | (2,2'-Bipyridine)-bis(saccharinato)-palladium(ii) dimethylsulfoxide solvate |
| Search Overview | Spacegroup | Name: P-1 Number: 2 |
| | Cell | a: 10.058(<1) b: 10.369(<1) c: 14.096(<1) alpha: 96.55(<1) beta: 92.42(<1) gamma: 103.91(<1) Volume: 1413.845 |
| | Reduced Cell | a: 10.058 b: 10.368 c: 14.096 alpha: 96.55 beta: 92.42 gamma: 103.91 Volume: 1413.845 |
| | Molecular Volume | 706.923 |
| | Chemical Units | 2 |
| | Z, Z' | Z: 2.0 Z': 1.0 |
| | R-Factor (%) | 4.16 |
| | Temperature (K) | Room Temp. (283-303) |
| | Density | CCDC: 1.656 Author: 1.656 |
| | Intensity Meas | diffractometer |
| | Average Sigma (C-C) | 0.006-0.010Å |
| | Experimental Notes | at 298 K |
| | Melting Point | 355-363 deg.C(dec.) |
| | Colour | yellow |
| | Habit | block |
| | Recryst. Solvent | water/dimethylsulfoxide |
| | Crystal Notes | isomorphous with the Pt analogue |

Figura 2.10.

- *Author/Journal*: información bibliográfica sobre la publicación (autores, revista, fecha de publicación, etc.). También se muestra el *Deposition number*, con un hipervínculo que permite el acceso a información original suplementaria que ha

sido depositada en el archivo electrónico del CCDC. El *Deposition Number* es un número identificativo de la estructura de gran utilidad para realizar una búsqueda rápida de la misma.

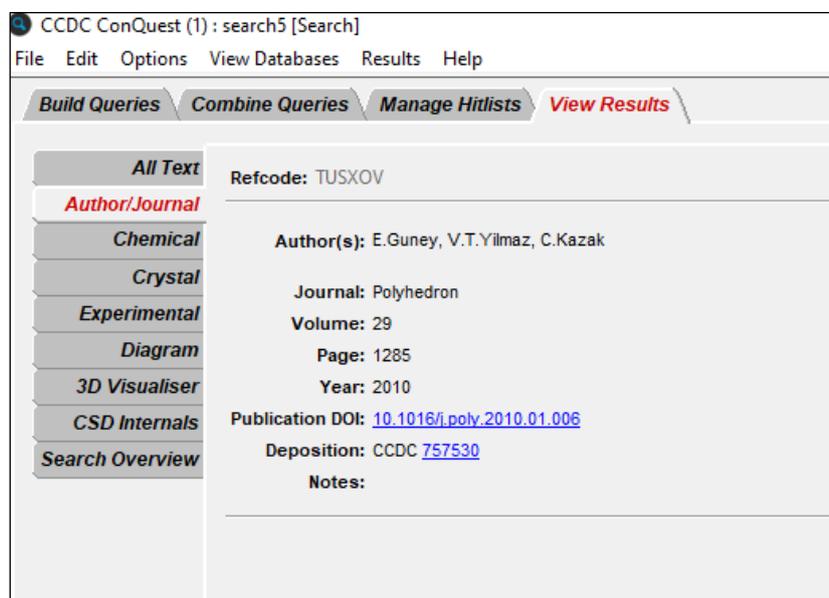


Figura 2.11.

El botón *CrossRef* en la esquina inferior derecha permite acceder a la página web desde donde se puede descargar la publicación.

- *Chemical*: nombre del compuesto, fórmula, color, punto de fusión, etc., además de información adicional proporcionada por el autor sobre las propiedades químicas del compuesto (no siempre aparecerá esta información).

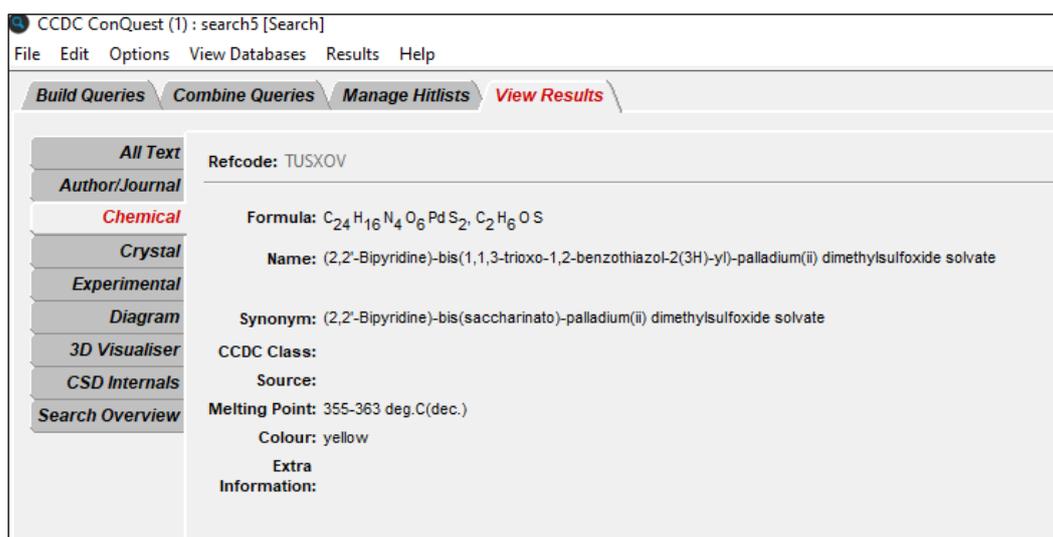
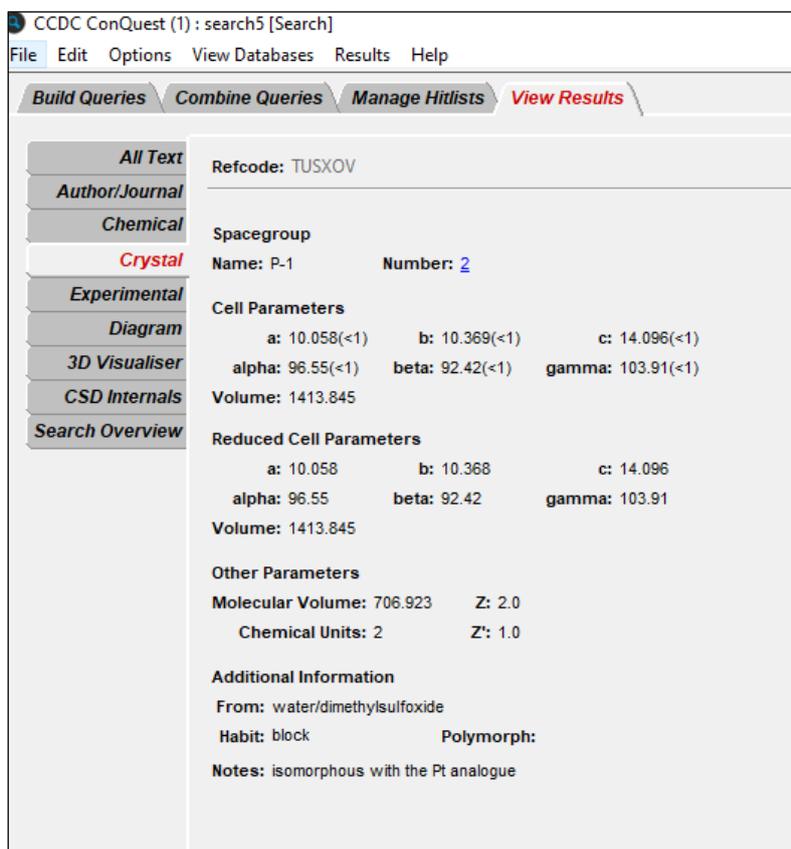


Figura 2.12.

- *Crystal*: muestra datos sobre la celdilla unidad y el grupo cristalográfico. También se incluye información sobre el disolvente empleado para la cristalización, el hábito cristalino y el polimorfismo del cristal.



CCDC ConQuest (1) : search5 [Search]

File Edit Options View Databases Results Help

Build Queries Combine Queries Manage Hitlists View Results

All Text
Author/Journal
Chemical
Crystal
Experimental
Diagram
3D Visualiser
CSD Internals
Search Overview

Refcode: TUSXOV

Spacegroup

Name: P-1 Number: 2

Cell Parameters

a: 10.058(<1) b: 10.369(<1) c: 14.096(<1)
alpha: 96.55(<1) beta: 92.42(<1) gamma: 103.91(<1)

Volume: 1413.845

Reduced Cell Parameters

a: 10.058 b: 10.368 c: 14.096
alpha: 96.55 beta: 92.42 gamma: 103.91

Volume: 1413.845

Other Parameters

Molecular Volume: 706.923 Z: 2.0
Chemical Units: 2 Z': 1.0

Additional Information

From: water/dimethylsulfoxide
Habit: block Polymorph:
Notes: isomorphous with the Pt analogue

Figura 2.13.

- *Experimental*: información sobre exactitud, precisión y condiciones experimentales (densidad, temperatura de trabajo, etc.). En algunos casos se muestra información extra en forma de notas y comentarios (por ejemplo, sobre discrepancias entre los datos teóricos y experimentales para las masas moleculares o las densidades).

CCDC ConQuest (1) : search5 [Search]

File Edit Options View Databases Results Help

Build Queries Combine Queries Manage Hitlists View Results

All Text
Author/Journal
Chemical
Crystal
Experimental
Diagram
3D Visualiser
CSD Internals
Search Overview

Refcode: TUSXOV

R-Factor (%): 4.16
Temperature (K): Room Temp. (283-303)
Density (CCDC): 1.656 Density (author): 1.656
Intensity Meas: diffractometer
Average Sigma (C-C): 0.006-0.010Å
Disorder:
Extra Information: at 298 K
CCDC Notes:

Figura 2.14.

- *Diagram*: muestra un diagrama en 2D que representa la estructura química. La subestructura dibujada para realizar la búsqueda aparece señalada en color rojo.

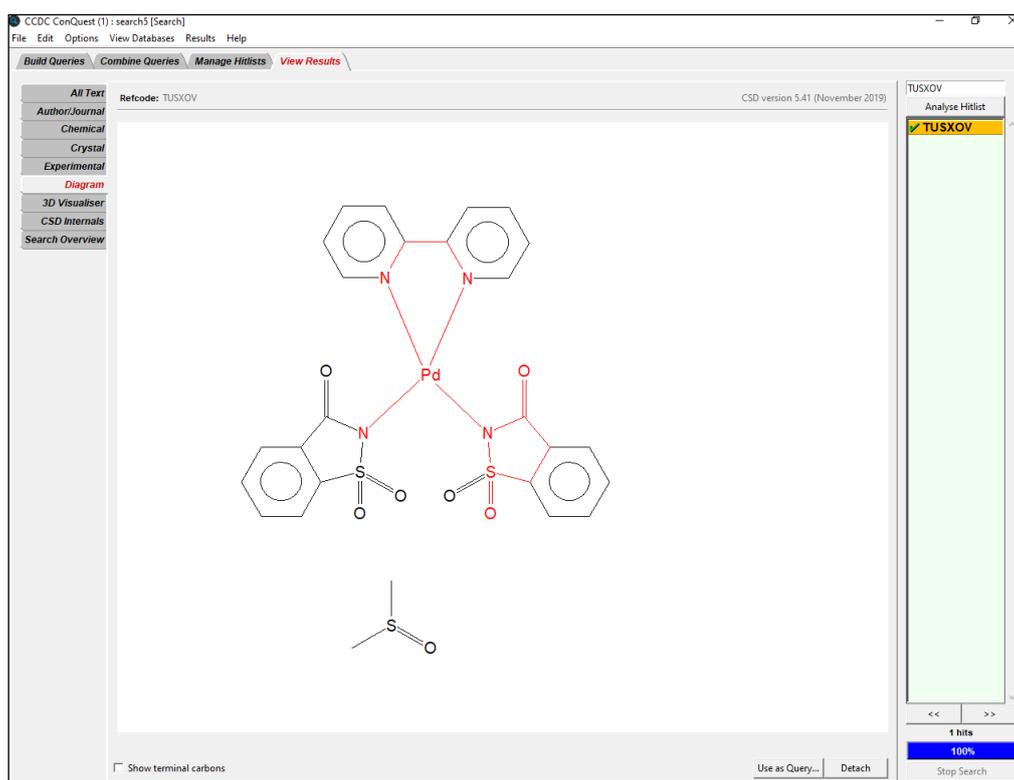


Figura 2.15.

- *3D Visualiser*: vista 3D de la molécula con opciones básicas de visualización como mover y rotar la molécula, así como medir distancias y ángulos. Si se requirieran opciones más avanzadas para un trabajo exhaustivo con la estructura,

ConQuest permite abrir la molécula en Mercury a través de la opción *Analyse Hitlist*.

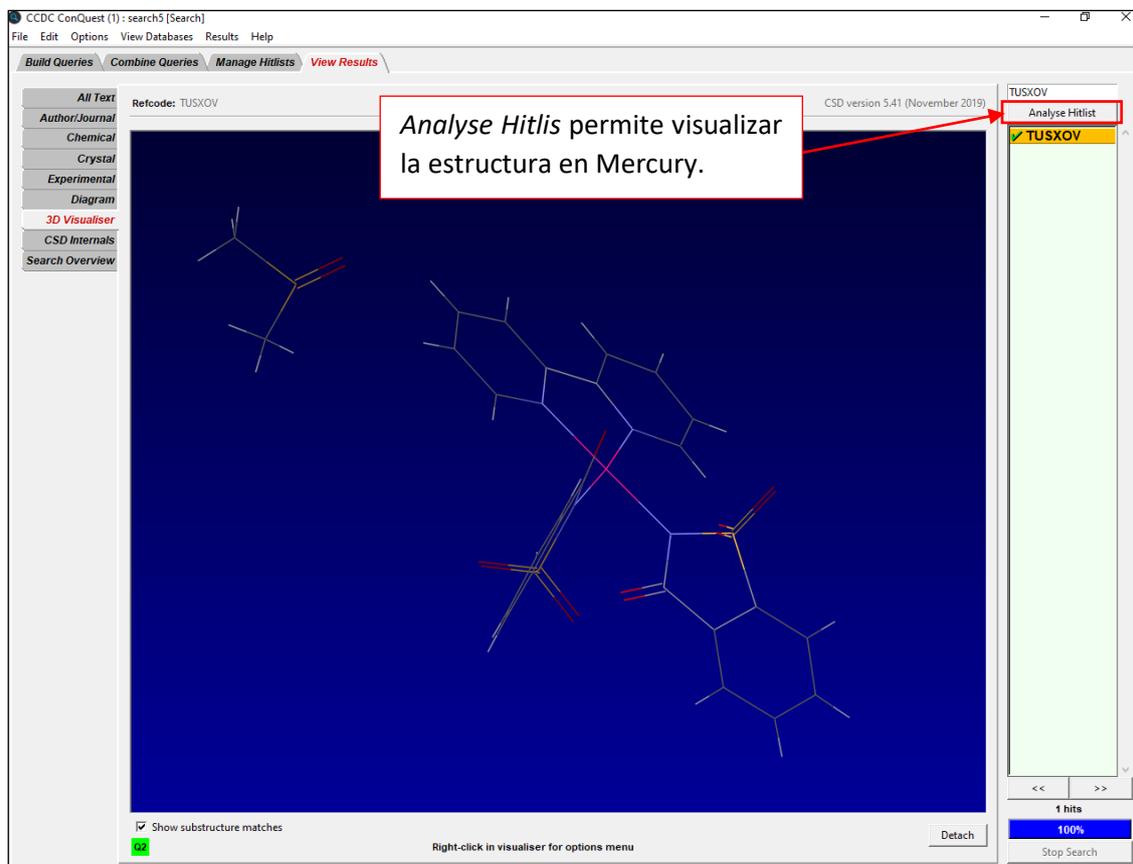


Figura 2.16.

- *CDS internals*: información adicional relacionada con el registro en CSD, como códigos de referencia que la estructura haya tenido asociados anteriormente, la fecha en la que accedió a la base de datos o fechas de modificaciones posteriores.

Figura 2.17.

- *Search Overview*: muestra un resumen de la búsqueda, filtros aplicados, etc.

Figura 2.18.

2.1.4. BÚSQUEDA DE COMPLEJOS DE PALADIO CON LIGANDOS N DADORES

Como ya se ha mencionado anteriormente, se tenía especial interés en aquellas estructuras constituidas por complejos de paladio(II) donde los ligandos estuviesen enlazados al paladio por átomos de nitrógeno neutros, como en el caso de la bipyridina, o aniónicos, como en el caso de los ligandos con grupos imidato. Además, de forma general se

buscaban complejos mononucleares de estructura plana cuadrada con un ligando bidentado y dos ligandos monodentados. Así pues, se dibujaron las siguientes subestructuras y se buscaron en la base de datos.

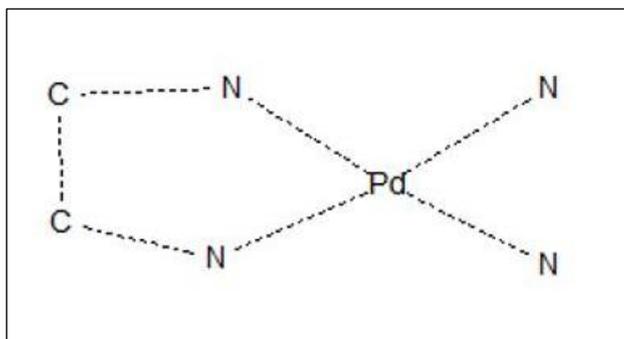


Figura 2.19.

En primer lugar, se hizo una búsqueda genérica de complejos que presentasen ligandos donde el átomo de nitrógeno actuase como dador de electrones, aplicando como única restricción que uno de los ligandos fuese bidentado (Figura 2.19). Nótese, además, que para representar los enlaces es suficiente con emplear la función *Any*. El resultado de la búsqueda se muestra en la pestaña *View results*. En este caso se obtuvieron más de 200 resultados, en su mayoría estructuras muy diferentes a las buscadas (macrociclos, complejos dinucleares, etc.). Así pues, se optó por afinar la búsqueda añadiendo a la subestructura el anillo mostrado en la Figura 2.20(a), donde la X representa cualquier átomo de la tabla periódica (con esto se buscaba centrar la búsqueda en ligandos semejantes al sacarinato).

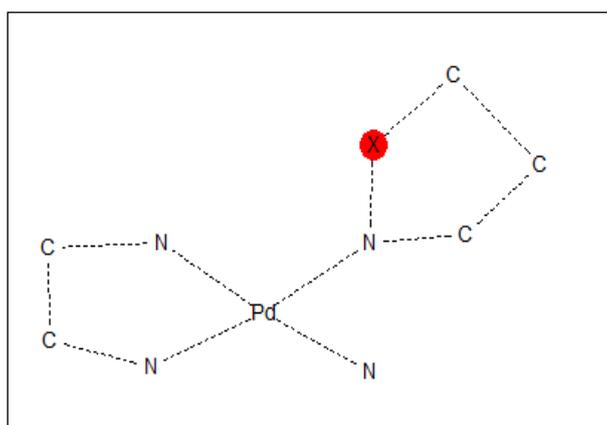


Figura 2.20(a).

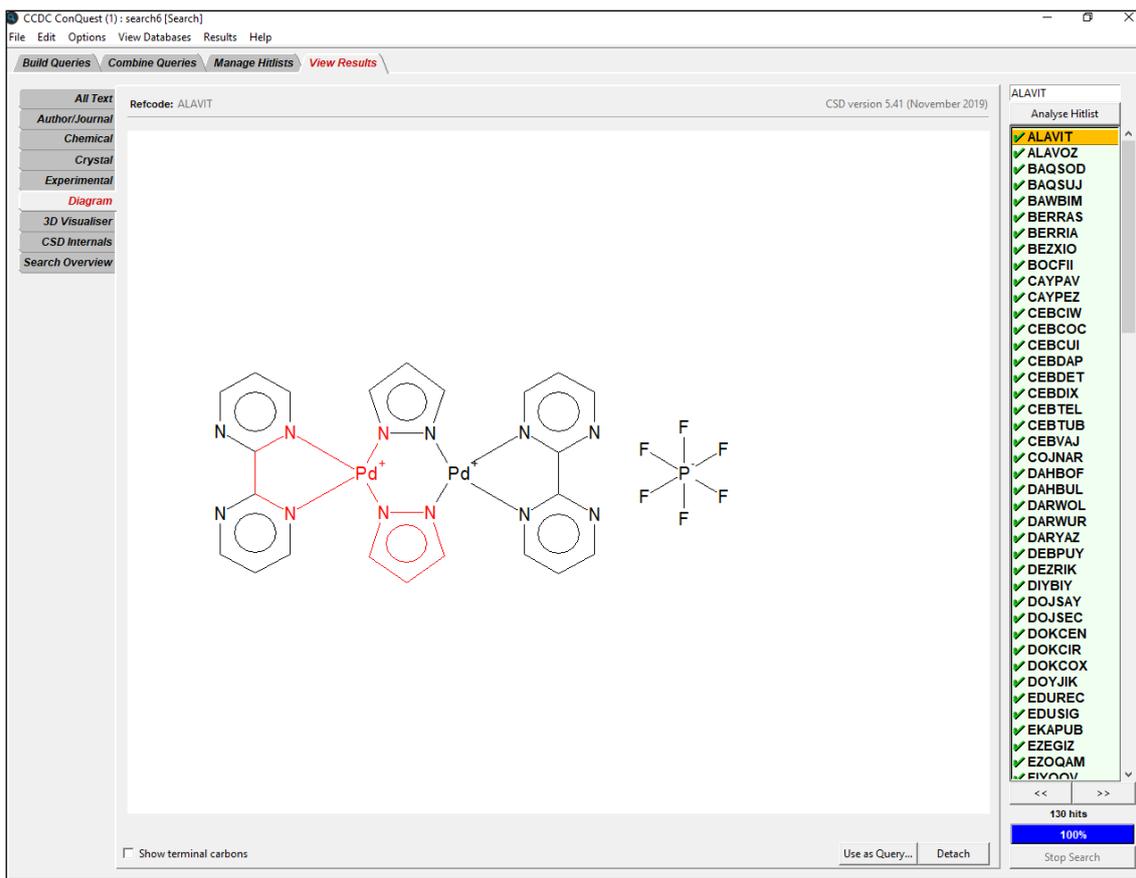


Figura 2.20(b).

Como se observa en la lista de la derecha (Figura 2.20(b)), el número de resultados sigue siendo muy elevado (130) y, revisándolos, se comprobó que en su mayoría se trataban de estructuras de poco interés para nuestro campo de estudio. Con el fin de acotar los resultados, se añadieron dos átomos de oxígeno de manera que la búsqueda se centrara en ligandos imidato, sacarinato o similares. Tras esta modificación, se obtuvo un único resultado (Figura 2.21(a)).

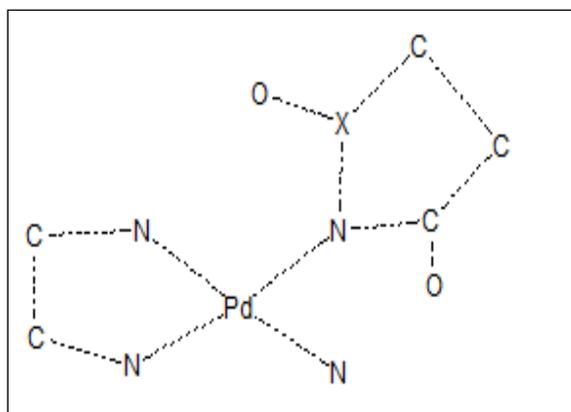


Figura 2.21(a).

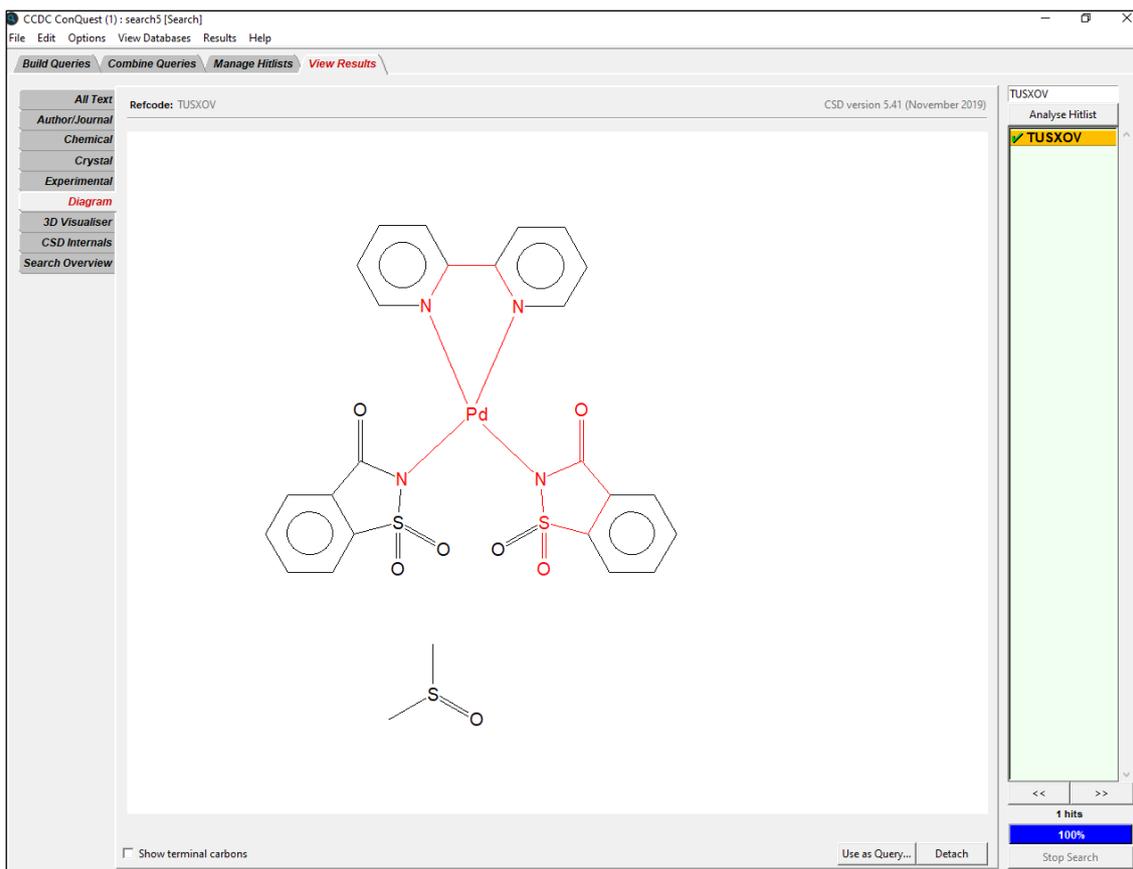


Figura 2.21(b).

La estructura proporcionada por el programa es el complejo bipyridinadisacarinatopaladio(II). Este es el complejo del que se había partido tras realizar el estudio bibliográfico y el cual había motivado nuestra búsqueda. Asimismo, se pudo comprobar mediante el menú de la izquierda, en la pestaña *Author/Journal*, que la estructura está registrada por E.Guney, V.T. Yilmaz y C. Kazak.

Figura 2.22.

Por otro lado, también resultan de interés aquellos complejos con ligandos bidentados como bpbz, tmeda o similares.

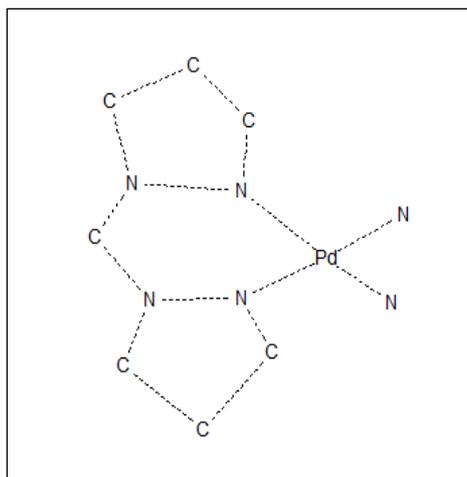
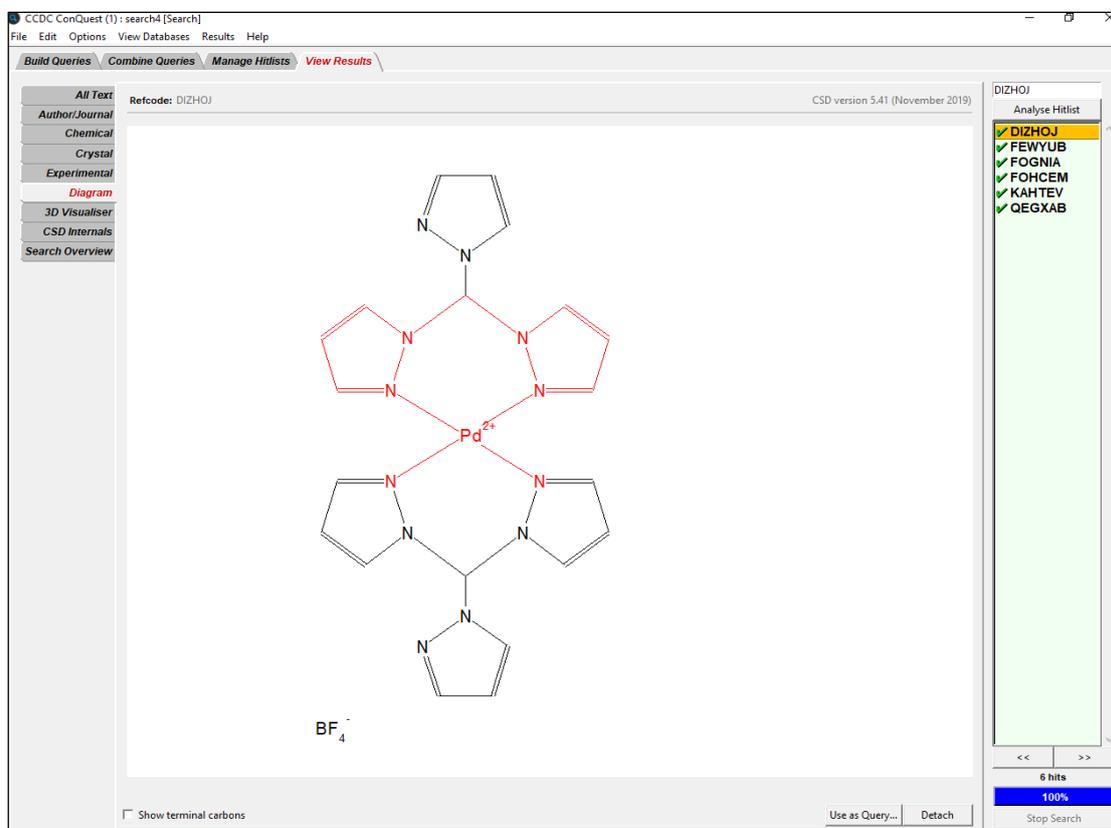


Figura 2.23.

Al dibujar la subestructura de la Figura 2.23 para buscar complejos con bpzm como ligando bidentado, de las 6 estructuras encontradas solo dos pueden resultar de interés. La primera está constituida por dos moléculas de tris(pirazol-1-il)metano, actuando como ligando bidentado. Además, como dicha molécula es un ligando neutro y el paladio es paladio(II), la estructura tiene carácter catiónico y forma un complejo iónico con el anión tetrafluoroborato, por lo que no es el tipo de complejo que se estaba buscando.

Figura 2.24. $[\text{Pd}(\text{tpzm})_2][\text{BF}_4]$.

El segundo complejo que podría resultar de interés se muestra en la Figura 2.24. Este vuelve a ser un complejo iónico, esta vez con bpzm y tmeda como ligandos quelato bidentados. Además, la estructura está registrada por nuestro grupo de investigación, tal y como pudimos comprobar a través de *Author/Journal*.

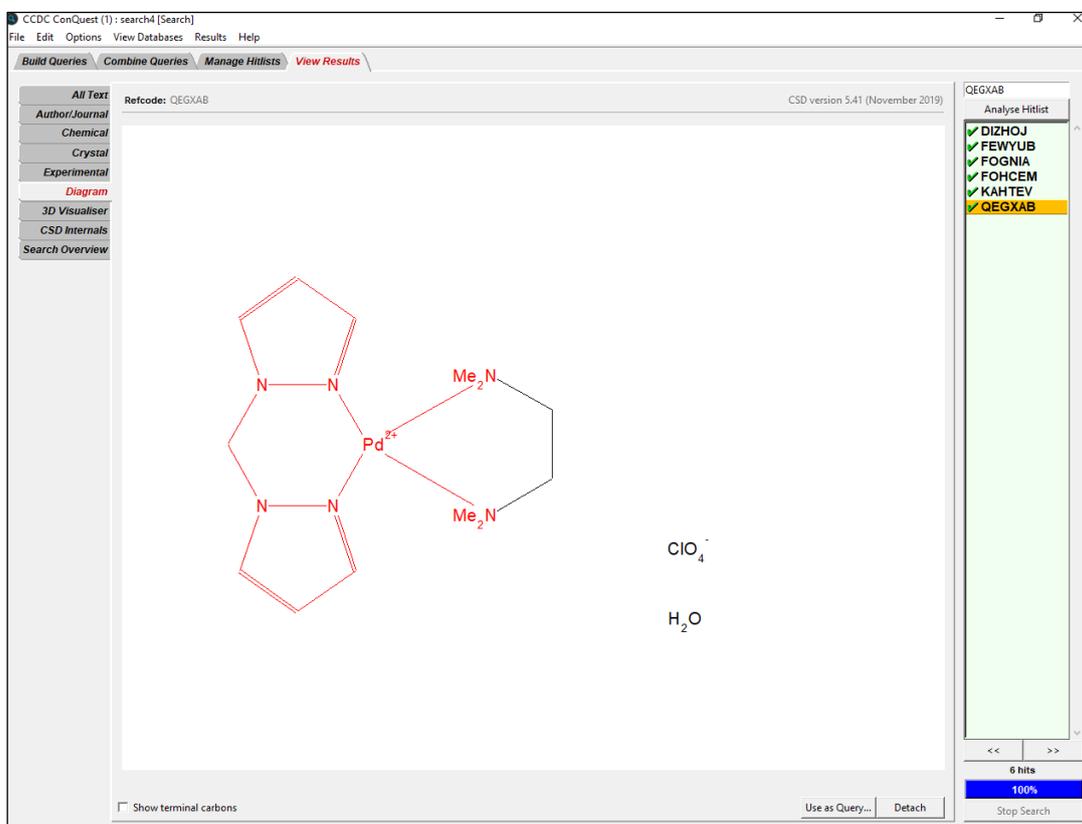


Figura 2.25.

Por último, se buscó de forma específica el ligando tmeda y el único resultado obtenido con potencial interés fue el mismo complejo iónico mostrado en la búsqueda anterior.

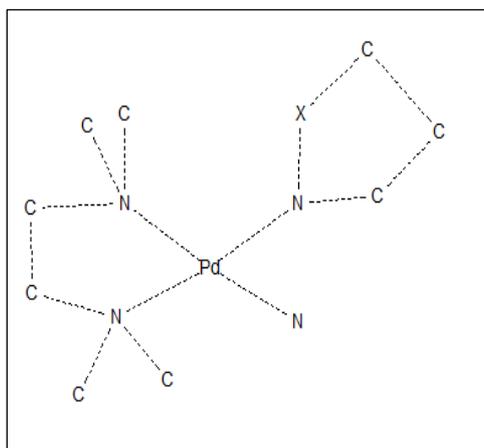


Figura 2.26.

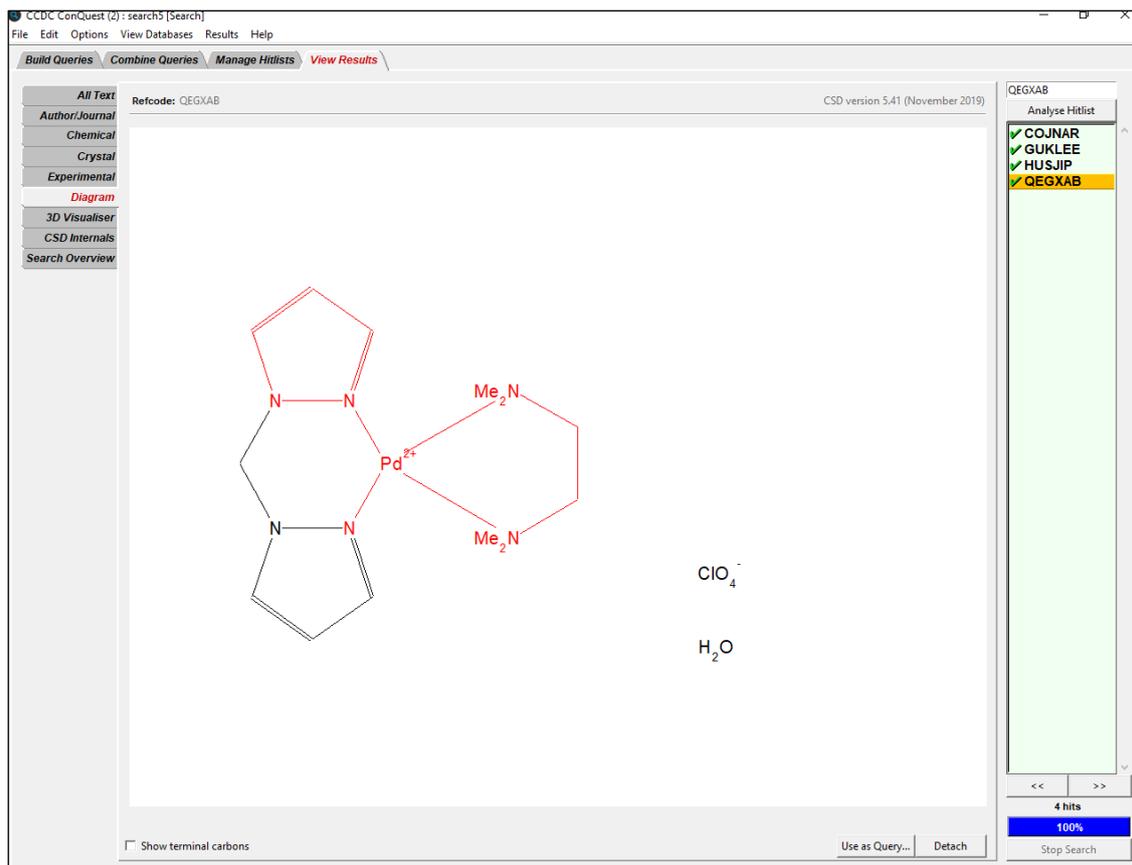


Figura 2.27. [Pd(bpzm)(tmeda)][ClO₄].

2.1.5. CONCLUSIONES DE LA BÚSQUEDA EN CONQUEST

Tras la búsqueda en ConQuest se puede concluir que no se encuentran registrados los complejos [Pd(bpzm*)(sac)₂], [Pd(tmeda)(sac)₂] ni [Pd(bipy)Br(succ)₂], lo que ha motivado su síntesis en el laboratorio. Por otra parte, sí se ha encontrado la estructura [Pd(bipy)(sac)₂], registrada por los autores de la publicación de la que partíamos. No obstante, se ha propuesto una ruta sintética alternativa para este complejo que podría significar una mejora con respecto a la empleada en dicha publicación.

Además, una vez conocidas las estructuras de complejos de paladio con ligandos N dadores que se encuentran registradas hasta la fecha, se abre la puerta a la búsqueda de nuevos complejos similares mediante la incorporación de diferentes ligandos.

2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.2.1. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON SACARINA Y LIGANDOS BIDENTADOS N^N DADORES

Como se ha reflejado en la introducción, el único precedente encontrado sobre rutas sintéticas para la obtención de complejos con dos ligandos sacarinato y un ligando bidentado N^N-dador fue llevado a cabo por Yilmaz²⁹ con bipyridina. Se parte de una reacción de metátesis con AgNO₃ y un complejo precursor clorado, [Pd(bipy)Cl₂]. El precipitado de AgCl₂ se elimina y el líquido filtrado se hace reaccionar con Na(bipy)₂·2H₂O para obtener el producto final. En este trabajo se ha desarrollado una ruta sintética diferente, donde el producto es obtenido directamente a partir de Pd(AcO)₂, sacarina y el ligando N^N-dador para obtener nuevos derivados del tipo [Pd(N^N)(sac)₂] N^N = bipy, tmeda y bpzm* (Figura 2.28).

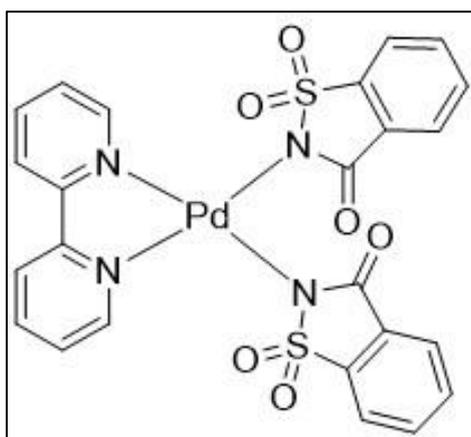


Figura 2.28(a). [Pd(bipy)(sac)₂].

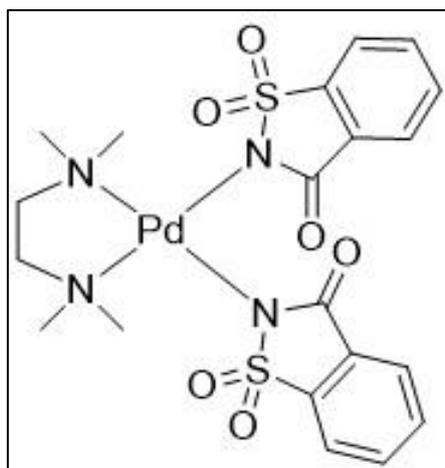
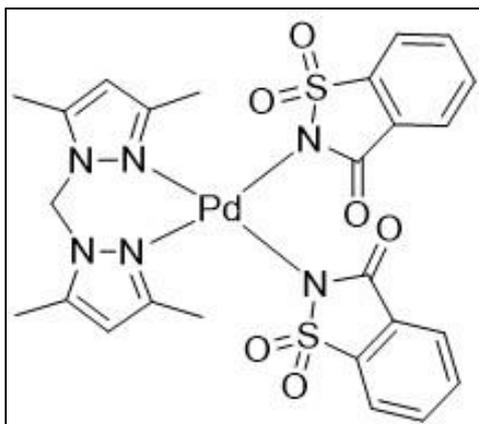
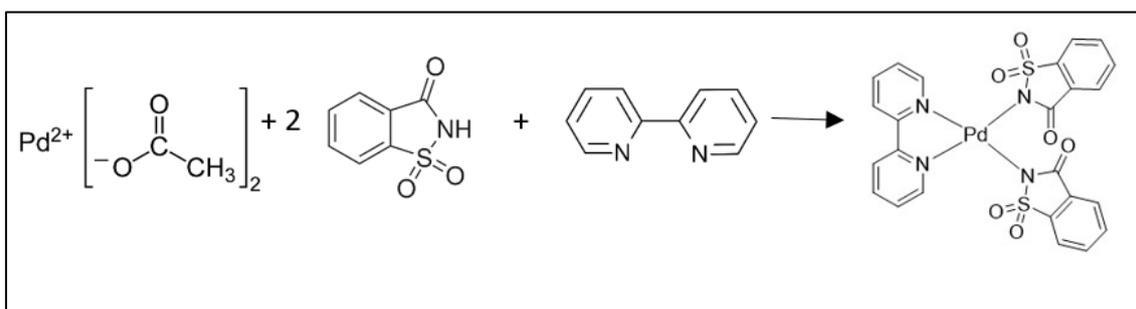


Figura 2.28(b). [Pd(tmeda)(sac)₂].

Figura 2.28(c). $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$.

A modo de ejemplo, la reacción con bipyridina se muestra en la Figura 2.29. Se empleó DMSO como disolvente.

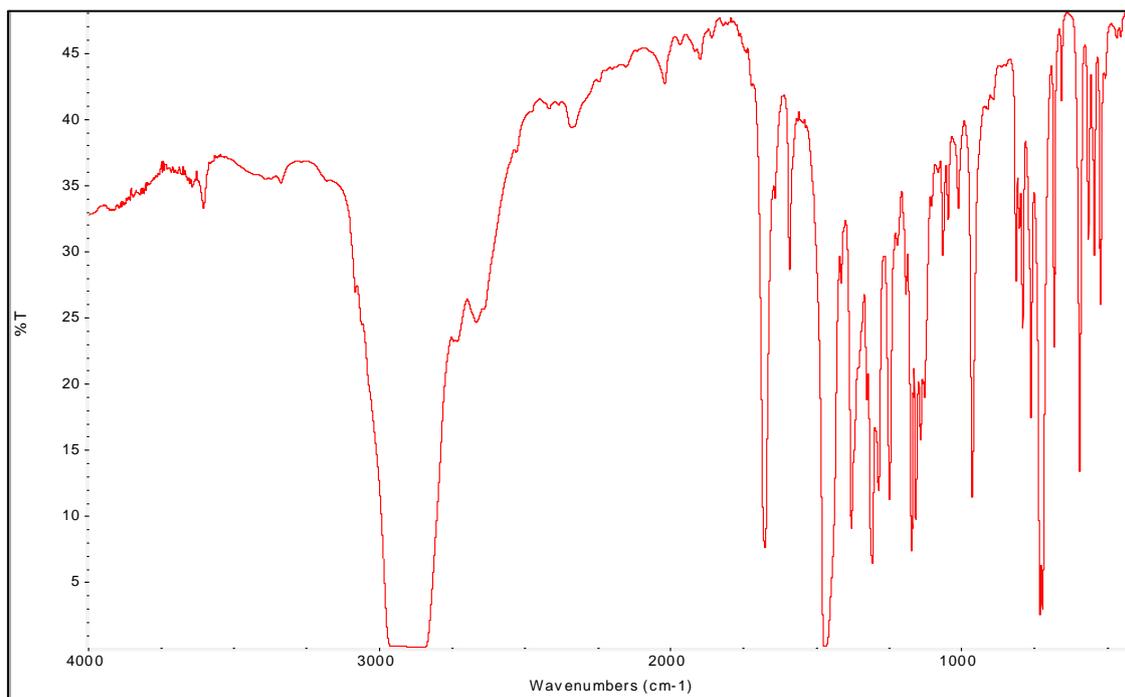
Figura 2.29. Reacción para la síntesis de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$.

Los espectros de infrarrojo muestran las absorciones características del radical 2,2-bipiridilo, a valores de 762 y 1601 cm^{-1} , del radical bpzm^* , en torno a 600 y 1560 cm^{-1} , y tmeda 592 y 812 cm^{-1} . Respecto a las vibraciones asignadas a sacarina, en todos los casos se observan bandas en torno a 966 y 1380 cm^{-1} .

Dichas absorciones coinciden con caracterizaciones anteriores registradas para la sacarina⁸⁵ (1350 y 950 cm^{-1}), correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo C-N-S. y así como una banda intensa en la región del grupo carbonilo en torno a 1680 cm^{-1} .

Tabla 2.2. Datos IR para $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{sac})_2]$.

| Complejo | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{imidato})$ | $\nu(\text{bipy})$ |
|--|--------------------------|---|-------------------------|
| $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$ | 1689 | 1375, 1308, 1250, 1177 y 1159, 1074, 970 vs | 1601, 796, 771, 762 |
| $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$ | 1688 | 1380, 1299, 1245, 1175 y 1156, 1075, 973 vs | 1560, 798, 676, 600 |
| $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$ | 1680 | 1378, 1311, 1245, 1171 y 1156, 1074, 966 vs | 812, 789, 760, 682, 592 |

Figura 2.30. Espectroscopía infrarroja para $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$.

Por otro lado, los resultados del ^1H RMN y ^{13}C RMN aparecen en la Tabla 2.3 y en la Figura 2.32. La nomenclatura empleada para referirse a protones y carbonos en bipy, bpzm* y sacarina es la siguiente:

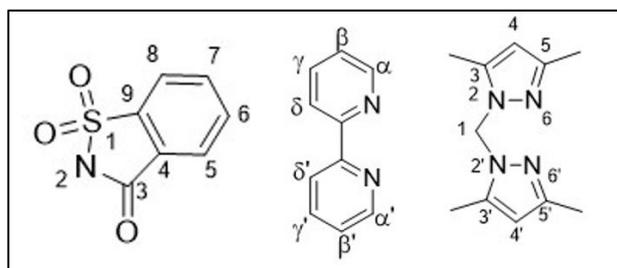


Figura 2.31. Nomenclatura para protones y carbonos.

En el espectro de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$, los protones de la 2,2'-bipiridina integran por duplicado debido a la simetría de la molécula. Estos se han identificado como un doblete a 8,70 ppm, un triplete a 8,43 ppm y un doblete a 8,22 ppm. El cuarto triplete, acoplado al doblete anterior, aparece dentro del juego de señales de la sacarina (en torno a 7,79 ppm). Dicho juego de señales aparece en el mismo rango en los tres compuestos. Los protones de bpzm^* y tmeda enlazados a carbonos alquílicos aparecen en la zona baja del espectro (2-3 ppm), tal y como cabía esperar.

Tabla 2.3. Datos RMN para $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{sac})_2]$.

| Complejo | ^1H | ^{13}C |
|--|---|---|
| $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$ | 8,70 (d, 2H; $\text{H}\alpha\text{-}\alpha'$, bipy, $J=7.8$ MHz) | 178.90 (2C; C3, sac) |
| | 8,43 (m, 2H; $\text{H}\beta\text{-}\beta'$, bipy) | 175.72 (2C; $\text{C}\epsilon\text{-}\epsilon'$, bipy) |
| | | 172.00 (2C; $\text{C}\alpha\text{-}\alpha'$, bipy) |
| | | 165.40 (2C; C9, sac) |
| | | 156.14 (1C; $\text{C}\gamma\text{-}\gamma'$, bipy) |
| | 8,22 (d, 2H; $\text{H}\delta\text{-}\delta'$, bipy, $J=5.1$ MHz) | 150.37 (2C; C4, sac) |
| | | 142.14 (2C; C7, sac) |
| | | 132.99 (1C; C6, sac) |
| | | 132.85 (1C; C6', sac) |
| | 7,79 (m, 10H; $\text{H}\gamma\text{-}\gamma'$ bipy + 8H sac) | 130.69 (2C; C5, sac) |
| | | 128.00 (2C; $\text{C}\delta\text{-}\delta'$, bipy) |
| | | 124.36 (1C; C8, sac) |
| 123.41 (1C; C8, sac) | | |
| | | 119.86 (2C; $\text{C}\beta\text{-}\beta'$, bipy) |
| $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$ | 7,75 (m, 3H; sac) | |
| | 7,68 (m, 2H; sac) | |
| | 7,61 (m, 3H; sac) | |
| | 3,46 (s, 6H; 2CH_3 , tmeda) | |
| | 2,77 (m, 4H; 2CH_2 , tmeda) | |
| | 2,63 (s, 6H; 2CH_3 , tmeda) | |
| $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$ | 7,73 (m, 8H; sac) | |
| | 7,52 (d, 1H; $\text{H}_\text{B}\text{-bpzm}^*$, $J=15.6$ MHz) | |
| | 7,06 (d, 1H; $\text{H}_\text{A}\text{-bpzm}^*$, $J=15$ MHz) | |
| | 6,09 (s, 2H; 4,4', bpzm^*) | |
| | 2,43 (s, 6H; $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$, bpzm^*) | |
| | 2,19 (s, 6H; $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$, bpzm^*) | |

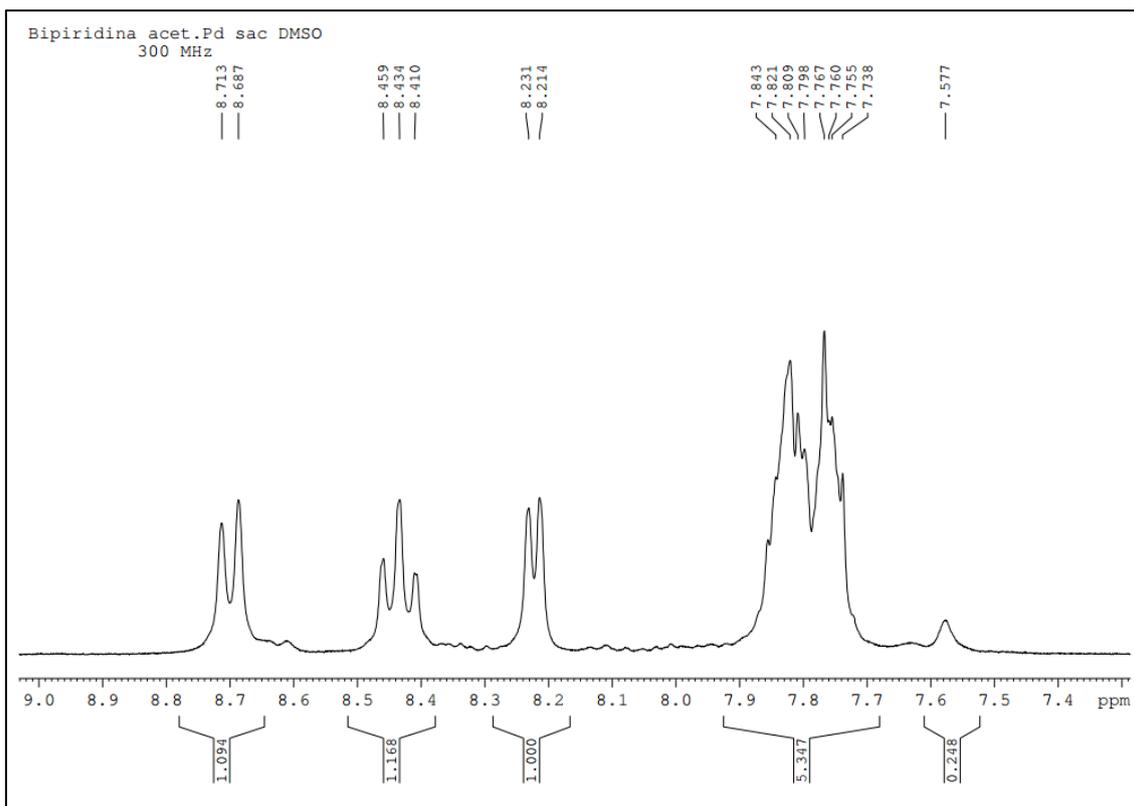


Figura 2.32. ^1H RMN para $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$.

Por otra parte, se han identificado las señales pertenecientes al ^{13}C RMN, donde los carbonos cuaternarios aparecen en la zona más alta del espectro (178,9-165,4 ppm), puesto que se encuentran más desapantallados. En este caso, pese a la simetría de la molécula, algunos de los carbonos de sacarina han dado lugar a dos señales diferenciadas, aunque muy cercanas en el espectro, como es el caso del carbono 6 de la sacarina.

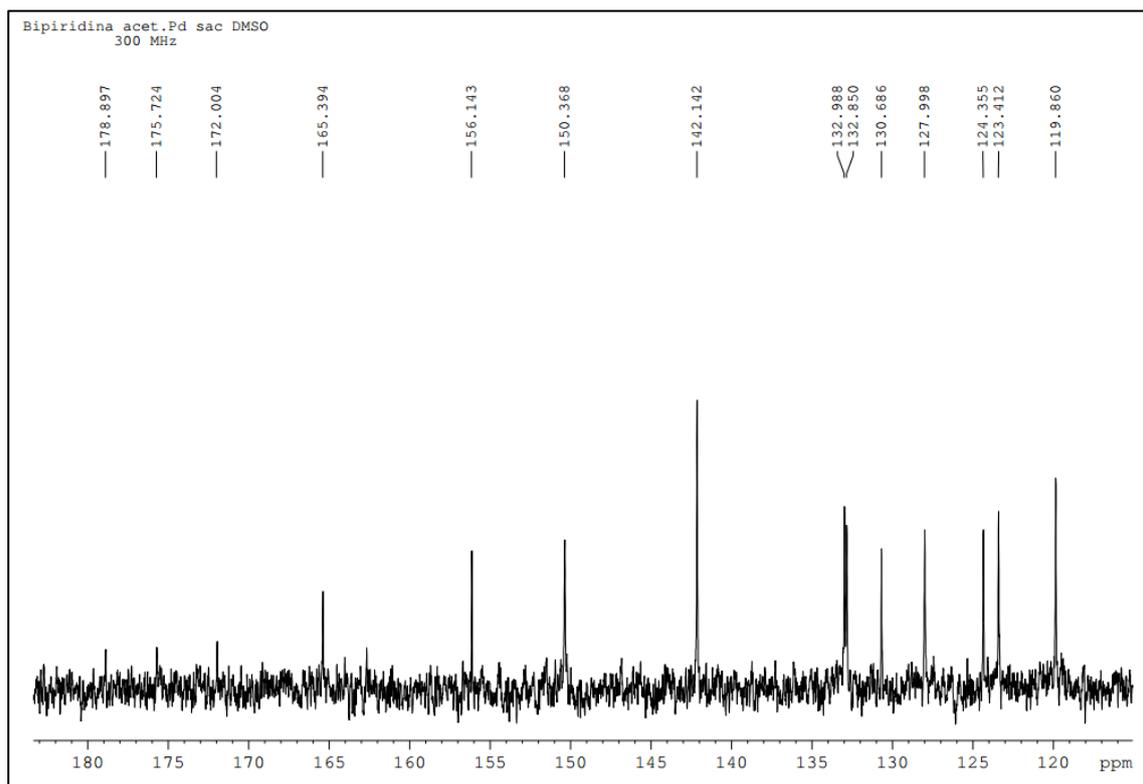


Figura 2.33. ^{13}C RMN para $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$.

Asimismo, se han caracterizado los nuevos complejos mediante espectrometría de masas FAB (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Datos FAB para $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{sac})_2]$.

| Complejo | Fragmento | m/z |
|--|---|-----|
| $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$ | $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})]^+$ | 443 |
| | $[\text{Pd}(\text{bipy})]^{2+} + \text{Acetonitrilo}$ | 304 |
| $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$ | $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2] + \text{DMSO}$ | 663 |
| | $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})]^+$ | 404 |
| | $[\text{Pd}(\text{tmeda})]^{2+}$ | 221 |
| $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$ | $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$ | 675 |
| | $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})]^+$ | 492 |
| | $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)]^{2+}$ | 311 |

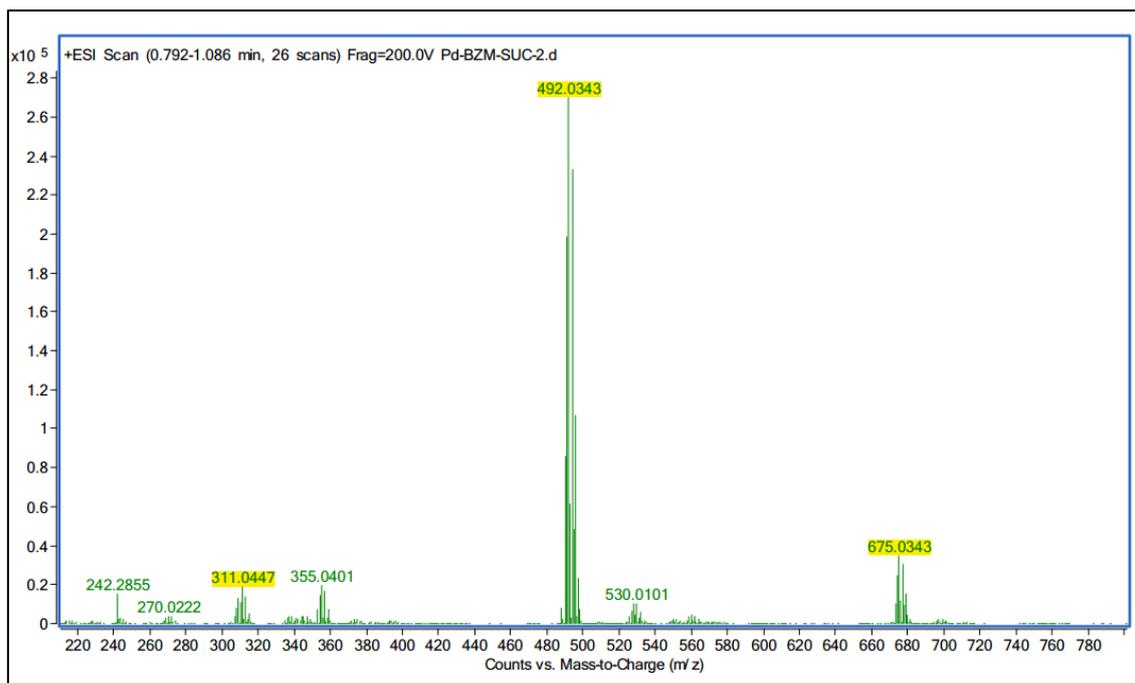


Figura 2.34. FAB para $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$.

Los tres casos presentan un modelo de fragmentación muy similar. En todos ellos se han detectado los cationes $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{sac})]^+$ y $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$, pertenecientes a la pérdida uno y dos sacarinos, respectivamente. No obstante, el ion molecular aparece en el espectro de $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$ y $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$, pero no en el de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$. Una posible causa de su ausencia podría ser la formación de un aducto no identificado.

2.2.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON N-BROMOSUCCINIMIDA Y LIGANDOS BIDENTADOS N[^]N-DADORES

La síntesis de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$ se ha llevado a cabo mediante la adición oxidativa de N-bromosuccinimida. Reacciones similares, como la llevada a cabo por Fairlamb^{46(a)}, donde se hace reaccionar $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ con PPh_3 (i) y posteriormente con N-bromosuccinimida (ii) para obtener $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}(\text{succ})]$, sugerían que se pudiera proceder de igual manera con los ligandos N[^]N-dadores. Así, se propuso reemplazar las fosfinas por nuestros ligandos, de manera que la reacción procediera de forma análoga: la bipy desplaza a la dba en una primera reacción y la N-bromosuccinimida oxida el Pd(0) a Pd(II), acoplándose los aniones bromuro y succinimidato como ligandos. Al tratarse de una adición oxidativa, es posible emplear directamente un precursor muy común en química de la coordinación, como es el $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$.

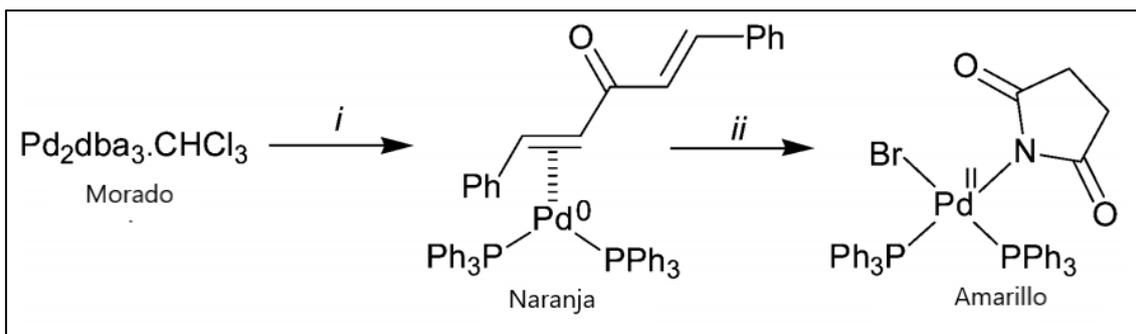


Figura 2.35. Reacción empleada por Fairlamb para la síntesis de [Pd(PPh₃)₂Br(succ)].

Así, se procedió de forma análoga en la síntesis de [Pd(bipy)Br(succ)], tal y como se muestra en la reacción de la Figura 2.36. Como disolvente se empleó CHCl₃. La obtención de este complejo abre una nueva vía que posibilita el estudio de esta reacción con diferentes ligandos N[^]N-dadores.

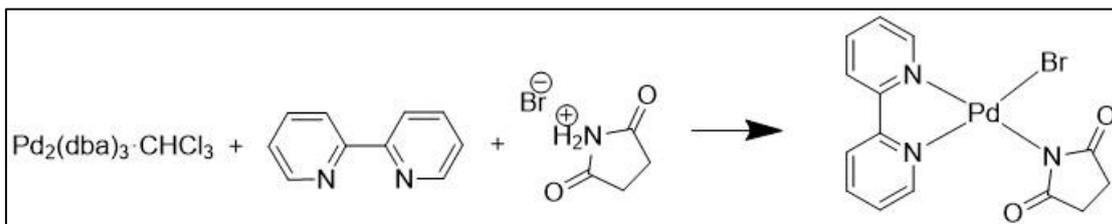


Figura 2.36. Nueva ruta empleada en la síntesis de [Pd(bipy)Br(succ)].

Por otro lado, se ha caracterizado el compuesto mediante espectroscopía infrarroja (Tabla 2.5). Los espectros de infrarrojo muestran las bandas de absorción intensas características del radical (2,2-bipiridilo), 771 y 1601 cm⁻¹. Respecto a las vibraciones asignadas a la succinimida, se observa la banda correspondiente en la región del grupo carbonilo: 1625 cm⁻¹.

Tabla 2.5. Datos IR para [Pd(bipy)Br(succ)].

| Complejo | v(C=O) | v(bipy) |
|--------------------|--------|----------------------|
| [Pd(bipy)Br(succ)] | 1625 | 1601,1494, 1232, 771 |

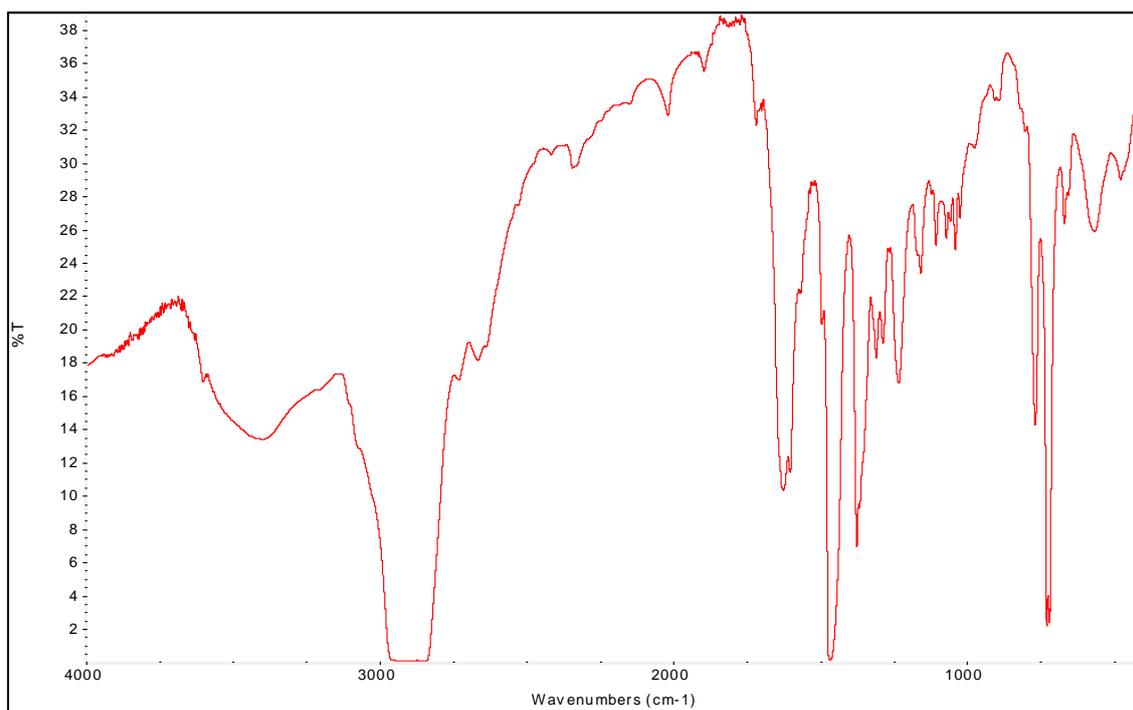


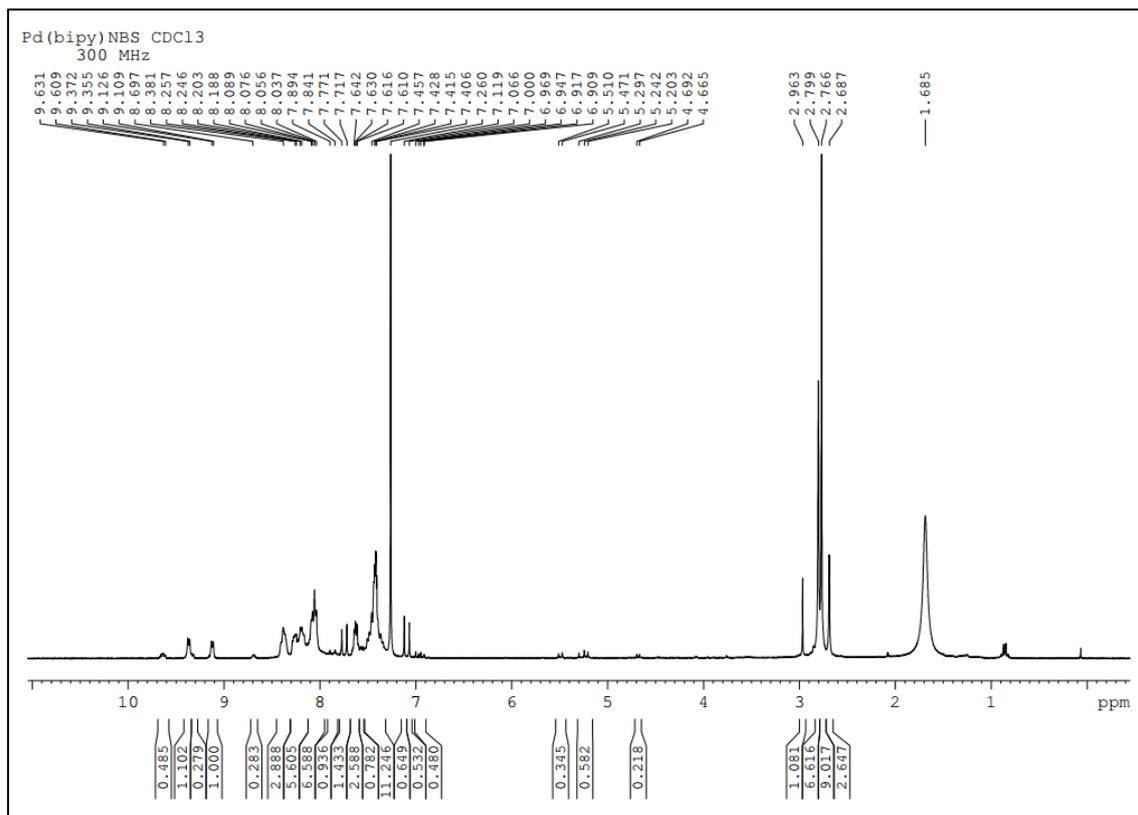
Figura 2.37. Espectroscopía infrarroja para [Pd(bipy)Br(succ)].

También se ha caracterizado el complejo por ^1H RMN, donde se ha identificado el juego de señales de la bipyridina en la zona aromática del espectro (7,09-7,74 ppm). Los protones de la succinimida, menos desapantallados, se encuentran en la zona baja del espectro (2,76 ppm). Sin embargo, las señales obtenidas aparecen acompañadas de otras atribuibles a la descomposición en el disolvente deuterado o la presencia de otras especies en disolución, como [Pd(bipy)Br₂]. Para mayor fiabilidad de los resultados sería recomendable repetir la medición en otros disolventes, así como realizar también un análisis por ^{13}C RMN.

Tabla 2.6. Datos NMR para [Pd(bipy)Br(succ)].

| Complejo | ^1H |
|---------------------------|---|
| [Pd(bipy)Br(succ)] | 7,74 (d, 2H; H α - α' , bipy, J=16,8 MHz) |
| | 7,62 (m, 2H; H β - β' , bipy) |
| | 7,41 (m, 2H; H γ - γ' , bipy) |
| | 7,09 (d, 2H; H δ - δ' , bipy, J=16 MHz) |
| | 2,76 (d, 4H; 2CH ₂ , succ, J=12,4 MHz) |

Figura 2.34.

Figura 2.38. ^1H RMN para $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$.

Por otro lado, los resultados obtenidos en el espectrómetro de masas FAB parecen indicar la presencia de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$ en la muestra. Así, se ha detectado tanto el ion molecular como los cationes $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})]^+$ y $[\text{Pd}(\text{bipy})]^{2+}$, donde la molécula se ha fragmentado perdiendo el ion bromuro en el primero y los iones bromuro y succinimidato en el segundo. Además, se han buscado en el espectro de la Figura 2.39 los fragmentos $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}]^+$ y $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}_2]$, sin resultado. Esto descartaría la posibilidad de que el complejo formado inicialmente fuera $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}_2]$ o de que la bipy no se hubiera enlazado al paladio como ligando.

Tabla 2.7. Datos FAB para $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$.

| Complejo | Fragmento | m/z |
|--|--|-----|
| $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$ | $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$ | 440 |
| | $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})]^+$ | 359 |
| | $[\text{Pd}(\text{bipy})]^{2+}$ | 262 |

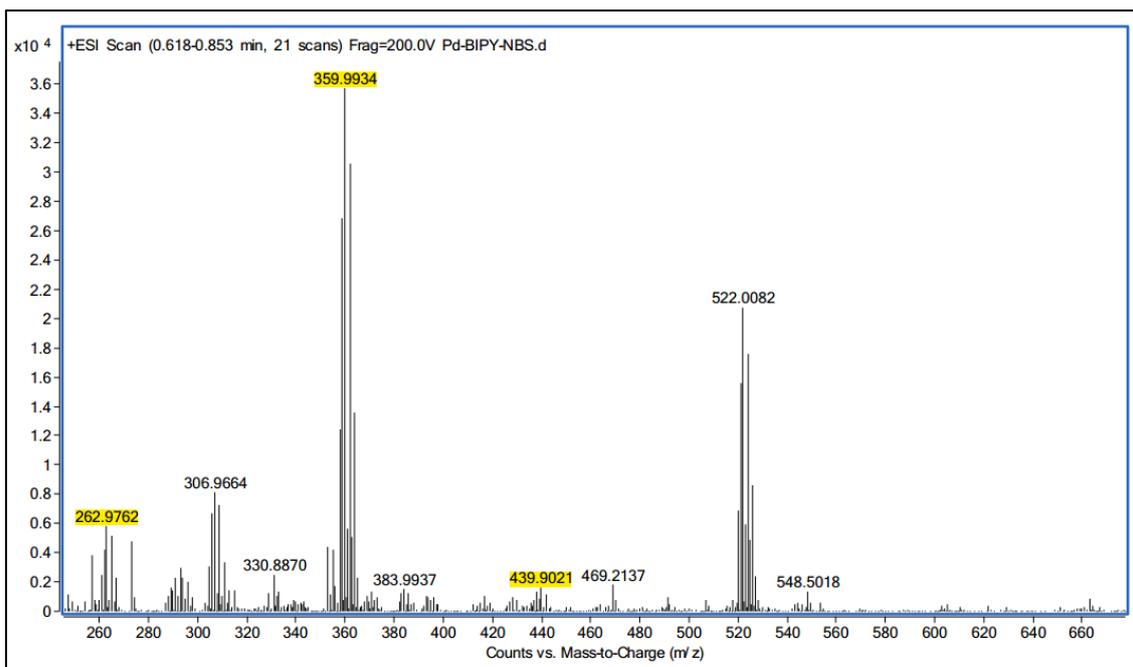


Figura 2.39. FAB para [Pd(bipy)Br(succ)].

Por último, se prepararon cristales por difusión de vapor, empleando CHCl_3 como disolvente, y n-hexano como precipitante. La estructura obtenida se determinó por difracción de rayos-X y se muestra en la Figura 2.40. El complejo cristalizado, contrario a lo que cabía esperar, es $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}_2]$. Partiendo de los datos proporcionados por el espectrómetro de masas se puede concluir que la sustitución del ion succinimidato por Br^- tiene lugar en el proceso de cristalización. Las distancias y ángulos entre átomos aparecen recogidos en la Tabla 2.8.

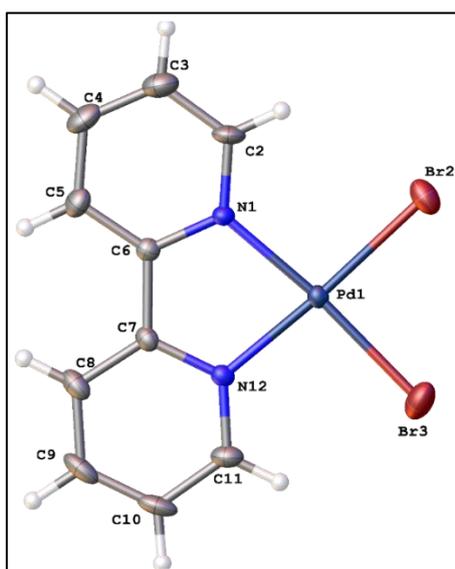
Figura 2.40. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$.

Tabla 2.8. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°] para [Pd(bipy)Br(succ)].

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Pd(1)-N(12) | 2.029(4) | N(12)-Pd(1)-Br(2) | 176.58(14) |
| Pd(1)-N(1) | 2.032(5) | N(1)-Pd(1)-Br(2) | 95.79(12) |
| Pd(1)-Br(3) | 2.3758(9) | Br(3)-Pd(1)-Br(2) | 89.03(3) |
| Pd(1)-Br(2) | 2.3968(9) | C(2)-N(1)-C(6) | 118.6(5) |
| N(12)-Pd(1)-N(1) | 80.79(18) | C(2)-N(1)-Pd(1) | 127.0(4) |
| N(12)-Pd(1)-Br(3) | 94.38(14) | C(6)-N(1)-Pd(1) | 114.4(4) |
| N(1)-Pd(1)-Br(3) | 174.58(13) | | |

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos de los compuestos preparados se realizaron en la región comprendida entre 4000 y 500 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. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los espectros de ^1H -RMN, y ^{13}C -RMN fueron realizados tanto en un espectrofotómetro Bruker modelo Avance 200, 300 y 400 MHz, utilizando como patrón interno el tetrametilsilano en los dos primeros. Los disolventes utilizados fueron DMSO deuterado y cloroformo deuterado.

3.1.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS F.A.B

El análisis por espectrometría de masas fue realizado en un Agilent Technologies ICP-Masas, modelo 7900. 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.

3.1.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL

Los cristales de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$ fueron introducidos en un Mitigen Micronount antes de ser transferidos a la corriente de gas líquido de un difractor Bruker D8 Quest. Los datos fueron recopilados con radiación de $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) en escáneres en modo ω y φ . La corrección de la absorción para el compuesto se basó en multi-escáneres.

La estructura fue disuelta por métodos directos (SHELXS-97) y el refinado de la matriz completa se realizó por mínimos cuadrados en F^2 utilizando el programa SHELXL-2018/3. Todas las posiciones no pertenecientes a átomos de oxígeno fueron refinadas

con factores de temperatura anisotrópicos. Los gráficos fueron dibujados con Olex2 (versión 1.2.10).

3.2. PREPARACIÓN DE SUSTANCIAS DE PARTIDA

3.2.1. PREPARACIÓN DE $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$

3.2.1.1. Preparación de 1,5-difenil-(E,E)-1,4-pentadien-3-ona (dibenzalacetona)

Se disuelven 2,5 g de NaOH en 25 ml de agua, se añaden 20 ml de etanol y se deja enfriar la mezcla, con agua con hielo si es necesario, hasta unos 20-25 °C. En un tubo de ensayo se prepara una segunda disolución con 2,5 ml ($24,62 \times 10^{-3} \text{ mol}$) de benzaldehído y 1 ml ($13,59 \times 10^{-3} \text{ mol}$) de acetona. Se añade la mitad de esta disolución sobre la sosa manteniendo una agitación vigorosa con un núcleo magnético y se observa la aparición de un precipitado amarillo.

Se mantiene la agitación durante 15 minutos y entonces se vierte el resto de la disolución de benzaldehído y acetona. Cuando la disolución haya terminado de precipitar (unos 30 minutos) se filtra al vacío en un embudo de placa, lavando con agua fría y etanol para eliminar el álcali. El sólido amarillo resultante se deja secar a temperatura ambiente sobre el papel de filtro durante 24 h y se pesa. Se obtienen 1,8645 g (64,74%) de dibenzalacetona (dba).



Figura 3.1. Dibenzalacetona sin recristalizar.

Finalmente, el producto es recrystalizado con 4,6 ml de acetato de etilo caliente (unos 2,5 ml por g) obteniéndose 1,5066 g (52,31%) de producto final.



Figura 3.2. Dibenzalacetona recrystalizada con acetato de etilo.

3.2.1.2. Preparación de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$

Se introducen 200 mg ($8,9 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en un matraz de 25 ml con un agitador magnético. Seguidamente, se añaden 730 mg ($8,9 \times 10^{-3}$ mol) de acetato de sodio, 417 mg ($17,8 \times 10^{-4}$ mol) de dibenzalacetona y 10 ml de metanol. La mezcla se deja reaccionar bajo agitación a 40 °C durante 3 h. Tras completarse la reacción se ha formado un precipitado marrón.



Figura 3.3. Precipitado marrón formado en la preparación de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.

El sólido se filtra y se lava primero con 2×3 ml de MeOH y después con 3×3 ml de agua. Se desecha el líquido filtrado y el sólido se hace pasar a través del filtro

redisolviéndose en CHCl_3 (~25 ml). Puesto que la acidez del cloroformo puede reducir críticamente el rendimiento y la pureza del producto final es recomendable emplear cloroformo recientemente purificado (lavado con agua, secado con CaCl_2 y destilado con P_2O_5).

La disolución se evapora y el sólido resultante se redissuelve en una cantidad mínima de cloroformo (~5 ml). Se añaden 20 ml de acetona y la mezcla resultante se deja toda la noche en la nevera a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Los cristales de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ se filtran y se lavan con 2×5 ml de acetona fría ($5\text{ }^\circ\text{C}$). Por último, se secan a vacío a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Tanto durante la evaporación como durante el secado la temperatura no debe sobrepasar los $40\text{ }^\circ\text{C}$, ya que, a temperaturas superiores, el $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ descompone a Pd black/nanopartículas de paladio.

El producto final se pesa, obteniéndose 285,6 mg (62%) de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$. El bajo rendimiento obtenido puede deberse a la pureza del cloroformo empleado o a errores humanos durante la preparación del compuesto (al evaporar el cloroformo la temperatura excedió los $40\text{ }^\circ\text{C}$ momentáneamente, antes de estabilizarse por completo).

3.2.2. PREPARACIÓN DEL LIGANDO BIS(3,5-DIMETILPIRAZOL-1-IL)METANO (BPZM*)

Una mezcla de 5 g (52×10^{-3} mol) de 3,5-dimtilpirazol, 0,8 g ($2,57 \times 10^{-3}$ mol) de bromuro de tetrabutil amonio, 7,1 g (52×10^{-3} mol) de carbonato potásico anhidro y 4 g (70×10^{-3} mol) de KOH recientemente pulverizado se agita vigorosamente en CH_2Cl_2 (153 ml), a reflujo, durante 8 h. Transcurrido este tiempo se filtra en caliente, recogiendo por un lado la disolución sobre sulfato de magnesio anhidro y por otro el residuo sólido que se agita de nuevo en CH_2Cl_2 caliente para arrastrar la mayor parte del compuesto.

Se repite este proceso un par de veces y, finalmente, se juntan todas las fracciones, dejando agitar 15 minutos más sobre sulfato de magnesio, se separa este por filtración y se lleva a sequedad, obteniéndose el producto crudo.

El sólido blanco cristalino se obtiene por sublimación a $110\text{ }^\circ\text{C}$ en el dedo frío de la Figura 3.4, donde la temperatura se controla con un baño de aceite.

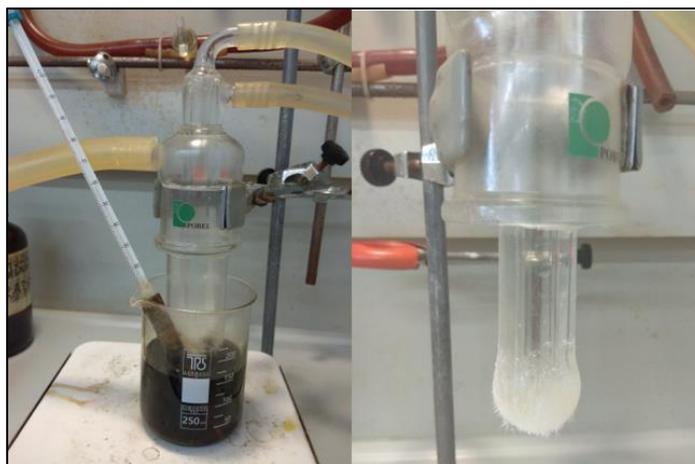


Figura 3.4. Montaje del dedo frío (izquierda) y bpzm* puro solidificado en el dedo frío (derecha).

3.3. PREPARACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON LIGANDOS NEUTROS N[^]N DADORES

3.3.1 PREPARACIÓN DE [Pd(N[^]N)(sac)₂]

Se han empleado como ligandos bidentados (N[^]N): bipyridina (bipy), bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano (bpzm*) y N,N,N',N'-tetraetilendiamina (tmeda).

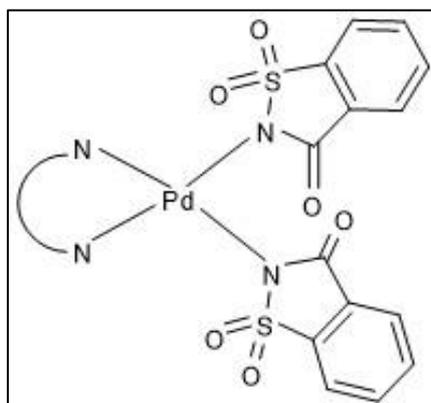


Figura 3.5. [Pd(N[^]N)(sac)₂]

3.3.1.1. Preparación de [Pd(bipy)(sac)₂]

Se añaden 0,1 g de acetato de paladio (PM = 224,508 g/mol, $0,445 \times 10^{-3}$ mol) en 10 ml de diclorometano, obteniéndose una suspensión de color marrón-anaranjado. A continuación, se añaden 0,1648 g de sacarina (183,19 g/mol, $0,89 \times 10^{-3}$ mol). La disolución se vuelve de color naranja más claro.



Figura 3.6. Suspensión marrón-anaranjado (izquierda) y naranja pálido (derecha).

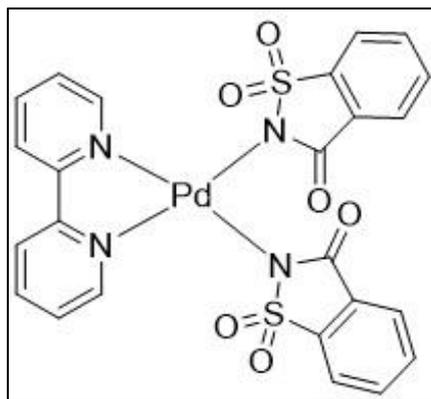
Por otro lado, se prepara una disolución con 0,0703 g de piridina (156,188 g/mol, $0,445 \times 10^{-3}$ mol) en 10 ml de diclorometano. Esta disolución se añade gota a gota sobre la primera, volviéndose más amarilla.

Se deja agitar 24 h, empezando a formarse un precipitado blanco al cabo de 20 minutos. Se filtra a vacío en embudo de placa, lavando con éter dietílico. Se pesan 0,13 g (46,6%) de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$.



Figura 3.7. $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{sac})_2]$.

- **Fórmula Molecular:** $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Pd}$
- **Masa Molecular:** 626,97 g/mol
- **Fórmula Desarrollada:**

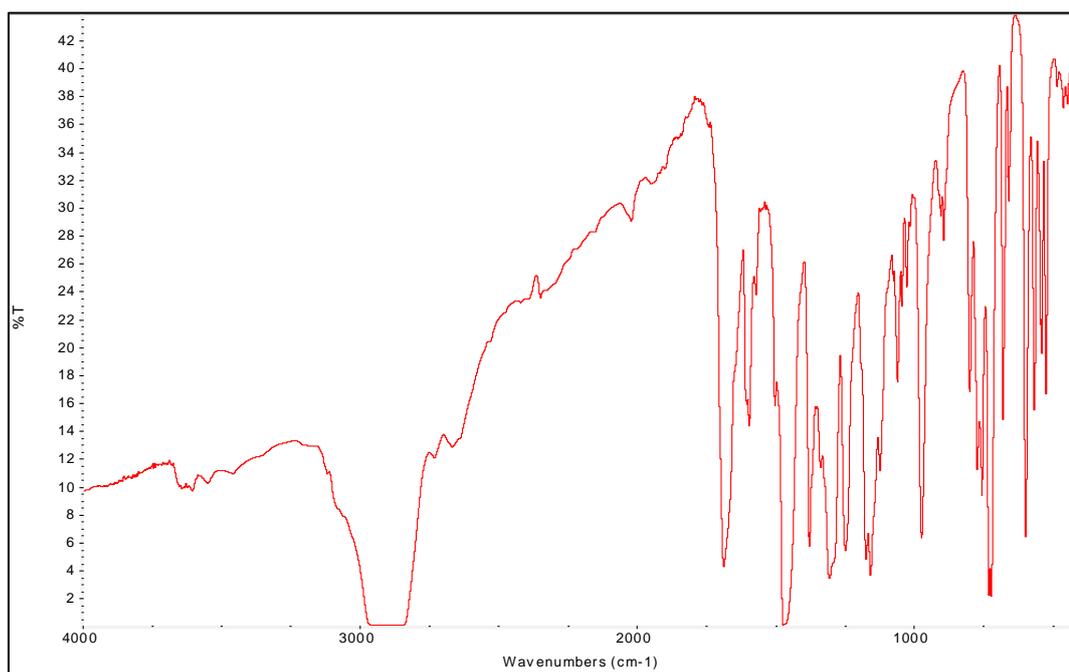


- **Características generales:**

| | |
|------------------------|--------|
| Color | Blanco |
| Rendimiento (%) | 46,6 |

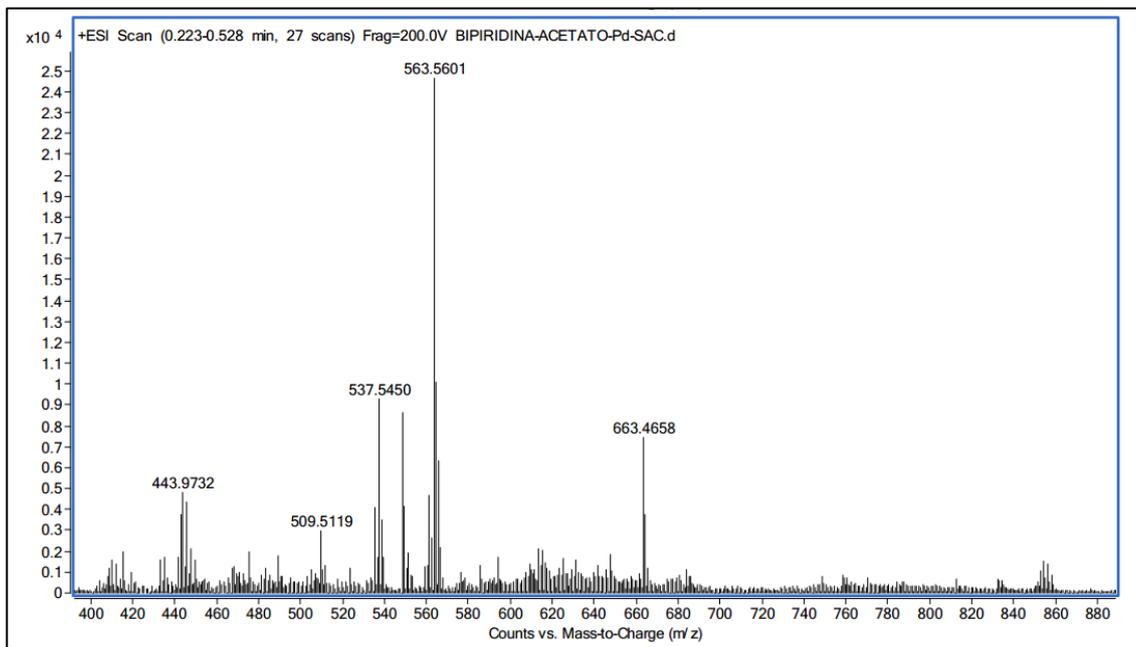
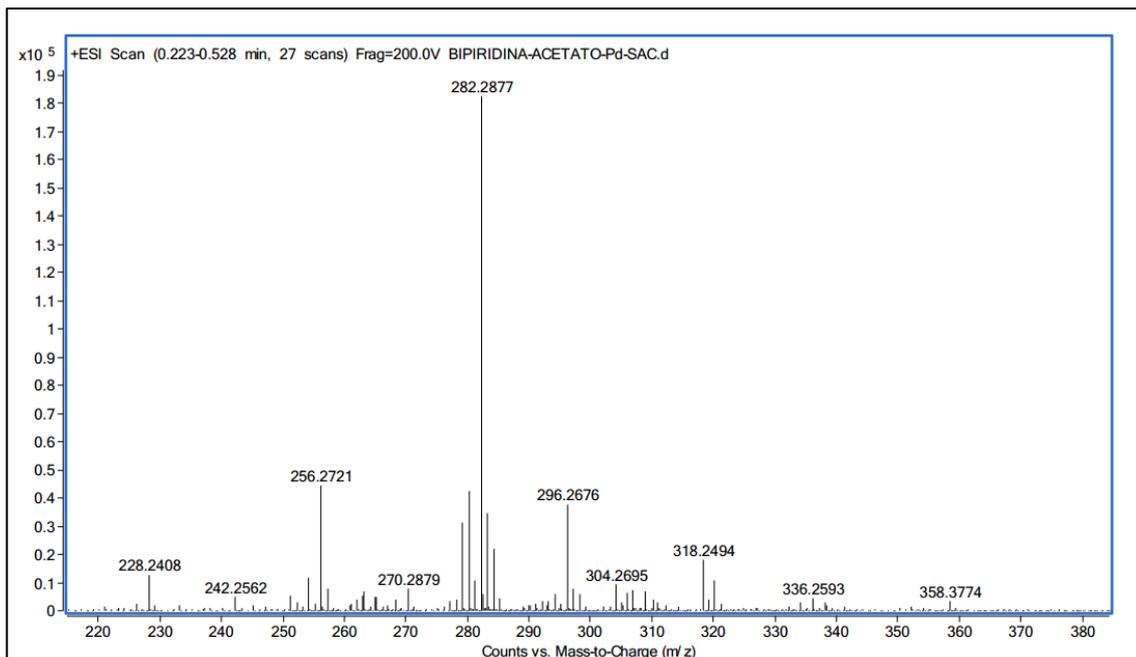
- **I.R. (cm⁻¹):**

| | |
|-------------|-----------|
| Bipy | 770,1605 |
| Sac | 1564,1734 |



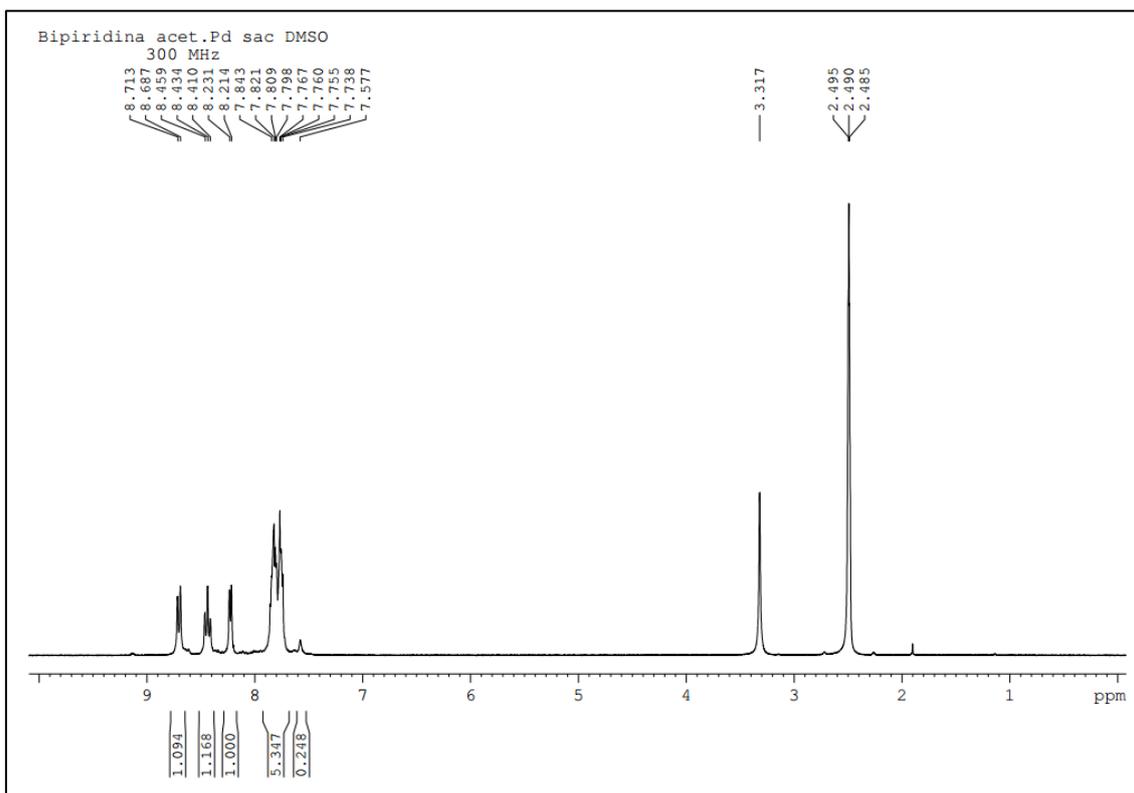
- **FAB+:**

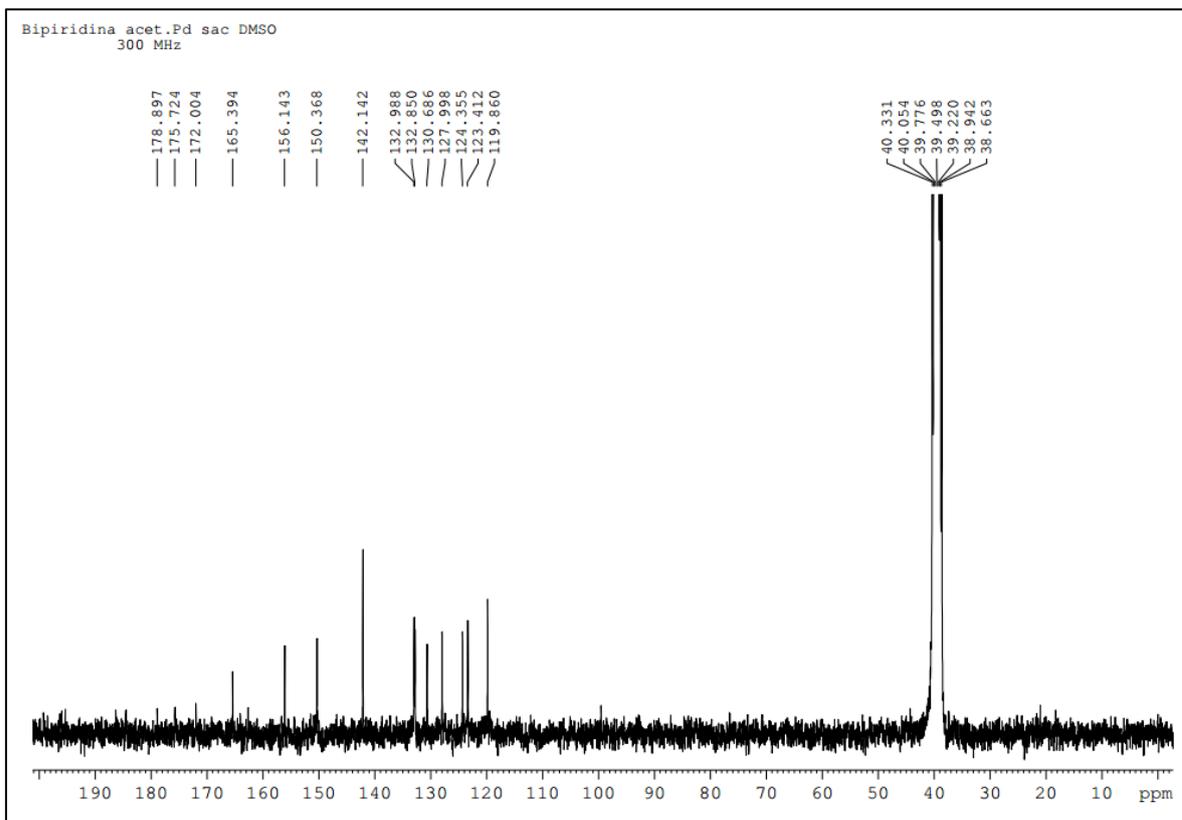
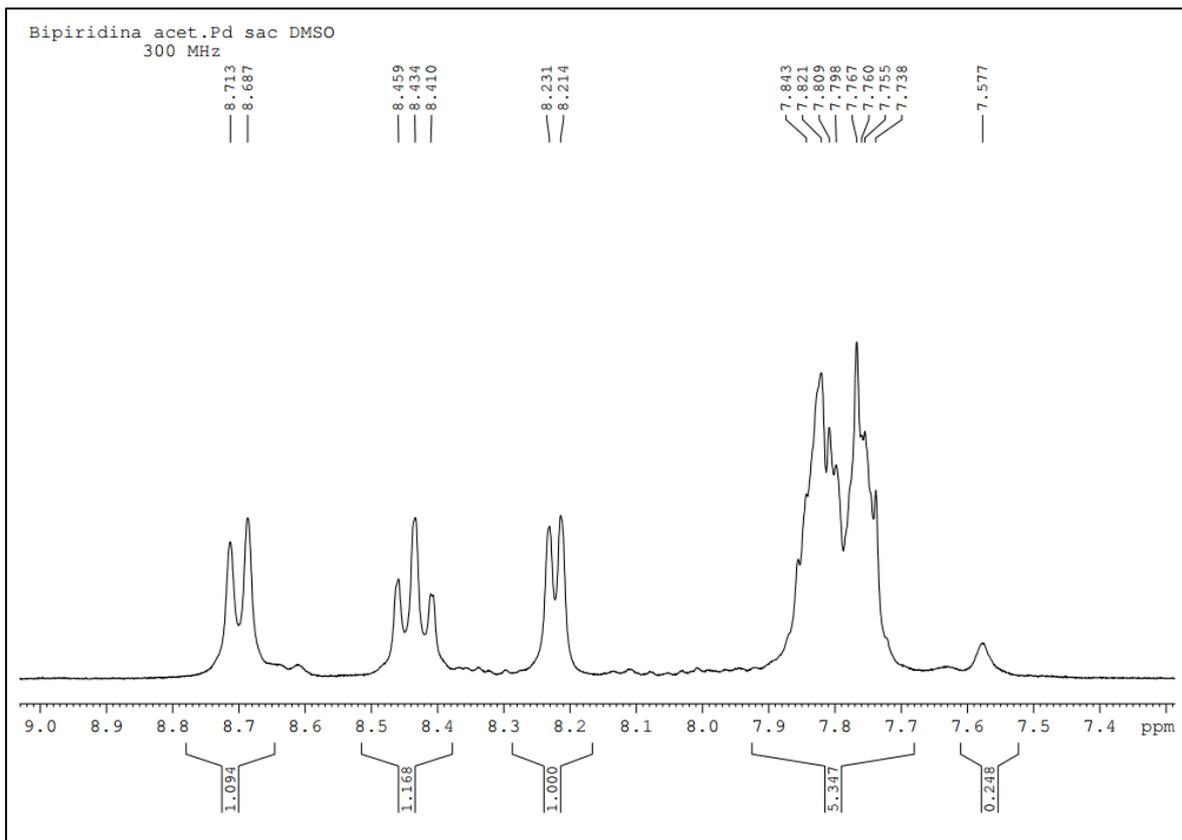
| Fragmento | m/z |
|---|------------|
| [{Pd(bipy)(sac)}] ⁺ | 443 |
| [Pd(bipy)] ²⁺ + Acetonitrilo | 304 |

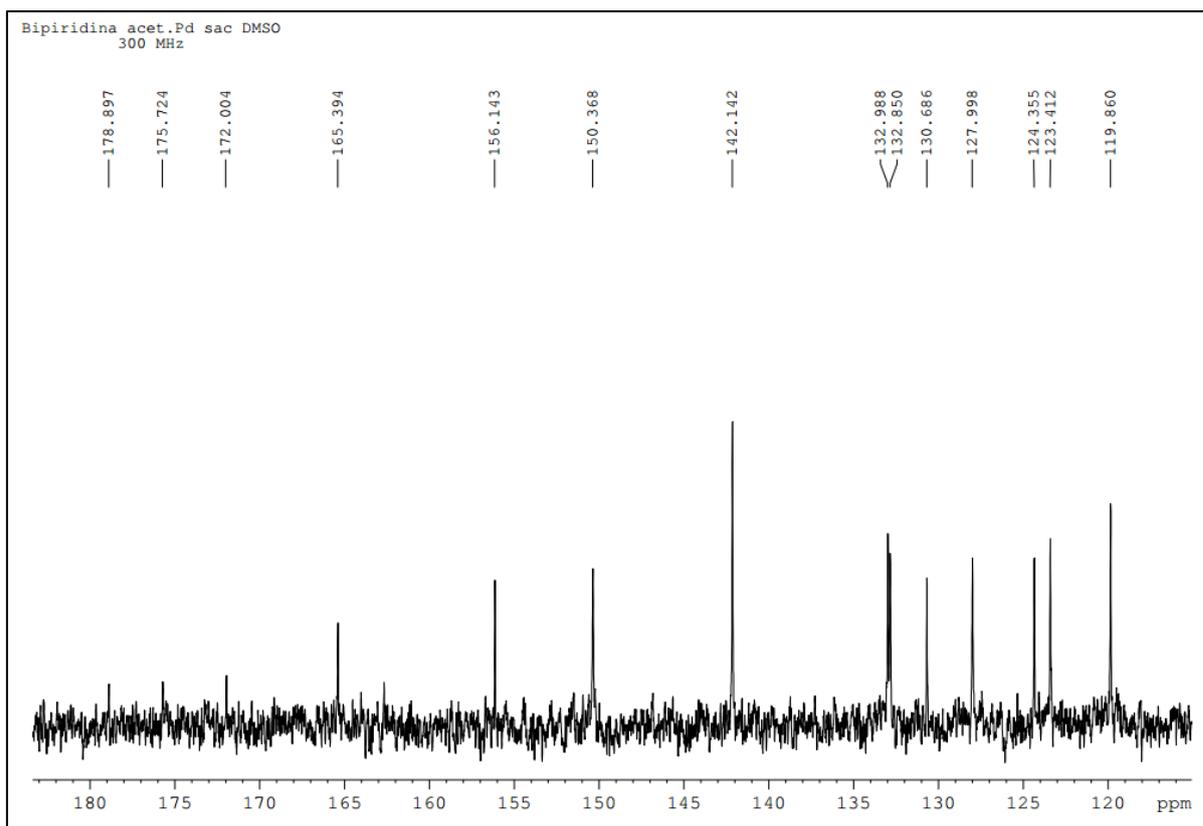


- **RMN (ppm):**

| ^1H | ^{13}C |
|--|--|
| 8,70 (d, 2H; H α - α' , bipy, J=7.8 MHz) | 178,90 (2C; C3, sac) |
| | 165,39 (2C; C ϵ - ϵ' , bipy) |
| | 156,14 (2C; C4, sac) |
| 8,43 (m, 2H; H β - β' , bipy) | 150,37 (2C; C9, sac) |
| | 142,14 (2C; C α - α' , bipy) |
| | 132,99 (1C; C γ - γ' , bipy) |
| 8,22 (d, 2H; H δ - δ' , bipy, J=5.1 MHz) | 132,85 (2C; C δ - δ' , bipy) |
| | 130,69 (2C; C5, sac) |
| | 128,00 (2C; C6, sac) |
| 7,79 (m, 10H; H γ - γ' bipy + 8H sac) | 124,36 (2C; C7, sac) |
| | 123,41 (2C; C8, sac) |
| | 119,86 (2C; C β - β' , bipy) |







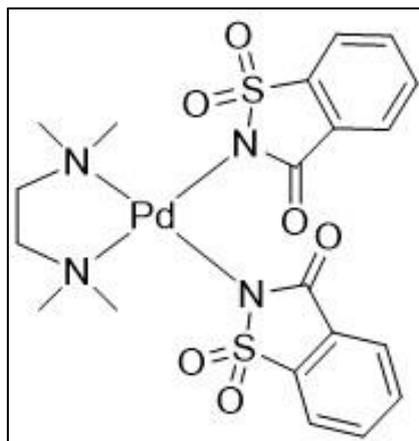
3.3.1.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$

Se añaden 0,1 g de acetato de paladio ($\text{PM} = 224,508 \text{ g/mol}$, $0,445 \times 10^{-3} \text{ mol}$) en 10 ml de diclorometano y se deja agitar, obteniéndose una suspensión de color marrón-anaranjado. A continuación, se añaden 0,1648 g ($183,19 \text{ g/mol}$, $0,89 \times 10^{-3} \text{ mol}$) de sacarina. La disolución se vuelve de color naranja más claro.

Por otro lado, se prepara una disolución con 0,067 ml de tmeda ($116,21 \text{ g/mol}$, $0,445 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$) en 10 ml de diclorometano. Esta disolución se añade gota a gota sobre la primera, formándose un precipitado de color blanco-amarillento. Se deja agitar 24 h y se filtra a vacío en embudo de placa, lavando con éter dietílico. Se pesan 0,1842 g (70,5%) de $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$.

Figura 3.8. $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{sac})_2]$.

- **Fórmula Molecular:** $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Pd}$
- **Masa Molecular:** 557,02 g/mol
- **Fórmula Desarrollada:**

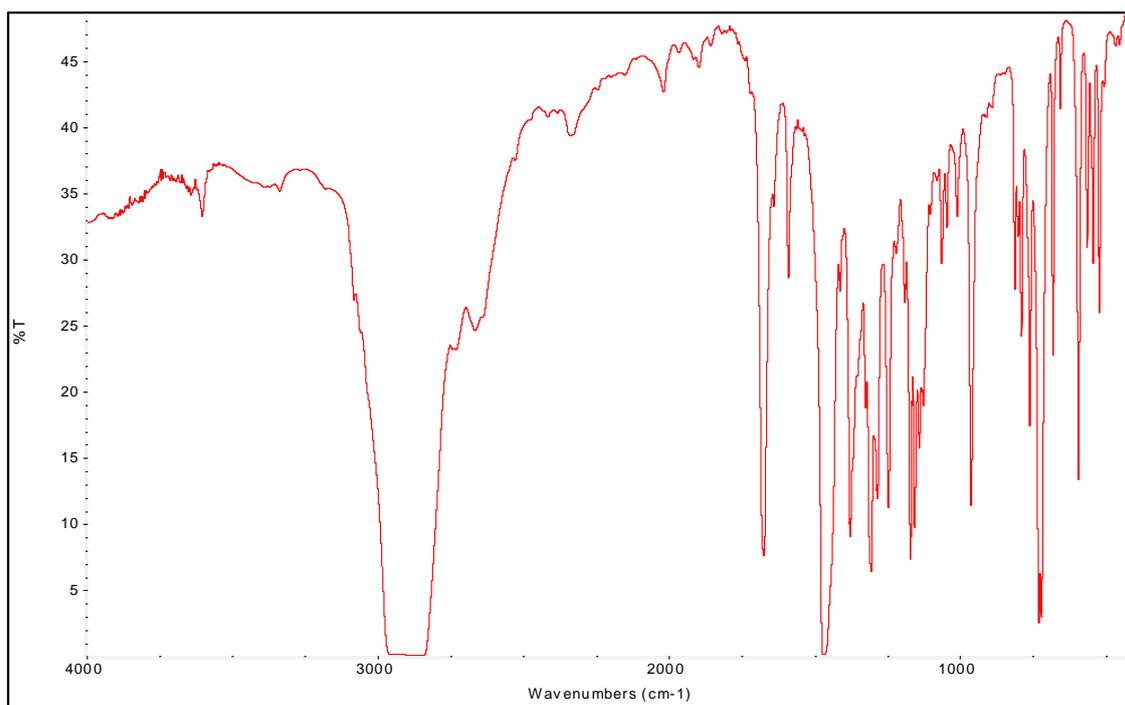


- **Características generales:**

| | |
|------------------------|--------|
| Color | Blanco |
| Rendimiento (%) | 70,5 |

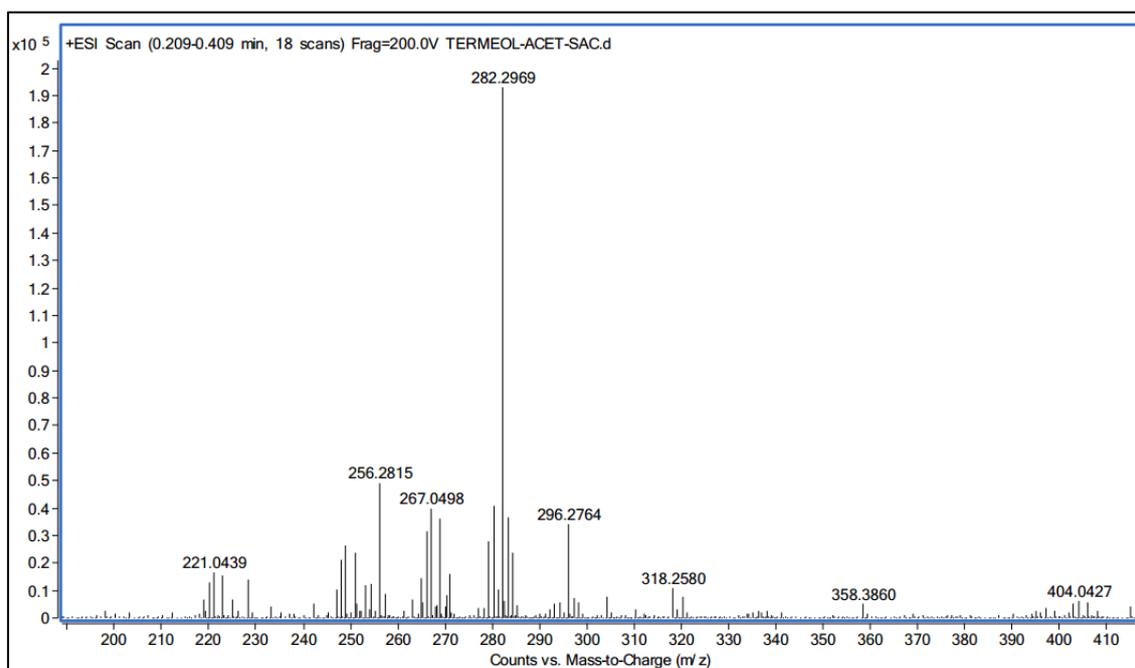
- **I.R. (cm^{-1}):**

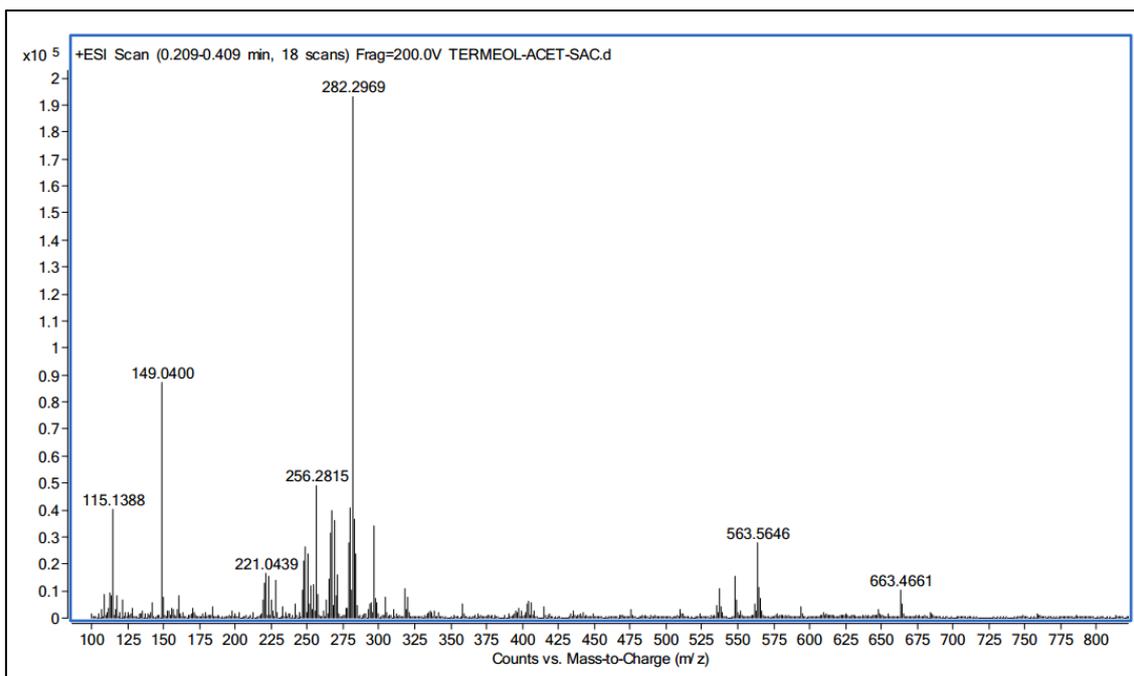
| | |
|--------------|-----------|
| tmeda | 770,1605 |
| Sac | 1564,1734 |



- **FAB+:**

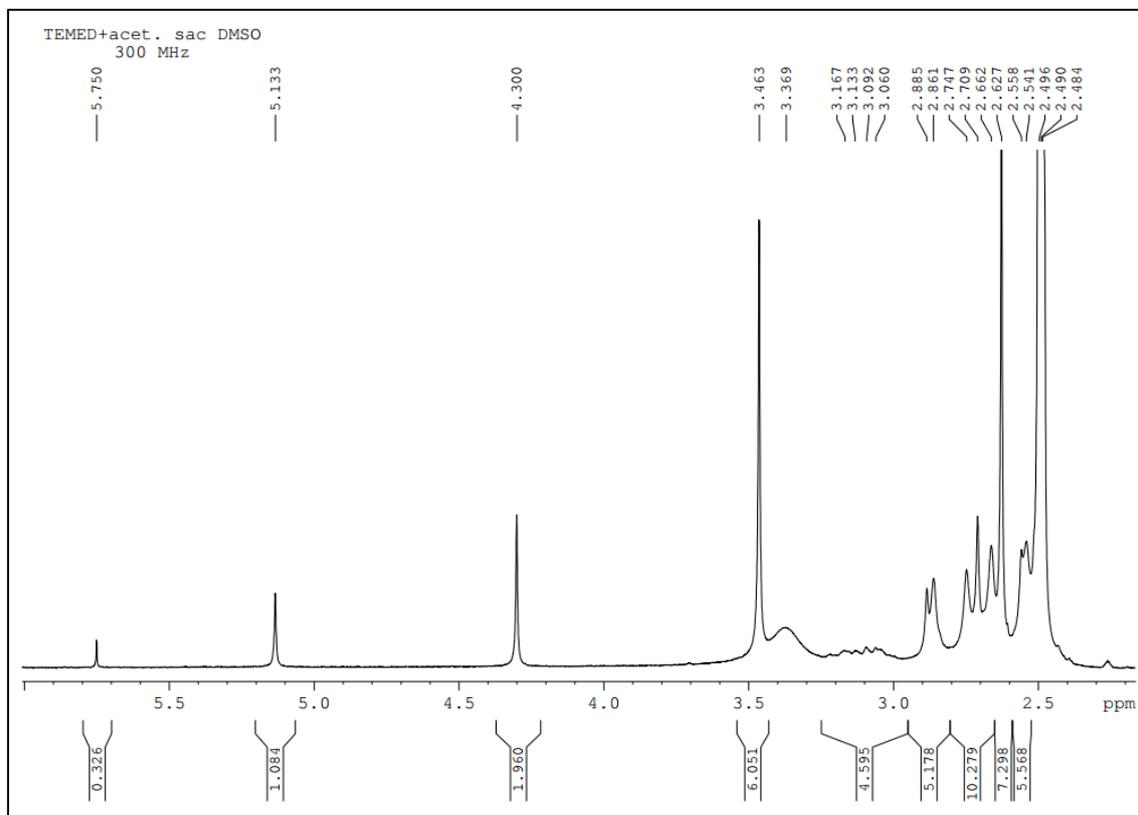
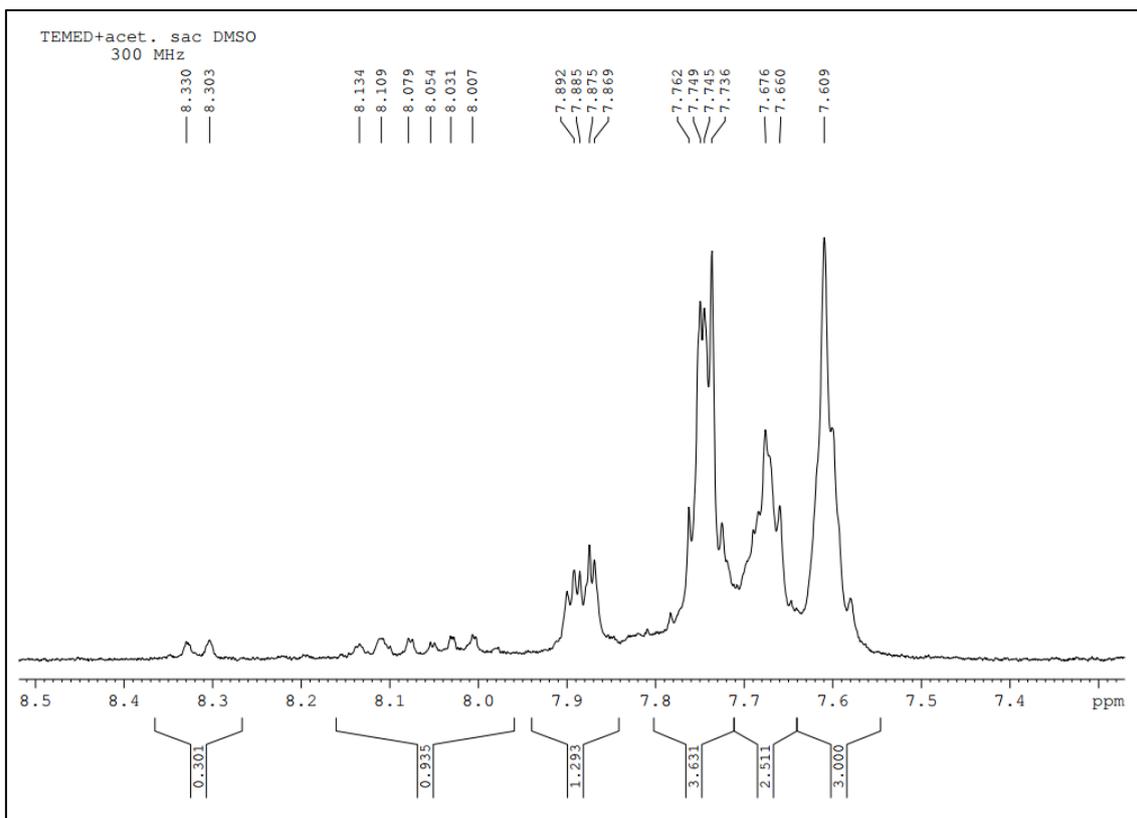
| Fragmento | m/z |
|---------------------------------------|-----|
| [Pd(tmeda)(sac) ₂] + DMSO | 663 |
| [Pd(tmeda)(sac)] ⁺ | 404 |
| [Pd(tmeda)] ²⁺ | 221 |





- **RMN (ppm):**

| ¹H |
|--|
| 7,75 (m, 3H; sac) |
| 7,68 (m, 2H; sac) |
| 7,61 (m, 3H; sac) |
| 3,46 (s, 6H; 2CH ₃ , tmeda) |
| 2,77 (m, 4H; 2CH ₂ , tmeda) |
| 2,63 (s, 6H; 2CH ₃ , tmeda) |

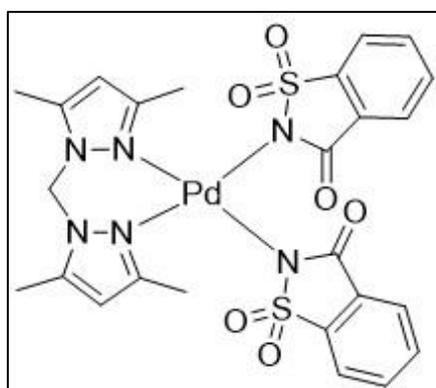


3.3.1.3. Preparación de [Pd(bpzm*)(sac)₂]

Se añaden 127 mg ($5,66 \times 10^{-4}$ mol) de Pd(OAc)₂ en 10 ml de CH₂Cl₂, obteniéndose una suspensión de color marrón anaranjado. Seguidamente se añaden 44,19 mg ($2,41 \times 10^{-4}$ mol) de sacarina, tornándose la disolución de color naranja más claro. Paralelamente, se prepara una disolución con 24,6 mg ($1,21 \times 10^{-4}$ mol) de bpzm* en 10 ml de CH₂Cl₂.

Esta disolución se añade gota a gota sobre la primera, tornándose más amarilla. Se deja reaccionar bajo agitación magnética y a los 20 minutos se puede observar un precipitado blanco. Se mantiene en agitación 24 h y se filtra la mezcla en un embudo de placa, lavando con dietiléter. Se obtienen 67,8 mg (83%) de [Pd(bpzm*)(sac)₂]. Se intentaron plantar cristales del complejo por difusión de vapor en DMSO y diclorometano, empleando n-hexano y dietiléter como precipitante, pero no se obtuvieron resultados con ninguna de las combinaciones.

- **Fórmula Molecular:** C₂₅H₂₄N₆O₆S₂Pd
- **Masa Molecular:** 674,78 g/mol
- **Fórmula Desarrollada:**

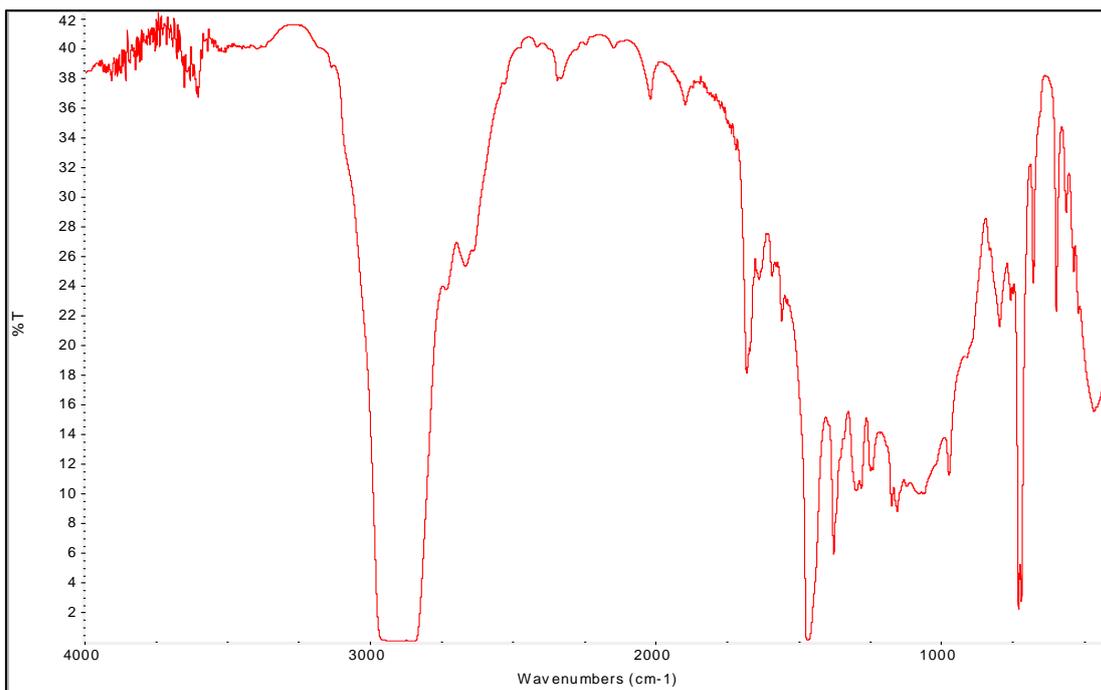


- **Características generales:**

| | |
|------------------------|--------|
| Color | Blanco |
| Rendimiento (%) | 83 |

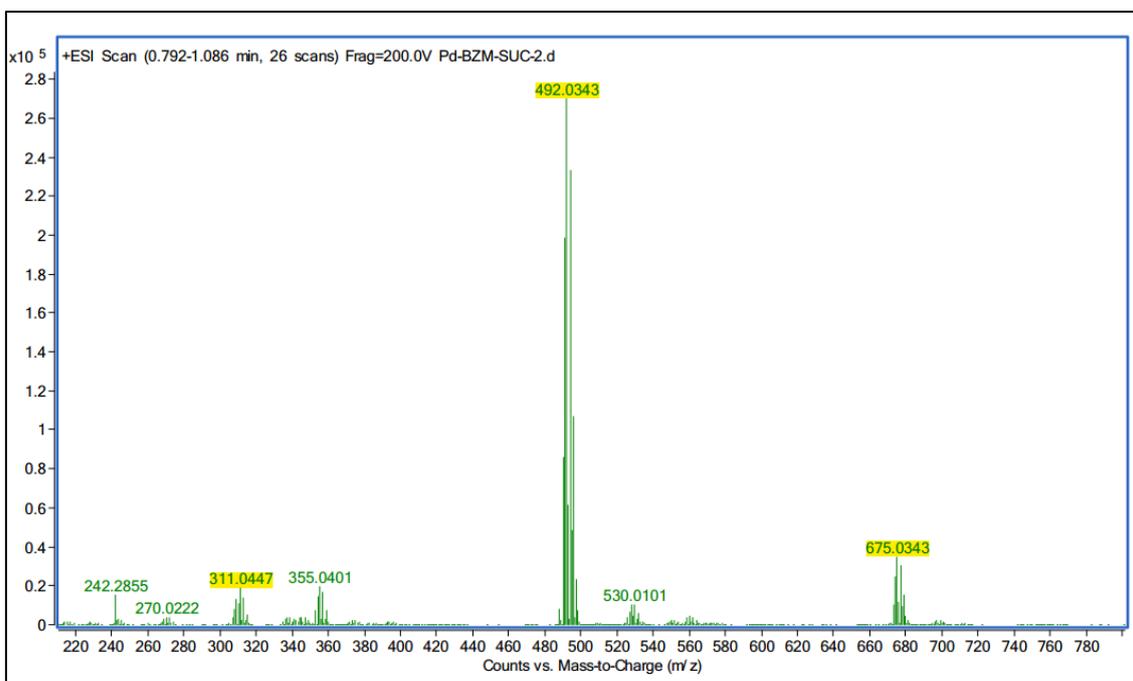
- **I.R. (cm⁻¹):**

| | |
|--------------|-----------|
| Bpzm* | 770,1605 |
| Sac | 1564,1734 |



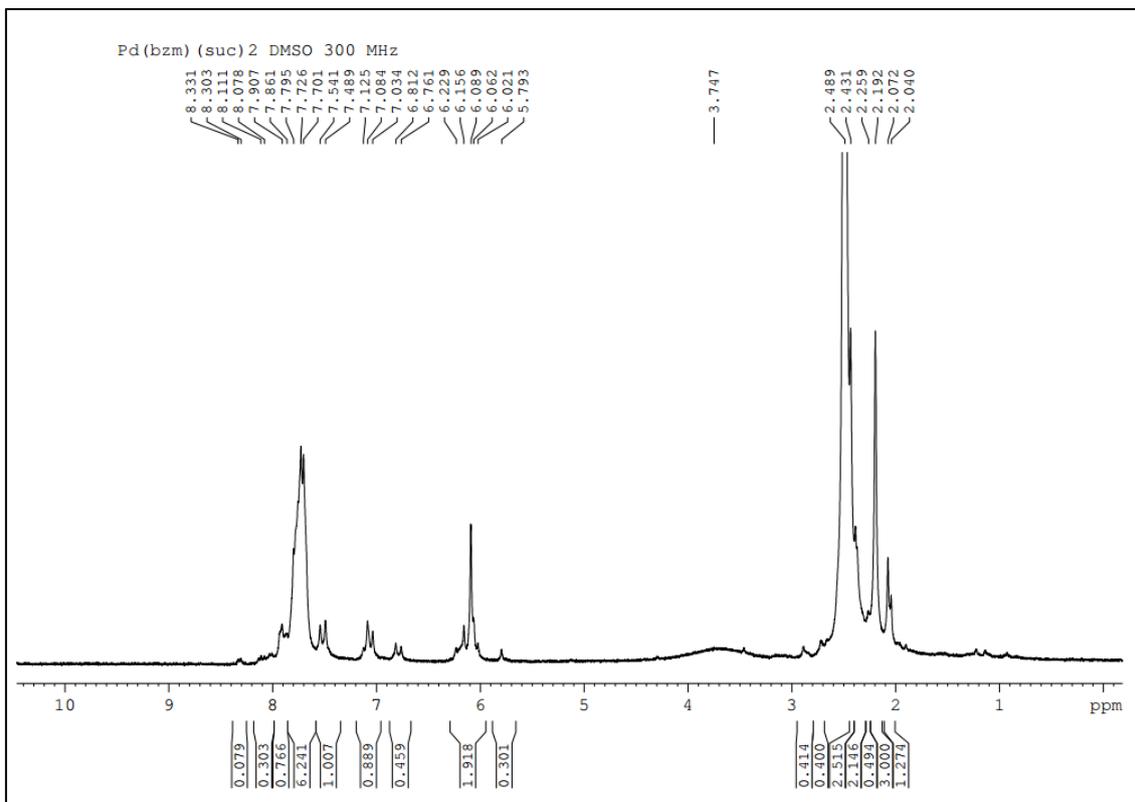
- **FAB+:**

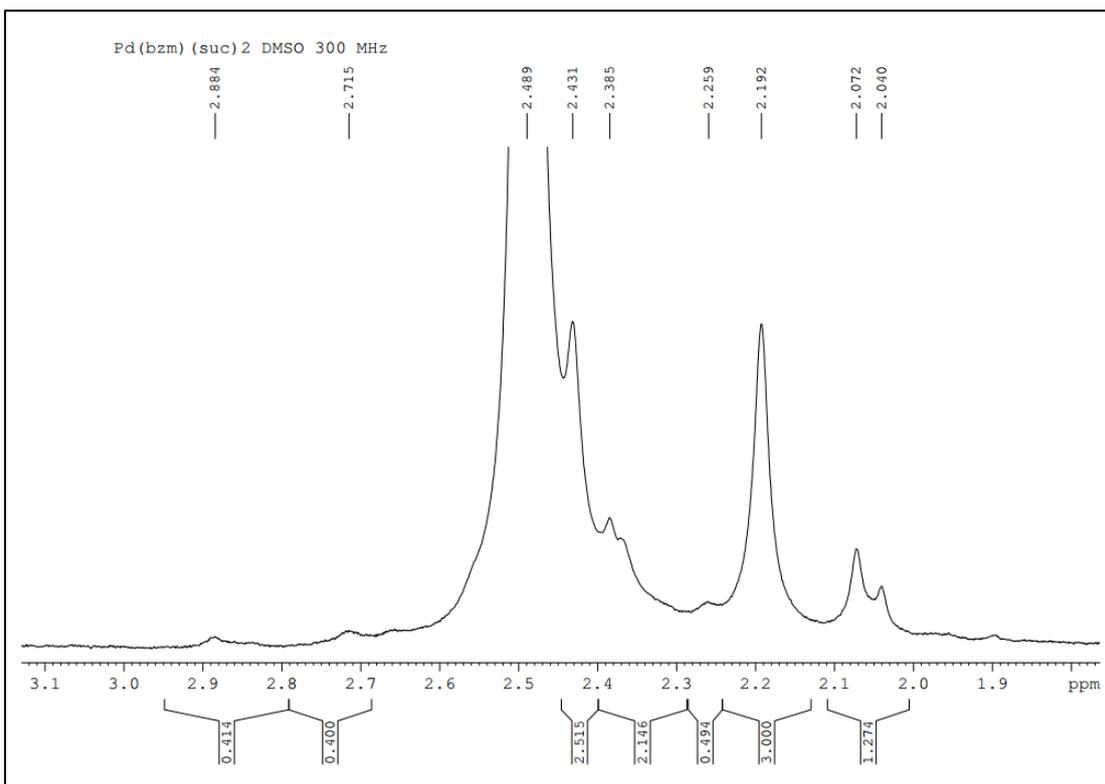
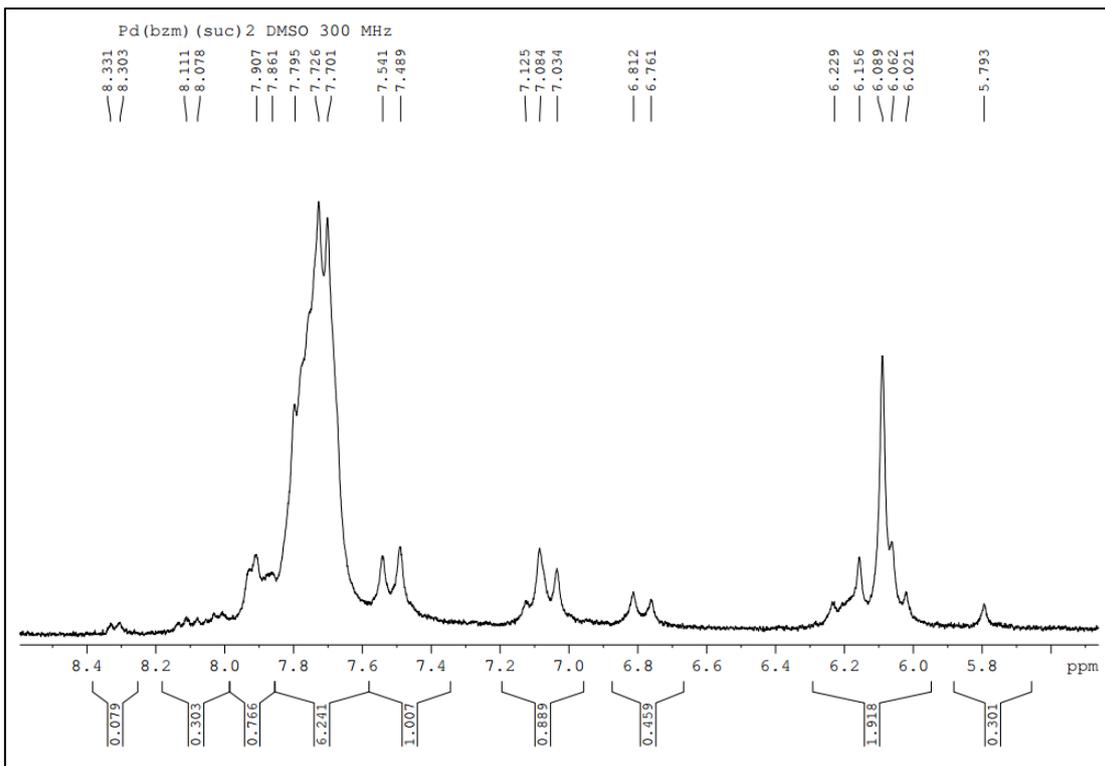
| Fragmento | m/z |
|--|-----|
| $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})_2]$ | 675 |
| $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)(\text{sac})]^+$ | 492 |
| $[\text{Pd}(\text{bpzm}^*)]^{2+}$ | 311 |



• RMN (ppm):

| ¹ H |
|--|
| 7,75 (m, 3H; sac) |
| 7,68 (m, 2H; sac) |
| 7,61 (m, 3H; sac) |
| 3,46 (s, 6H; 2CH ₃ , tmeda) |
| 2,77 (m, 4H; 2CH ₂ , tmeda) |
| 2,63 (s, 6H; 2CH ₃ , tmeda) |





3.3.2. PREPARACIÓN DE [Pd(bipy)Br(succ)]

Se preparan 70,3 mg ($6,79 \times 10^{-5}$ mol) de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ en CH_2Cl_2 seco (2 ml) y se añade una disolución de 2,2'-bipiridina (21,2 mg, $1,36 \times 10^{-4}$ mol) en CH_2Cl_2 seco (2 ml). La mezcla marrón oscuro se agita durante 12 minutos.

Transcurrido este tiempo, los bordes se han tornado ligeramente amarillentos. A continuación, se añade de una vez una disolución de N-bromosuccinimida (24,2 mg, $1,36 \times 10^{-4}$ mol), NBS, en CH_2Cl_2 seco. Al añadir la NBS la disolución se torna de color marrón. Esta se deja agitando durante otros 12 minutos.

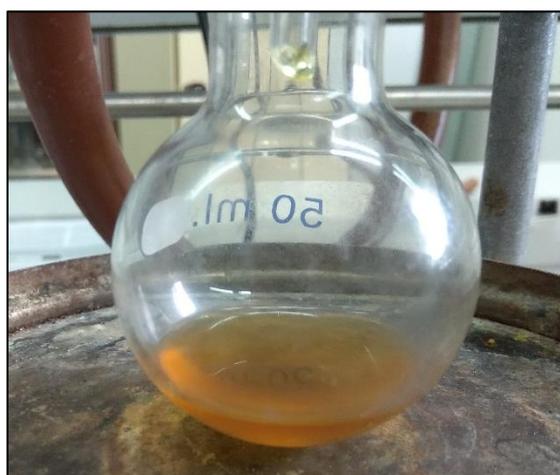


Figura 3.9. Precipitado marrón indeseado en la obtención de [Pd(bipy)Br(succ)].

Se puede esperar que la mezcla adquiriera un color amarillo^{46(a)}, por lo que se deja agitando 5 minutos más y, al no observarse ningún cambio, se filtra en un embudo de placa para retirar el precipitado marrón que aparentemente no es el producto deseado. Se comprueba que el líquido filtrado posee un color amarillento, más parecido al esperado.



Figura 3.10. Disolución amarilla de [Pd(bipy)Br(succ)] obtenida al filtrar el precipitado marrón.

La disolución resultante se concentra al vacío hasta reducirla a un tercio de su volumen original y se añade éter de petróleo para precipitar el complejo.



Figura 3.11. Precipitado amarillo de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$.

La mezcla de color amarillo cremoso se filtra y se lava con pequeñas cantidades de hexano. Al pesar el sólido se obtienen 26,9 mg (45%). El rendimiento obtenido es bajo, pero se sabe que el complejo tiende a descomponer en presencia de oxígeno^{46(a)}, por lo que se vuelve a llevar a cabo la reacción esta vez con el montaje de la Figura 3.12.

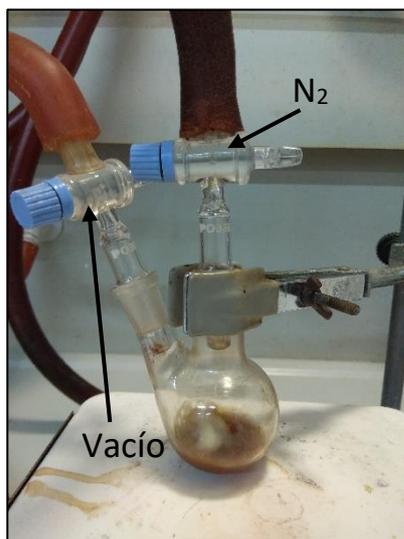


Figura 3.12. Montaje para conseguir atmósfera inerte en la obtención de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Br}(\text{succ})]$.

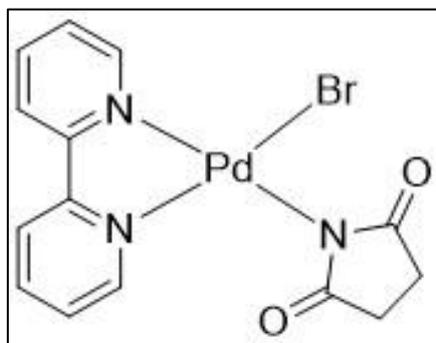
Como no se dispone de un tubo Schlenck, se acoplan dos llaves de paso a un matraz esférico con dos bocas, conectando el vacío a una de ellas y la goma de suministro de nitrógeno a la otra. Antes de introducir los reactivos en el matraz, se realiza la purga de aire abriendo y cerrando alternativamente las llaves de paso. El proceso se repite tres veces y, al abrir la llave del nitrógeno por última vez, se retira la llave de paso del vacío y se introduce la disolución de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ por la boca del matraz que queda libre. Se procede de igual manera para añadir el resto de reactivos.

No obstante, la atmósfera inerte recreada no impide que se vuelva a formar el precipitado marrón que se formó la primera vez, por lo que se filtra la mezcla y se procede según los pasos descritos anteriormente, obteniéndose esta vez 32,7 mg (55%) de [Pd(bipy)Br(succ)].

Para comprobar si el tiempo de reacción de la 2,2'-bipiridina influye en la formación del precipitado marrón, se deja reaccionar durante 30 minutos en un tercer intento, con resultados similares a los obtenidos anteriormente (32,1 mg, 54%).

Por último, una pequeña muestra del sólido obtenido se redisuelve en CHCl_3 para plantar cristales por difusión de vapor. Para ello, se coloca un vial pequeño con la disolución en el interior de otro recipiente de mayor tamaño. En este último se introduce cuidadosamente el disolvente pobre o precipitante. Se preparan dos muestras con dos precipitantes distintos (n-hexano y dietiléter) y se deja reposar durante 1 semana. Pequeños cristales se forman en el vial que contiene n-hexano como precipitante.

- **Fórmula Molecular:** $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{BrPd}$
- **Masa Molecular:** 440,60 g/mol
- **Fórmula Desarrollada:**

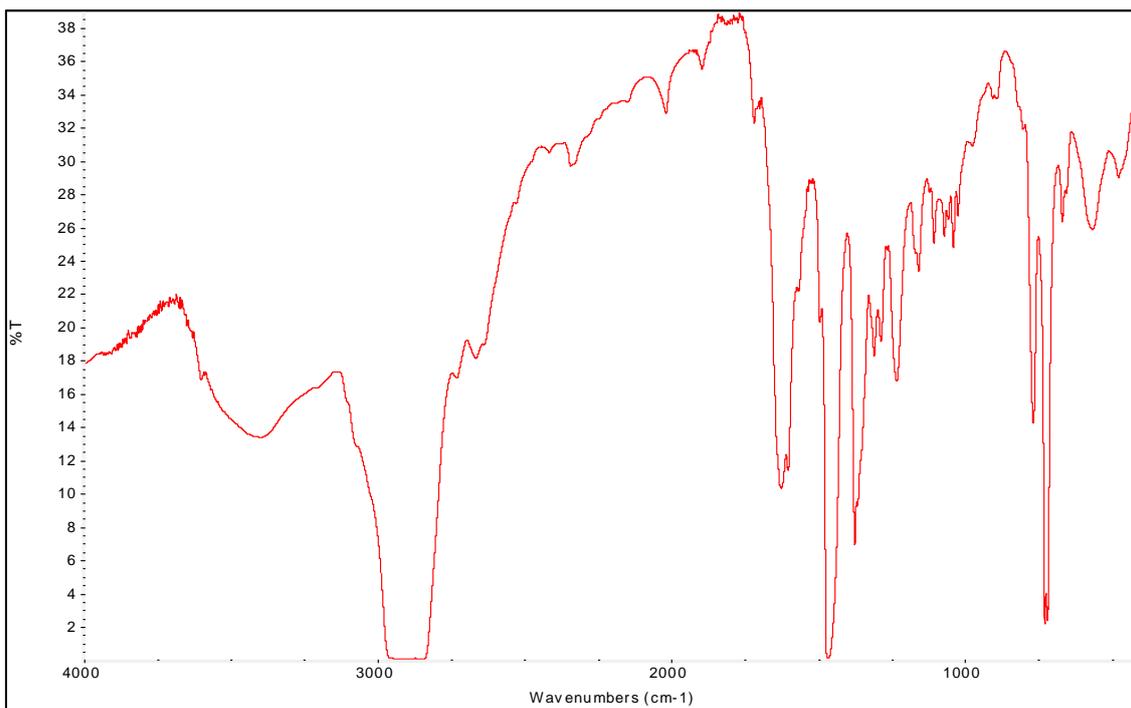


- **Características generales:**

| | |
|------------------------|----------|
| Color | Amarillo |
| Rendimiento (%) | 55 |

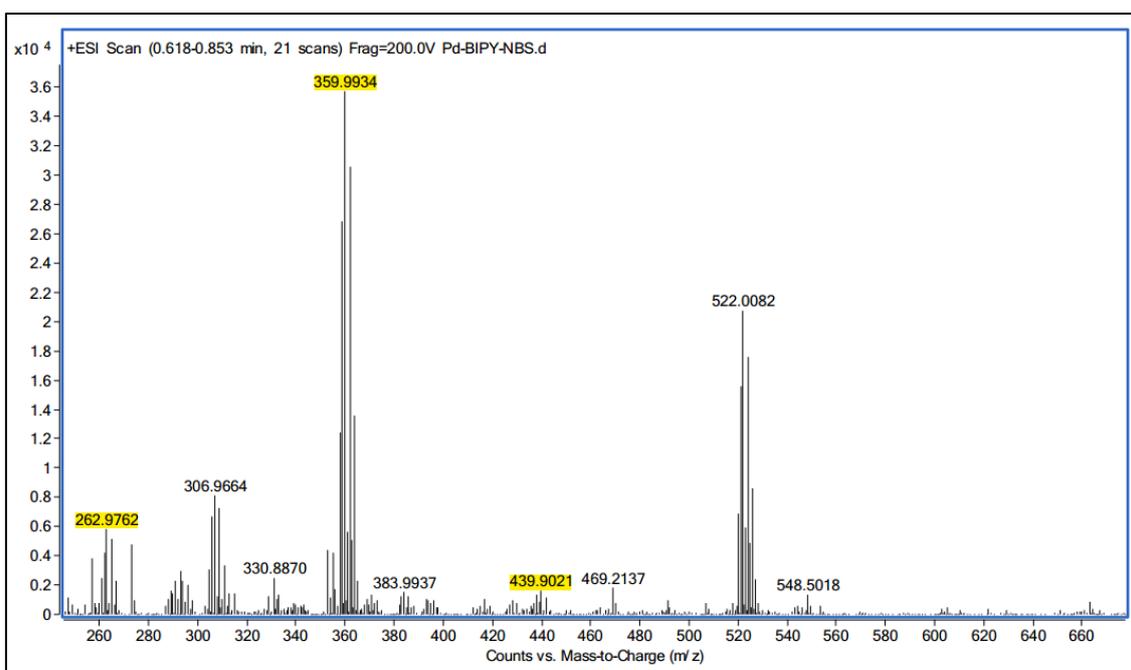
- **I.R. (cm^{-1}):**

| | |
|-------------|-----------|
| Bipy | 770,1605 |
| Succ | 1564,1734 |
| Br | 622,1094 |



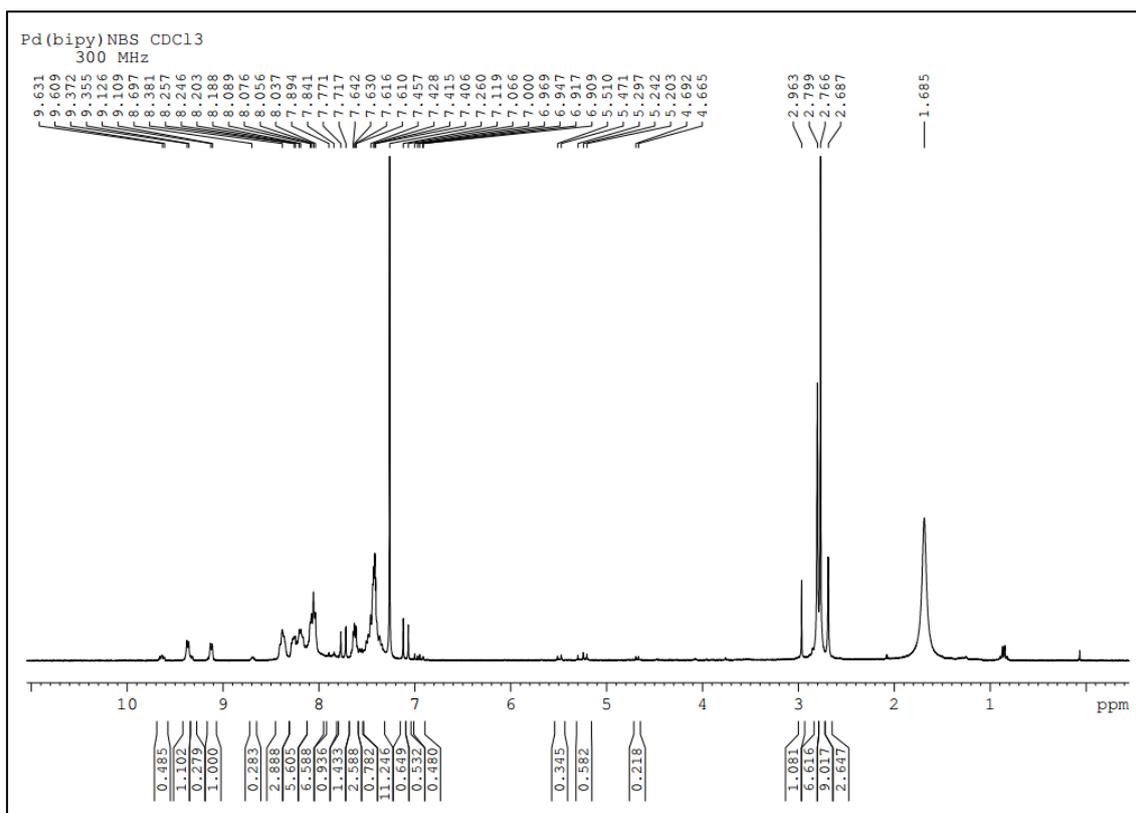
- **FAB+:**

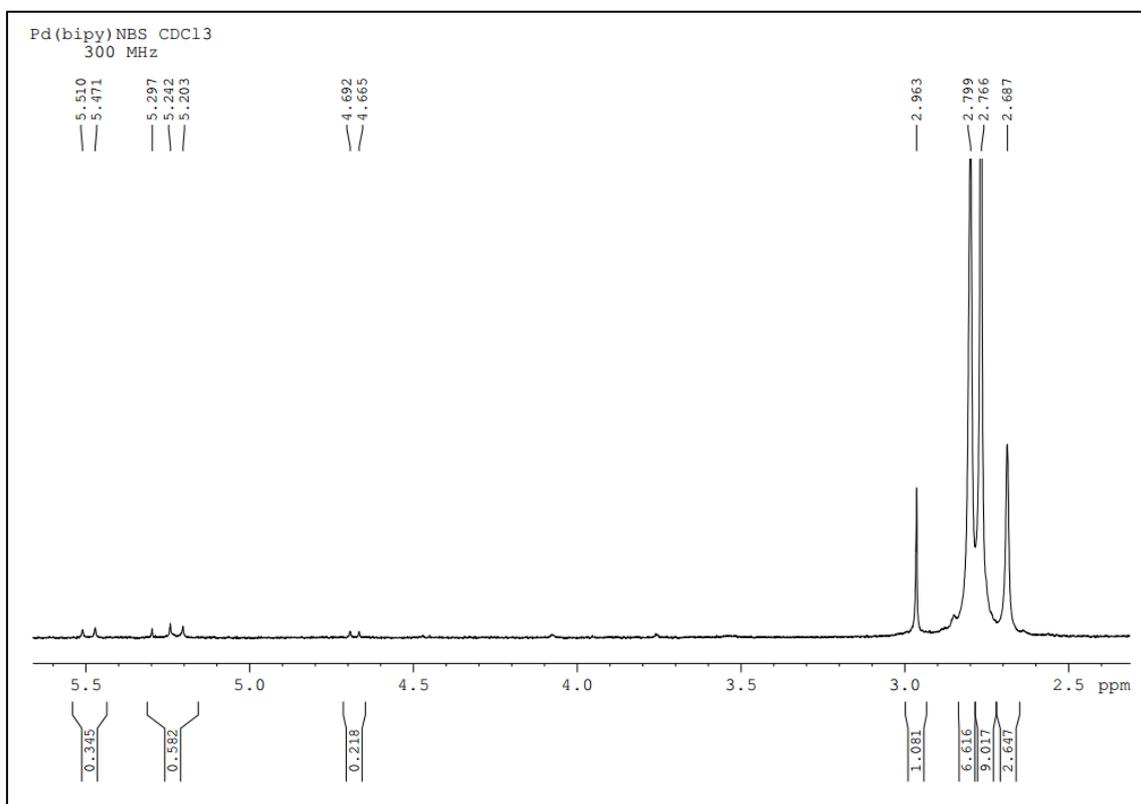
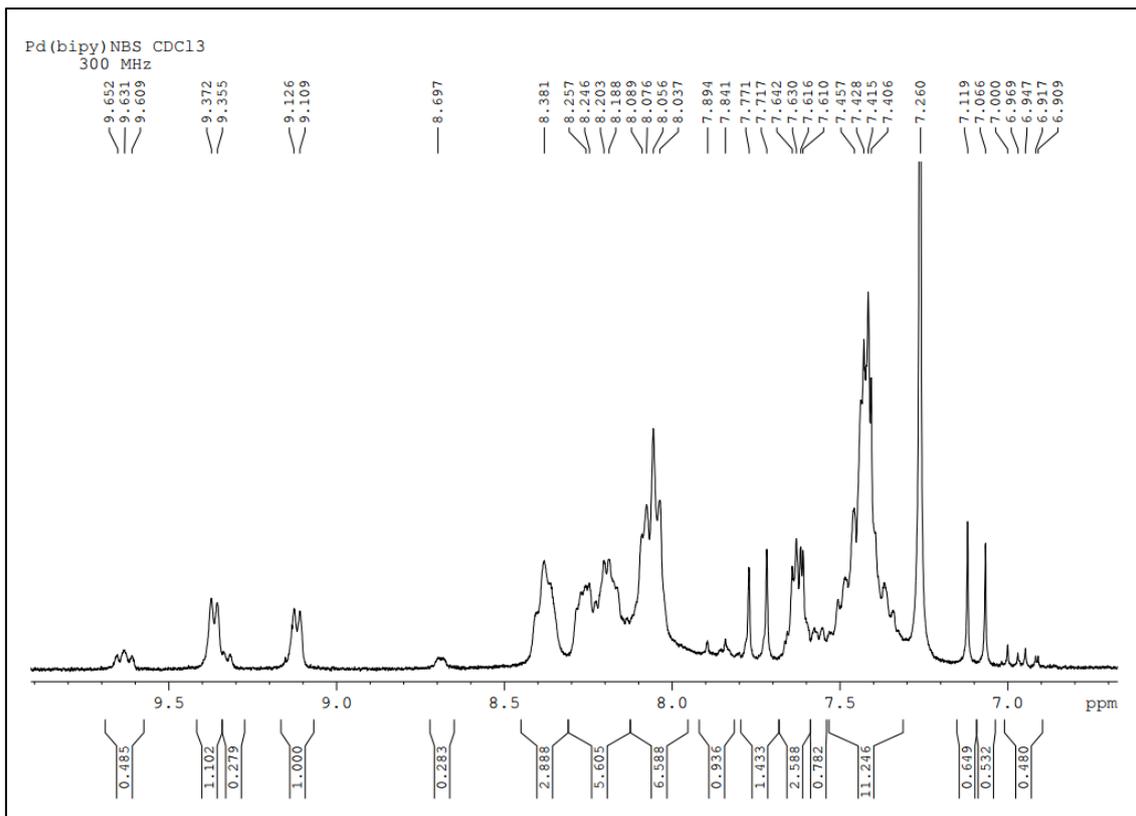
| Fragmento | m/z |
|-------------------------------|-----|
| [Pd(bipy)Br(succ)] | 440 |
| [Pd(bipy)(succ)] ⁺ | 359 |
| [Pd(bipy)] ²⁺ | 262 |



- RMN (ppm):

| ^1H |
|--|
| 7,74 (d, 2H; $\text{H}\alpha\text{-}\alpha'$, bipy, $J=16,8$ MHz) |
| 7,62 (m, 2H; $\text{H}\beta\text{-}\beta'$, bipy) |
| 7,41 (m, 2H; $\text{H}\gamma\text{-}\gamma'$, bipy) |
| 7,09 (d, 2H; $\text{H}\delta\text{-}\delta'$, bipy, $J=16$ MHz) |
| 2,76 (d, 4H; 2CH_2 , succ, $J=12,4$ MHz) |

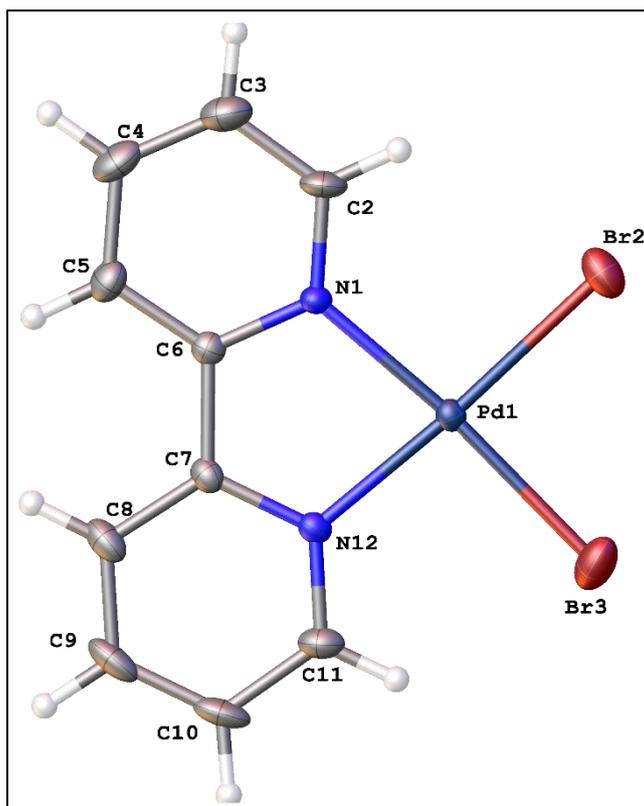




- **DRX:**

Table 1. Crystal data and structure refinement for Bipy_en_EBS_0msp_a.

| | | |
|---|---|-----------------|
| Código de identificación | Bipy_en_EBS_0msp_a | |
| Fórmula empírica | C10 H8 Br2 N2 Pd | |
| Peso Fórmula | 422.40 | |
| Temperatura | 100(2) K | |
| Longitud de onda | 0.71073 Å | |
| Sistema cristalino | Monoclinic | |
| Grupo espacial | P2 ₁ /n | |
| Dimensiones de la celda unidad | a = 7.5605(14) Å | a = 90°. |
| | b = 10.2123(19) Å | b = 91.311(7)°. |
| | c = 14.269(3) Å | g = 90°. |
| Volumen | 1101.4(4) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Densidad (calculada) | 2.547 Mg/m ³ | |
| Coefficiente de absorción | 8.904 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 792 | |
| Tamaño de cristal | 0.240 x 0.100 x 0.040 mm ³ | |
| Rango de theta para los datos recogidos | 2.453 to 29.573°. | |
| Rango de índices | -10<=h<=10, -14<=k<=14, -19<=l<=19 | |
| Reflexiones recogidas | 42453 | |
| Reflexiones independientes | 3101 [R(int) = 0.0568] | |
| Completeness to theta = 27.000° | 100.0 % | |
| Método de refinamiento | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Datos / restricciones / parámetros | 3101 / 0 / 136 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.052 | |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0459, wR2 = 0.1295 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0485, wR2 = 0.1314 | |
| Largest diff. peak and hole | 2.629 and -2.379 e.Å ⁻³ | |



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

La síntesis y caracterización estructural de imidato-complejos de paladio(II) con ligandos quelato N^N-dadores permite establecer las siguientes conclusiones:

1. La búsqueda en la base de datos de Cambridge (CSD) ha revelado la ausencia de estructuras formadas por dos ligandos imidato y un ligando bidentado N^N-dador coordinados al paladio(II), con la excepción del complejo [Pd(bipy)(sac)₂], del cual ya se tenía conocimiento puesto que había motivado la búsqueda. Estos resultados han servido a su vez de motivación para la síntesis de los nuevos complejos presentados en este trabajo.
2. La reacción de bipy, bpzm* y tmeda con Pd(OAc)₂ y sacarina ha proporcionado una nueva ruta más corta para la síntesis de complejos [Pd(N^N)(sac)₂]. Además, esta nueva ruta parte de precursores comerciales de adquisición relativamente fácil. Por otro lado, las muestras con las que se llevó a cabo la caracterización de [Pd(bpzm*)(sac)₂] y [Pd(tmeda)(sac)₂] no se encontraban en buen estado, por lo que sería recomendable la repetición de las mediciones para un estudio en mayor profundidad.
3. No fue posible obtener cristales de [Pd(N^N)(sac)₂] para analizar su estructura. Sin embargo, sería de interés repetir el procedimiento, puesto que, debido a la poca cantidad de reactivo disponible para la reacción, la muestra empleada resultó escasa.
4. Los resultados de las técnicas de análisis experimental sugieren que la adición oxidativa de N-bromosuccinimida con Pd₂(dba)₃·CHCl₃ y bipy dio como resultado la obtención del complejo [Pd(bipy)Br(succ)]. Se pudo comprobar que la reacción se desarrolla con mejor rendimiento en atmósfera de nitrógeno. No obstante, no se consiguió evitar la formación de un precipitado marrón indeseado, el cual tuvo que ser filtrado en los sucesivos intentos. Con el fin de evitarlo, sería de interés repetir la reacción cambiando los tiempos de reacción o invirtiendo el orden de adición de los reactivos.
5. El análisis por difracción de rayos-X de monocristal de [Pd(bipy)Br(succ)] ha revelado que, en la estructura formada en el proceso de cristalización, se ha sustituido el anión succinimidato por un anión bromuro: [Pd(bipy)Br₂].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Calvin and G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, 2008 (1960).
- [2] W. de Graaf, J. Boersma, D. M. Grove, A. L. Spek and G. van Koten, *Red. Trav. Chirn. Pays-Bas* 107, 299-302 (1988).
- [3] R. A. Walton, *Spectrochirn. Acta* 21, 1795 (1965).
- [4] J. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis, and A. J. Wilson, *Spectrochirn. Acta* 23A, 1121 (1967).
- [5] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1972) 497–509.
- [6] *Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry*, 6^a Ed, Wiley-VCH, (2002).
- [7] Baran y Yilmaz, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 1980. y referencias que se citan.
- [8] D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 254.
- [9] G. Carturan, V. Belluco, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 243.
- [10] W. Beck, F. Götzfried, E. Schier, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 247.
- [11] T. Kohara, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) C37.
- [12] T. Ikariya, S. Takizawa, M. Shirado, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) C47.
- [13] T. Tsukiyara, Y. Katsube, K. Fujomori, K. Kawashima, Y. Kannan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47 (1974) 1582.
- [14] H. J. Cumming, D. Hall, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, 84 (1976) 1281.
- [15] H. Adams, N. Bailey, T. N. Briggs, J. A. McCleverty, H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1986) 813.
- [16] W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315.
- [17] B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res.*, (1977) (S) 148, (M) 1677.
- [18] J.L. Serrano, Luis García, José Pérez, Eduardo Pérez, Jorge Vives, Gregorio Sánchez, Gregorio López, Elies Molins, A. Guy Orpen, *Polyhedron*, 21 (2002) 1589.
- [19] a) G. J. Gainsford, R.Mason, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 395; b) M. R. Churchill, R. Mason, *Nature (London)*, 204 (1964) 777.
- [20] M. Zocchi, G. Tieghi, A. Albinati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1973) 883.
- [21] Y. Dohta, M. Kodaka, T. Okada, K. I. Okamoto, H. Okuno, *Inorg. Chim. Acta* 52 (1996) 5
- [22] J. Matsunami, H. Urata, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 202.
- [23] B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Troscio, V. H. Mansour, *Nature* 222 (1969) 385.
- [24] S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 1153.
- [25] R.M.K. Deng, C. Bilton, R.K. Dillon, J.A.K. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. C* 56 (2000) 142.
- [26] O. Grupce, G. Jovanovski, B. Kaitner, P. Naumov, *J. Struct. Chem.* 42 (2001) 926.
- [27] C.A. Johns, G.M.G. Hossain, K.M.A. Malik, S.Z. Haider, U.K.R. Romman, *Polyhedron* 20 (2001) 721.
- [28] Andrei S. Batsanov, Clair Bilton, Robert M.K. Deng, Keith B. Dillon, Andrés E. Goeta, Judith A.K. Howard, Helena J. Shepherd, Sabitha Simon, Inonge Tembwe, *Inorganica Chimica Acta* 365 (2011) 225–231.
- [29] Guney, Emel & Yilmaz, Veysel & Kazak, *Canan.* (2010). *Polyhedron*. 29. 1285-1290.
- [30] Emel Guney, Veysel T. Yilmaz,, Orhan Buyukgungor. *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 2416–2424.
- [31] Serrano Martínez, J. L.; Pérez Pérez, J.; García González, L.; Sánchez Gómez, G.; García Collado, J.; Lozano Rodríguez, P.; Zende, V.; Kapdi, A. R., *Organometallics*, 2015, 34, 522-533.
- [32] Ardhapure A.V., Sanghvi Y., Kapdi A.R., Garcia Collado, Joaquin., Sanchez Gomez G., Lozano Rodriguez P., Serrano Martínez J.L., *RSC Adv.* 2015, 5, 24558-24563.
- [33] Kapdi, A.R.; Dhangar, G.; Serrano, J. L.; de Haro, J.; Lozano Rodríguez, P.; Fairlamb I.J.S. *RSC Adv.* 2014, 4, 55305-55312.
- [34] Kapdi, A.R.; Dhangar, G.; Serrano, J. L.; Pérez, J.; García, L.; Fairlamb I.J.S. *Chem. Commun.* 2014, 50, 9859-9861.
- [35] Perez, J.; Serrano, J. L.; da Silva, I.; Pérez, E.; García, L. *Crystengcomm*, 2014, 16,7124-7132.

- [36] Shah, P.; Santana, M. D.; García, J.; Serrano, J. L.; Naik, M.; Pednekar, S.; Kapdim, A. R. *Tetrahedron*, 2013, 69, 1446-1453.
- [37] Kapdi, A.; Gayakhe, V.; Sanghvi, Y. S.; Garcia, J.; Lozano, P.; da Silva, I.; Perez, J.; Serrano, J. L. *RSC Adv.* 2014, 4, 17567-17572.
- [38] Vijay, G.; Ajaykumar, A.; Anant, R. K.; Yogesh, S.; Serrano Martínez, J. L.; García González, L.; Pérez Pérez, J.; García Collado, J.; Sánchez Gómez, G.; Fischer, C.; Schulzke, C. *J Org. Chem.* 2016, 2713-2729.
- [39] a) M. Behforouz, J. E. Kerwood, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 51. b) K. H. Buchel, A. Conte, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1248. c) D. N. Harpp, D. K. Ash, T. G. Back, J. G. Gleason, B. A. Orwing, W. F. Van horn, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* (1970) 3551.
- [40] J. M. McCall, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C37.
- [41] D. N. Harpp, K. Steliou, T. H. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1980) 1222.
- [42] A. Shaver, P. Y. Plouffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7780.
- [43] A. Shaver, H. Boily, A. M. Lebouis, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 6356.
- [44] S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 291.
- [45] F. Porta, F. Ragaini, S. Cenini, O. Sciaovelli, M. Camporeale, *Inorg. Chim. Acta*, 173 (1990) 229.
- [46] J.L. Serrano, Y. Zheng, J.R. Dilworth, G. Sánchez; *Inorg. Chem. Commun.* 2 (1999).
- [47] a) Crawforth, C. M.; Burling, S.; Fairlamb, I. J. S.; Taylor, R. J. K.; Whitwood, A. C., *Chem. Commun.* (2003) 2194; b) Crawforth, C. M.; Fairlamb, I. J. S.; Taylor, R. J. K., *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 461; c) Fairlamb, I. J. S.; Kapdi, A. R.; Lynam, J. M.; Taylor, R. J. K.; Whitwood, A. C., *Tetrahedron*, 60 (2004) 5711.
- [48] *Aldrichimica Acta*, 37 (2004) (2) referencia de producto 64,374-2.
- [49] R. Belzen, C.J. Elsevier, *Organometallics* 17 (1998) 1812-1825
- [50] R. Belzen, C.J. Elsevier, *Organometallics* 22 (2003) 722-736
- [51] A. Bayler, A. J. Canty, P.G. Edwards, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem Soc. Dalton Trans* (2000) 3325-3330.
- [52] Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, 1193-1206.
- [53] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* 1988, 84, 85-277.
- [54] Yersin, H.; Vogler, A., Eds. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*; Springer-Verlag: Berlin, 1987.
- [55] Constable, E. C. *Adv. Inorg. Chem.* 1989, 34, 1-63.
- [56] Meyer, T. *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 165-170.
- [57] Schumacher, J. N.; Green, C. R.; Best, F. W.; Newell, M. P. J. *Agric. Food Chem.* 1977, 25, 310-320.
- [58] Foder, G. B.; Colasanti, B. In *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*; Pelletier, S. W. Ed.; Wiley: New York, 1985; Vol. 3, Chapter 1.
- [59] Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E. *Coord. Chem. Rev.* 1967, 2, 173-193.
- [60] Balzani, V.; Juris, A. *Coord. Chem. Rev.* 2001, 211, 97-115.
- [61] Hui, J. W. S.; Wong, W. T. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 172, 389-436.
- [62] Sun, L. C.; Hammarstrom, L. Akermark, B.; Styring, S. *Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 36-49.
- [63] Blau, F. *Monatsh. Chem.* 1889, 10, 375-388.
- [64] Christian Kaes, Alexander Katz, and Mir Wais Hosseini *Chemical Reviews* 2000 100 (10), 3553-3590.
- [65] Álvaro Álvarez, Ramón Macías, María José Fabra, María L. Martín, Fernando J. Lahoz, and Luis A. Oro *Inorganic Chemistry* 2007 46 (16), 6811-6826
- [66] Icel C, Yilmaz VT, Kaya Y, Samli H, Harrison WT, Buyukgungor O. *Dalton Trans.* 2015;44(15):6880-6895.
- [67] P.K. Byers, A.J. Canty, R.T. Honeyman, *Adv. Organomet. Chem.* 34 (1992) 1-65.
- [68] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, *Dalton Trans.* (2004) 1499-1510.
- [69] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 525-543.

- [70] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, L.F. Sánchez-Barba, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1806–1868
- [71] S. Kriech, A. Koch, K. Hinze, C. Mueller, J. Lange, H. Goerls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 2332–2348.
- [72] Ibon Alkorta, Rosa M. Claramunt, Enrique Díez-Barra, José Elguero, Antonio de la Hoz, Concepción López. *Coordination Chemistry Reviews* 339 (2017) 153–182.
- [73] P.K. Byers, A.J. Canty, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics* 9 (1990) 826.
- [74] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1970) 5118.
- [75] G. Minghetti, M.A. Cinellu, A.L. Bandini, G. Banditelli, F. De Martin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 387.
- [76] M.T. Alonso, O. Juanes, J. de Mendoza, J.C. Rodríguez-Ubis, *J. Organomet. Chem.* 484 (1994) 19.
- [77] D.S. Gill, in: M.P. Hacker, E.B. Douple, J.M. Krakoff (Eds.), *Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy*, Martinus Nijhoff, Boston, 1984, p. 267.
- [78] H.H. Alkam, A. Hatzidimitriou, C.C. Hadjikostas, C. Tsiamis, *Inorg. Chim. Acta* 256 (1997) 41.
- [79] R. Romeo, L.M. Scolaro, N. Nastasi, G. Arena, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5087.
- [80] W. de Graaf, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Speck, G. van Koten, *Organometallics* 8 (1989) 2907.
- [81] B.A. Markies, D. Kruis, M.H.P. Rietveld, K.A.N. Verkerk, J. Boersma, H. Kooijman, M.T. Lakin, A.L. Speck, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5263.
- [82] G.M. Kapteijn, D.M. Grove, H. Kooijman, W.J.J. Smeets, A.L. Speck, G. van Koten, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 526.
- [83] Y.J. Kim, J.Ch. Choi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* 491 (1995) 97.
- [84] P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, vol. 1, Academic Press, New York, 1971, p. ix.
- [85] Santana MD, García-Bueno R, García G, et al. *Dalton Trans.* 2012;41(13):3832-3842.