



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**industriales**  
etsii UPCT

## Título del Proyecto /Trabajo

“Síntesis y estudio de los nuevos complejos de paladio(II) con (2,2'-bipiridilo) y ligandos imidato”

**Titulación:** INGENIERÍA TÉCNICA  
INDUSTRIAL,  
QUÍMICA INDUSTRIAL

**Alumno/a:** JOSÉ MARÍA PÉREZ VIVES

**Director/a/s:** JOSÉ LUIS SERRANO MARTÍNEZ

**Codirector/a/s:** EDUARDO PÉREZ PARDO

Cartagena, 03 de Octubre de 2013

Memoria presentada en la Escuela  
Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial de la Universidad  
Politécnica de Cartagena para optar  
al grado de Ingeniero Técnico  
Industrial en la especialidad de  
Química Industrial.

**JOSÉ MARÍA PÉREZ VIVES**



# Universidad Politécnica de Cartagena

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MINERA,  
GEOLÓGICA Y CARTOGRÁFICA**

---

**ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**D. José Luis Serrano Martínez y D. Eduardo Pérez Pardo,**  
profesores de la Universidad Politécnica de Cartagena, en el Área  
de Química Inorgánica, como **directores del Proyecto Fin de  
Carrera** titulado:

**HACEN CONSTAR:**

Que el mencionado Proyecto, ha sido realizado por el alumno **D.  
José María Pérez Vives**, en el departamento de Ingeniería Minera,  
Geológica y Cartográfica.

Cartagena, Octubre de 2013

Fdo.: José Luis Serrano Martínez

Fdo.: Eduardo Pérez Pardo

# ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
I.1. Hidroxo-complejos de Paladio(II).....	1
I.2. Complejos de metales de transición con ligandos imidato.....	16
I.3. Objetivos y estructuración del trabajo.....	29
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
II.1. Complejos dinucleares de Paladio(II) con puentes imidato.....	30
II.2. Complejos mononucleares de Paladio(II) con ligandos imidato terminales.....	39
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	
III.1. Técnicas experimentales.....	50
III.1.1 Espectroscopía Infrarroja.....	50
III.1.2 Análisis Elemental.....	50
III.1.3 Medidas de Conductividad	
III.1.4 Determinación de puntos de fusión o descomposición.....	50
III.1.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	50
III.1.6 Espectroscopía de masas F.A.B.....	51
III.1.7 Análisis Térmico.....	51
III.1.8 Desecado de disolventes.....	51

III.2. Preparación de sustancias de partida.....	52
III.2.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2][ClO_4]_2$	52
III.2.1.1 Preparación de $[Pd(bipy)Cl_2]$	52
III.2.1.2 Preparación de $[Pd(bipy)(NO_3)_2]$	52
III.2.1.3 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2][NO_3]_2$	52
III.2.1.4 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2][ClO_4]_2$	53
III.3 Preparación de nuevos complejos de Paladio(II) con (2,2 bipyridilo) y ligandos aniónicos O-N	54
III.3.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-R)\}_2][ClO_4]_2$	54
III.3.1.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-succ)\}_2][ClO_4]_2$	55
III.3.1.2 Preparación de $[Pd(bipy)(succ)(R)][ClO_4]$	57
III.3.1.2.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(succ)(PPh_3)\}][ClO_4]$	58
III.3.1.2.2 Preparación de $[\{Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C_6H_4)_3)\}][ClO_4]$	60
III.3.1.2.3 Preparación de $[\{Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C_6H_4)_3)\}][ClO_4]$	62
III.3.1.3 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-mal)\}_2][ClO_4]_2$	64
III.3.1.4 Preparación de $[\{Pd(bipy)(mal)(R)\}][ClO_4]$	66
III.3.1.4.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(mal)(PPh_3)\}][ClO_4]$	67
III.3.1.4.2 Preparación de $[Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C_6H_4)_3)][ClO_4]$	69
III.3.1.4.3 Preparación de $[Pd(bipy)(mal)(P(4-MeO-C_6H_4)_3)][ClO_4]$	71
III.3.1.5 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu-ftal)\}_2][ClO_4]_2$	73
III.3.1.6 Preparación de $[\{Pd(bipy)(ftal)(R)\}][ClO_4]$	75
III.3.1.6.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(ftal)(PPh_3)\}][ClO_4]$	76
III.3.1.6.2 Preparación de $[Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C_6H_4)_3)][ClO_4]$	78
III.3.1.6.3 Preparación de $[Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C_6H_4)_3)][ClO_4]$	80

## CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES.....	82
-------------------	----

## CAPÍTULO V

### APÉNDICE

1. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-succ})\}_2][ClO_4]_2$	83
2. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(succ)(PPh_3)\}][ClO_4]$	86
3. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(succ)(P(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)\}][ClO_4]$	88
4. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(succ)(P(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)\}][ClO_4]$	90
5. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-mal})\}_2][ClO_4]_2$	92
6. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(mal)(PPh_3)\}][ClO_4]$	94
7. Espectros del complejo $[Pd(bipy)(mal)(P(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)][ClO_4]$	96
8. Espectros del complejo $[Pd(bipy)(mal)(P(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][ClO_4]$	98
9. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-ftal})\}_2][ClO_4]_2$	100
10. Espectros del complejo $[\{Pd(bipy)(ftal)(PPh_3)\}][ClO_4]$	102
11. Espectros del complejo $[Pd(bipy)(ftal)(P(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)][ClO_4]$	104
12. Espectros del complejo $[Pd(bipy)(ftal)(P(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][ClO_4]$	106

# *CAPÍTULO I*

## 1.INTRODUCCIÓN

El objetivo central que nos planteamos al iniciar el trabajo que se resume en la presente memoria era la síntesis y estudio de nuevos complejos de paladio con ligandos imidato, que por contener átomos dadores diferentes entrarían en la categoría de ligandos híbridos y potencialmente hemilábiles. Para ello nos propusimos explotar la reactividad del hidroxocomplejo  $[\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2]^{2-}$  (bipy =2,2-bipiridilo) con el que teníamos experiencia previa, que debería ser un precursor válido en la preparación de compuestos dinucleares en los que los ligandos imidato presentasen una coordinación del tipo bidentado N<sup>^</sup>O. A su vez estos complejos dinucleares se podrían utilizar como materiales de partida de nuevos complejos mononucleares de imidato N-coordinado en los que un ligando fosfina completase el entorno de coordinación.

En este capítulo presentamos una revisión bibliográfica sobre los métodos de síntesis y reactividad de hidroxocomplejos de paladio en el apartado I.1, algunas generalidades sobre los complejos con ligandos imidato en el apartado I.2, en el apartado I.3 se estudia la hemilabilidad de los ligandos imidato. Finalmente se señalan los objetivos generales del presente trabajo en el apartado I.4.

### I.1. HIDROXO-COMPLEJOS DE PALADIO(II)

El paladio(II) es considerado un ácido blando que forma complejos estables, preferentemente, con bases blandas que tengan como átomos dadores halógeno, azufre o fósforo. Esta ha sido la razón comúnmente aceptada para explicar la relativa escasez de hidroxocomplejos de estos metales, así como considerar que los enlaces Pd-OH deben ser intrínsecamente débiles, como consecuencia de la capacidad dadora  $\pi$  de los ligandos hidroxocomplejo.<sup>1</sup> Sin embargo, desde que se tiene conciencia de que tales hidroxocomplejos son de interés debido a su potencial reactividad y a la posibilidad de su aplicación en síntesis orgánica e inorgánica, se ha observado un incremento significativo de los trabajos de síntesis y el estudio de la reactividad de los complejos con enlaces M-OH.<sup>2</sup>

Como ilustración de sus procesos catalíticos, basta señalar que se ha postulado la participación de hidroxocomplejos de paladio(II) como intermedios en el proceso

---

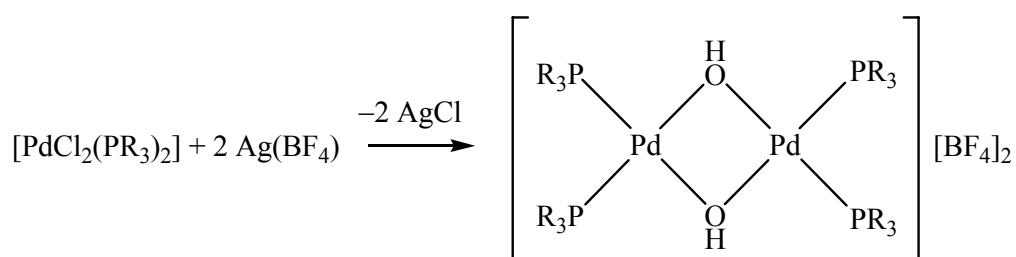
<sup>1</sup> F. R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied Science Publisher LTD London 1991 (2ª Ed.).

<sup>2</sup> H. E. Brindza, W. Tam, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1163.



Wacker de oxidación de olefinas,<sup>3</sup> así como en procesos de hidrólisis de nitrilos<sup>4</sup> e hidroxycarbonilación de haluros aromáticos.<sup>5</sup>

La primera descripción de la síntesis de di- $\mu$ -hidroxo-complejos de paladio(II) y platino(II) data de 1972. En ella, J. J. McFarland y colaboradores obtienen este tipo de complejos con fosfinas terciarias como ligandos cuando tratan los clorocomplejos correspondientes de Pd(II) y Pt(II) con  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  en acetona (aprox. 0,5% de agua):<sup>6</sup>



**Esquema 1**

El proceso se estudió con más detalle en 1992 por Roundhill y propone un mecanismo de reacción que implica la formación de un diacuo-complejo intermedio. El agua coordinada es acídica y por desprotonación produce el intermedio catiónico  $[\text{Pd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]^+$ , que dimeriza posteriormente con eliminación de la otra molécula de agua coordinada.<sup>7</sup> Posteriormente, utilizando procedimientos similares se han preparado di- $\mu$ -hidroxo-complejos de paladio(II) con ligandos N,N-dadores como la tetrametiletilendiamina (tmeda)<sup>8</sup>, la (1,10-fenantrolina)<sup>9</sup> y el (2,2-bipiridilo)<sup>9</sup>, (bipy), que ha sido el precursor utilizado en el trabajo que presentamos.

<sup>3</sup> T. Hosokawa, S. I. Muraohashi, *Acc. Chem. Rev.* (1990) 49.

<sup>4</sup> G. Villain, A. Gaset, P. H. Kalck, *J. Mol. Catal.* 12 (1981)103.

<sup>5</sup> V. V. Grushin, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4305.

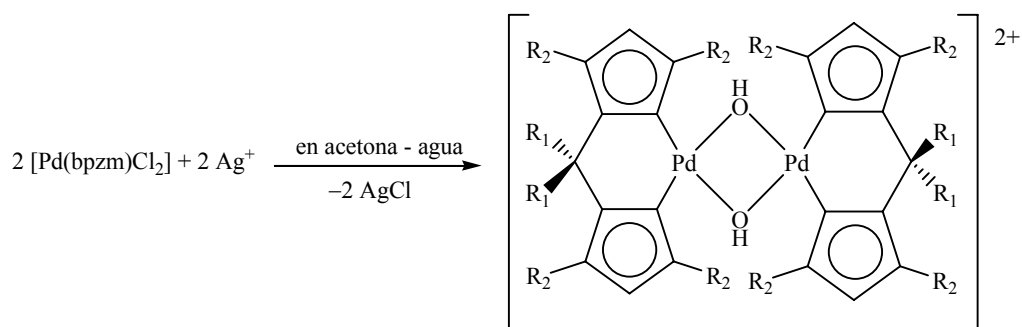
<sup>6</sup> G. W. Bushnell, K. R. Dixon, R. G. Hunter, J. J. McFarland, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3695.

<sup>7</sup> S. Ganguly, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3831.

<sup>8</sup> J. H. Setchfield, R. S. Vinal, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 1046.

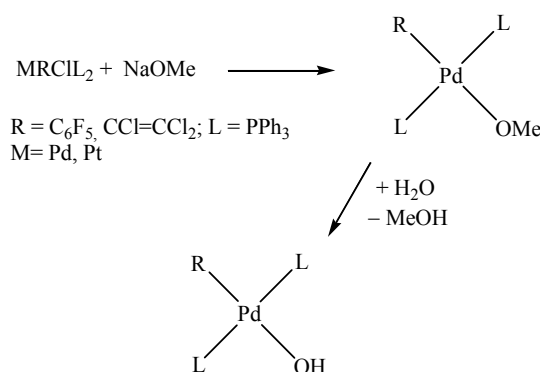
<sup>9</sup> S. Wimmer, P. Castan, F. L. Wimmer, N. P. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 403.

En nuestro grupo de investigación también se han obtenido recientemente hidroxocomplejos dinucleares con ligandos bis(pirazolil)metano:<sup>10</sup>



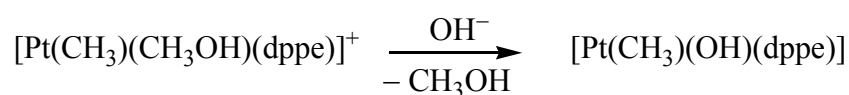
**Esquema 2**

Una estrategia sintética diferente fué la utilizada por T. Yoshida y colaboradores<sup>11</sup> para obtener hidroxocomplejos mononucleares de paladio(II) y platino(II) por hidrólisis de alcoxo-complejos:



**Esquema 3**

Un método utilizado con éxito para obtener hidroxocomplejos es la reacción de un complejo lábil con iones OH<sup>-</sup>. De esta forma M.A. Bennett<sup>12</sup> ha preparado complejos monómeros con ligandos hidroxocomplejos según el esquema de reacción:



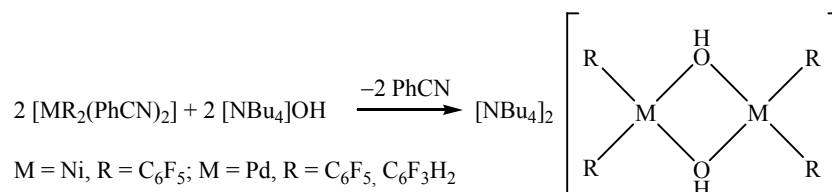
**Esquema 4**

<sup>10</sup> G. Sánchez, J. L. Serrano, J. Pérez, M. C. Ramírez de Arellano, G. López, E. Molins, *Inorg. Chim. Acta* 295 (1999) 136.

<sup>11</sup> T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 993.

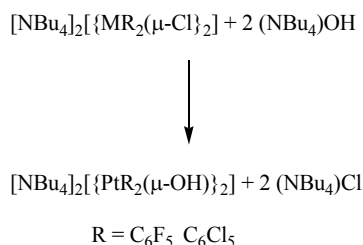
<sup>12</sup> M. A. Bennet, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3030.

Utilizando como precursores complejos lábiles de níquel(II) y paladio(II), se han preparado di- $\mu$ -hidroxo-complejos<sup>13</sup> con los radicales  $C_6F_5$  y  $C_6F_3H_2$  según el esquema de reacción siguiente:



**Esquema 5**

Cuando no se dispone del complejo precursor lábil o se pueden dar reacciones competitivas con la sustitución del benzonitrilo por el grupo hidroxilo, se ha conseguido la preparación de estos  $\mu$ -hidroxo-complejos mediante la correspondiente reacción de metátesis<sup>14</sup> de haluro por hidroxilo, según la reacción:



**Esquema 6**

Un aspecto significativo de estos compuestos es la resonancia a campo alto ( $\delta = -5,74; -2,84$  y  $-1,21$  ppm para Ni, Pd y Pt con el radical  $C_6F_5$  respectivamente) observada en sus espectros de RMN- $^1H$  para los grupos hidroxilo-puente. Estos valores indican que los compuestos deben tener un comportamiento básico y, por tanto, ser capaces de reaccionar con ácidos débiles.

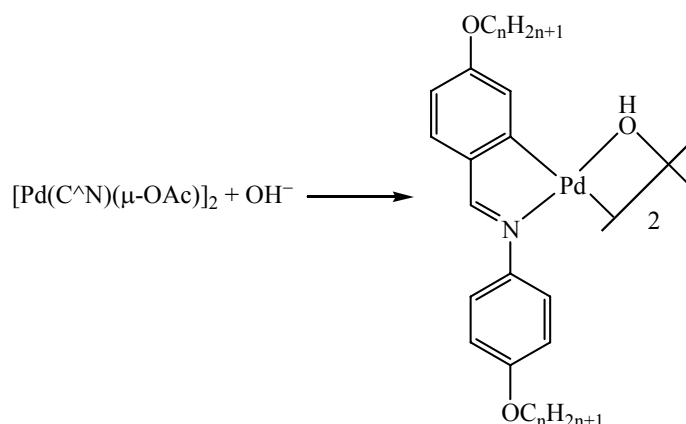
La reacción de metátesis de halógeno por hidroxilo ha permitido preparar hidroxilo-complejos dinucleares de paladio con radicales metilo y bencilo, que por reacción con trietilfosfina, dan hidroxilo-complejos mononucleares.<sup>15</sup>

<sup>13</sup> (a) G. López, G. García, J. Ruiz, G. Sánchez, J. García, C. Vicente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 1045. (b) G. López, G. García, G. Sánchez, J. García, J. Ruiz, J.A. Hermoso, A. Vegas, M. Martínez-Ripoll, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1518. (c) G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2607. (d) G. López, G. García, G. Sánchez, M. D. Santana, J. Ruiz, J. García, *Inorg. Chim. Acta* 188 (1991).

<sup>14</sup> G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Martí, J. A. Hermoso, A. Vegas, M. Martínez-Ripoll, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 53.

<sup>15</sup> J. Ruiz, V. Rodríguez, G. Lopez, P.A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 4271.

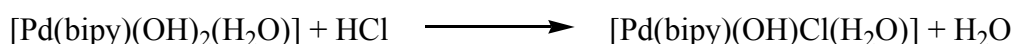
Recientemente, esta vía de síntesis de hidroxocomplejos se ha extendido a la formación de compuestos ortometalados de paladio con cristales líquidos.<sup>16</sup>



**Esquema 7**

No en vano uno de los aspectos más interesantes de los hidroxocomplejos es su aplicación como precursores en síntesis por reacciones ácido-base. Este tipo de reacciones ácido-base son las más estudiadas debido, en buena medida, a su utilidad en la preparación de nuevos compuestos de coordinación, por lo que a continuación se realiza una revisión bibliográfica con los aspectos más relevantes, incluyendo los trabajos realizados en nuestro grupo de investigación.

En este sentido, los hidroxocomplejos pueden sufrir reacciones de protonación frente a ácidos próticos fuertes<sup>17, 18</sup> para dar nuevos compuestos:



**Esquema 8**

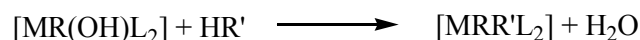
Algunas reacciones especialmente interesantes son las que dan hidroxocomplejos mononucleares con ácidos débiles (grupos metilo o metileno activados) que después de eliminar una molécula de agua conducen a la formación de complejos con enlaces M-C y M-S:<sup>19</sup>

<sup>16</sup> L. Diez, P. Espinet, J. A. Miguel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 1189.

<sup>17</sup> G. Villain, P. Kalck, A. Gaset, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 2901.

<sup>18</sup> G. Gaset, G. Constant, P. Kalck, G. Villain, *J. Mol. Catal.* 1980, 7, 355.

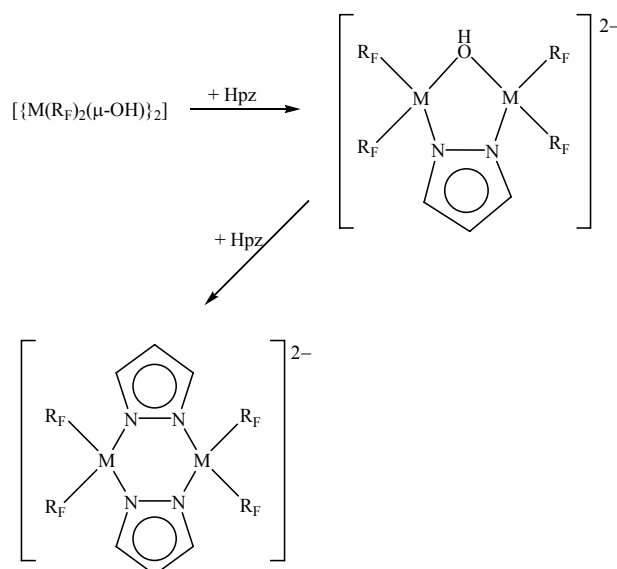
<sup>19</sup> (a) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 993. (b) T. G. Appleton, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 738. (c) D. P. Arnold, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* 175



M = Pt; R = Me, Ph; L<sub>2</sub> = dppe; R' = CH<sub>2</sub>COMe, CH(COMe)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>  
 M = Pd, Pt; L<sub>2</sub> = dppe, PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>; R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CCl=CCl<sub>2</sub>, CH=Cl<sub>2</sub>, Ph; R' = CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>COPh

### Esquema 9

Se han utilizado los di-μ-hidroxo-complejos de níquel, paladio y platino con el radical polifluorofenilo como precursores en la preparación de nuevos organoderivados metálicos. Así, los hidroxocomplejos reaccionan con azoles (Hpz) formando compuestos binucleares con puentes hidroxilo y azolato o con dos azolatos, según la proporción del ligando utilizado,<sup>20, 13(b),(c),(d)</sup> de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:

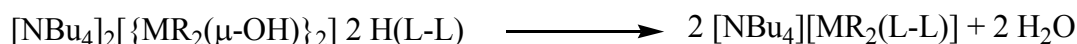


### Esquema 10

(1980) 119. (d) R. A. Michelin, M. Napoli, R. Ros *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 239. (e) T. G. Appleton, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) C88. (f) R. Ros, R. A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 75.

<sup>20</sup> G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, V. Rodríguez, G. Sánchez, J.A. Hermoso, M. Martínez-Ripoll, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 1681.

Frente a otros compuestos con hidrógenos ácidos como  $\beta$ -dicetonas, (8-hidroxiquinoleína), (2-mercaptoheterociclos) y salicilaldiiminas dan organo-derivados de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) mononucleares,<sup>21</sup> según el proceso:



H(L-L) = Hacac, (2-mercaptoheterociclos), salicilaldiiminas, etc.

### Esquema 11

Los hidroxocomplejos dinucleares con ligandos N,N-dadores como (2,2-bipiridilo), tetrametiletildiamina y bis(pirazolil)metano dan reacciones del mismo tipo confirmando que estos hidroxocomplejos son excelentes precursores en química de la coordinación.<sup>22</sup>

Sin embargo hasta la fecha no se ha ensayado su reactividad frente a los ligandos O,N-dadores de tipo imidato, análoga a la encontrada para su hidroxocomplejo de paladaciclopentadieno que ha permitido preparar una amplia gama de compuestos con actividad catalítica en la reacción de Stille<sup>23</sup>

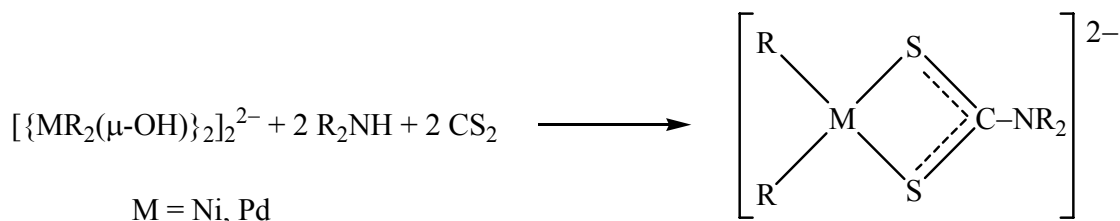
La basicidad de los di- $\mu$ -hidroxocomplejos de níquel(II) y paladio(II) ha permitido su utilización como precursores en una nueva ruta de síntesis de organoderivados metálicos con ligandos ditiocarbamato y xantato.<sup>13(b), 24</sup> Cuando se hace reaccionar el hidroxocomplejo con disulfuro de carbono en presencia de aminas primarias o secundarias y alcoholes se obtienen los correspondientes bis(pentafluorfenil)complejos de Ni(II) y Pd(II) con ditiocarbamatos y xantatos según la ecuación:

<sup>21</sup> (a) G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Martí, V. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.* 436 (1992) 121. (b) G. López, G. Sánchez, G. García, J. García, A. Martínez, J.A. Hermoso, M. Martínez-Ripoll, *J. Organomet. Chem.* 435 (1992) 193. (c) G. Sánchez, J. A. Muñoz, M. J. Vidal, G. García, G. López, *J. Organomet. Chem.* 463 (1993) 239. (d) J. L. Serrano, G. Sanchez, J. Perez, G. López, *J. Fluorine Chem.* 86 (1997) 143.

<sup>22</sup> (a) G. Sánchez, J. L. Serrano, J. García, G. López, J. Pérez, E. Molins, *Inorg. Chim. Acta* 287 (1999) 37. (b) G. Sánchez, J. L. Serrano, J. Pérez, M. C. Ramírez de Arellano, G. López, E. Molins, *Inorg. Chim. Acta* 295 (1999) 136. (c) G. Sánchez, J. L. Serrano, M. C. Ramírez de Arellano, J. Pérez, G. López, *Polyhedron* 19 (2000) 1395.

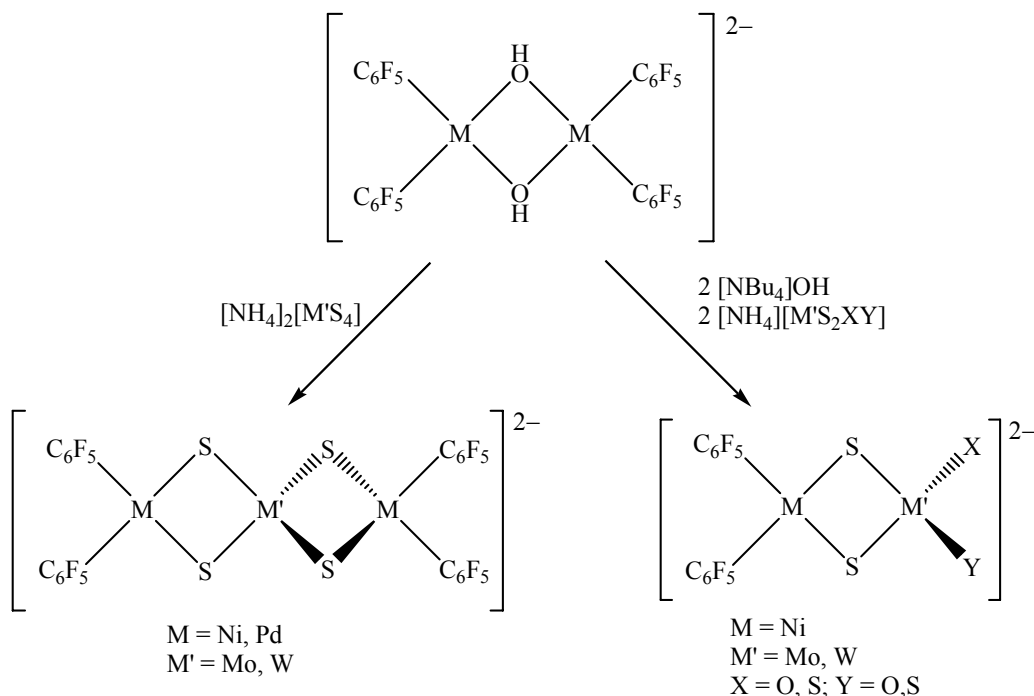
<sup>23</sup> J. L. Serrano, I.J.S. Fairlamb, G. Sánchez, L. García, J. Pérez, J. Vives, G. López, C.M. Crawforth, R.J.K. Taylor, *Eur. J. Inorg. Chem* (2004) 2706-2715.

<sup>24</sup> G. López, G. Sánchez, G. García, J. García, A. Sanmartín, M. D. Santana, *Polyhedron* 10 (1991) 2821.

**Esquema 12**

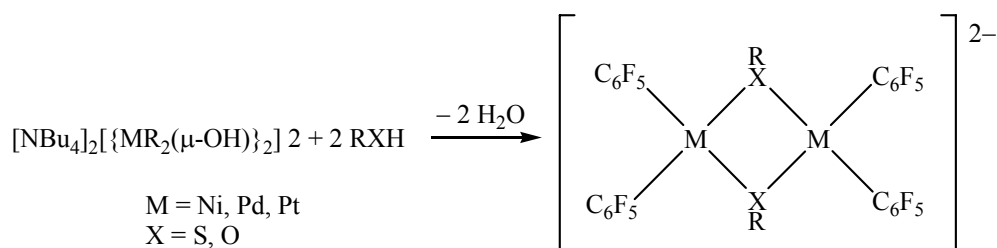
Formalmente, el hidroxocomplejo metálico actúa como aceptor de protones iniciando la formación del ion ditiocarbamato o xantato y proporcionando el sustrato metálico, el fragmento  $MR_2$ , que es atrapado para formar los correspondientes organoderivados.

Los hidroxocomplejos de los metales del grupo del níquel se han utilizado, también, en la síntesis de complejos bi- y trimetálicos, por reacción con las sales amónicas de tiomolibdatos y tiowolframatos, en presencia o ausencia de iones  $OH^-$ .

**Esquema 13**

En este caso el ácido es el catión amonio, que en presencia del hidroxocomplejo forma amoniaco liberando el fragmento  $M(C_6F_5)_2$  que se coordina a uno de los iones tiomolibdato o tiowolframato.<sup>25</sup>

Los bis(pentafluorofenil) di- $\mu$ -hidroxocomplejos de Ni(II) y Pd(II) se han utilizado como precursores en la síntesis de di- $\mu$ -tiolato y di- $\mu$ -ariloxo-derivados por reacción con tioles y fenoles.<sup>26</sup>



#### Esquema 14

En el caso de los complejos con paladio(II) y platino(II), por reacción con fosfinas y monóxido de carbono se produce la ruptura de los puentes dando complejos mononucleares con ligandos ariloxo terminales.<sup>24(b)</sup>

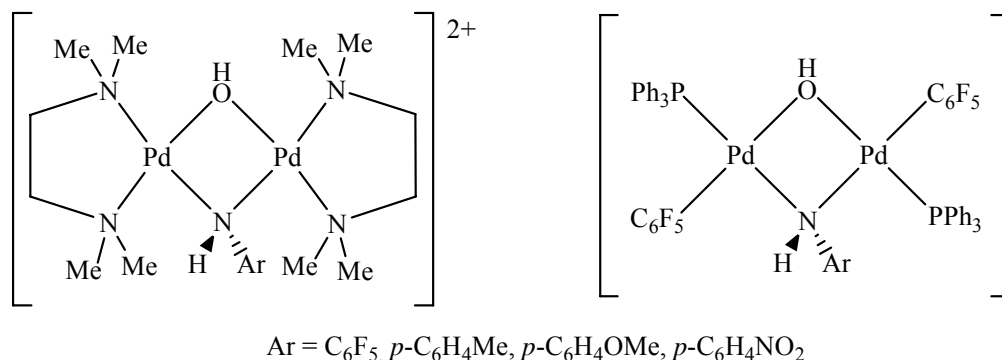
Una reacción interesante es la que producen los hidroxocomplejos  $[\{Pd(C_6F_5)(PPh_3)(\mu-OH)\}_2]$  y  $[\{Pd(tmeda)(\mu-OH)\}_2]^{2-}$  con aminas aromáticas para formar  $\mu$ -hidroxom- $\mu$ -amiduro complejos, incluso en presencia de exceso de reactivo.<sup>21(a),27</sup>

<sup>25</sup> (a) G. Sanchez, F. Momblona G. Garcia, G. Lopez, E. Pinilla, A. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 2271. (b) J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, P.A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* 493 (1995) 77.

<sup>26</sup> (a) G. Sánchez, F. Ruiz, M. D. Santana, G. García, G. López, J. A. Hermoso, M. Martínez-Ripoll, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 19. (b) J. Ruiz, C. Vicente, V. Rodríguez, G. López, *Polyhedron* 17 (1998) 1503. (c) J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 15 (1996) 1662. (d) G. Sánchez, F. Ruiz, J. L. Serrano, G. García, G. López, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *An. Quim., Int. Ed.* 93 (1997) 49.

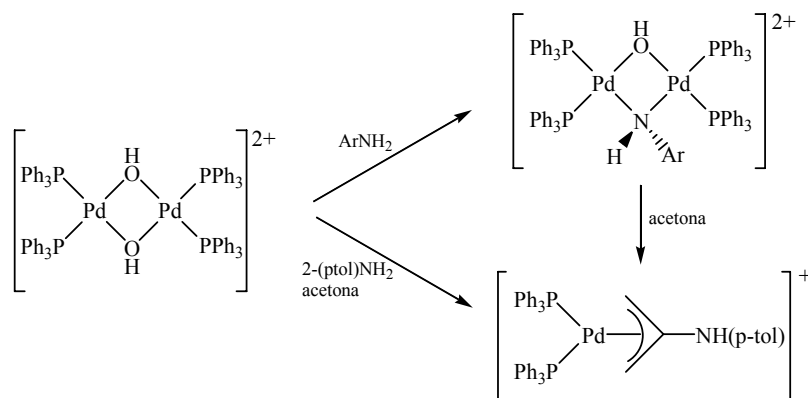
<sup>27</sup> J. Ruiz, M. T. Martínez, C. Vicente, G. García, G. López, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Organometallics* 12 (1993) 4321.





### Esquema 15

Recientemente, se ha encontrado que el hidroxocomplejo  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-OH})]_2^{2+}$  reacciona en diclorometano con aminas aromáticas, incluso en exceso, para dar complejos dinucleares con puentes mixtos hidroxocomplejo-amiduro; sin embargo, cuando la reacción se realiza en acetona, el disolvente participa en la reacción con desprotonación de la acetona y produciendo el complejo de amido-alilo.<sup>28</sup>

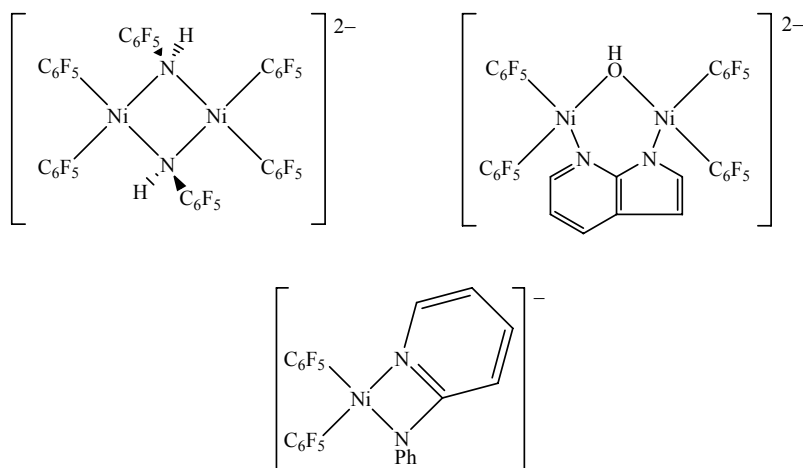


### Esquema 16

En el caso de hidroxocomplejos de níquel(II) con el radical pentafluorofenilo sólo se obtiene el di- $\mu$ -amiduro complejo con aminas aromáticas activadas o con grupos funcionales dadores:<sup>29</sup>

<sup>28</sup> S. Kannan, A. J. James, P. R. Sharp, *Inorg. Chim. Acta* 345 (2003) 8.

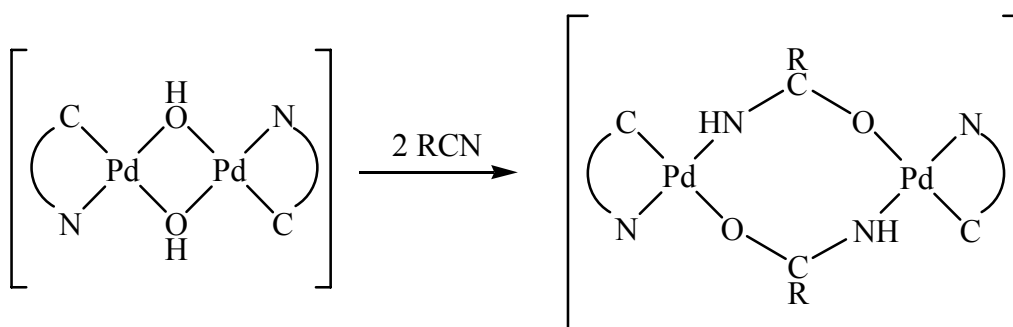
<sup>29</sup> G. Sánchez, F. Ruiz, J. García, M. C. Ramírez de Arellano, G. López; *Helv. Chim. Acta* 80 (1997) 2477.



Esquema 17

Los hidroxocomplejos muestran una reactividad diversa frente a nitrilos simples o funcionalizados. Uno de los procesos más estudiados es la hidrólisis de nitrilos; en este sentido, hidroxocomplejos tales como  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{H})(\text{OH})]$  y otros han desempeñado un papel importante en la hidratación catalítica de nitrilos a las correspondientes amidas.<sup>12,30</sup>

Se ha descrito la reacción de hidroxocomplejos ortometalados,  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-OH})_2]$  ( $\text{C}^{\wedge}\text{N} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N-Ph}$ ) con nitrilos para dar complejos con puentes amido.<sup>31</sup>



Esquema 18

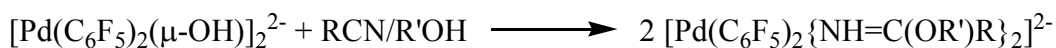
La hidratación se produce también con dinitrilos o nitrilos funcionalizados como es el caso de la (2-cianopiridina). El hidroxocomplejo de níquel con el radical

<sup>30</sup> C. M. Jensen, W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 723.

<sup>31</sup> Ruiz, N. Cutillas, V. Rodríguez, J. Sampedro, G. López, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2939.

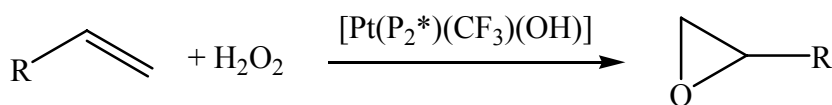
pentafluorofenilo también produce la hidratación de nitrilos funcionalizados como (2-cianopiridina, (2-aminoacetonitrilo) y (2-dimetilaminoacetonitrilo) que conduce a la formación de los amido-complejos.<sup>28</sup>

Los hidroxocomplejos reaccionan con nitrilos en presencia de alcoholes para dar los correspondientes derivados de imido-ésteres.<sup>30</sup>



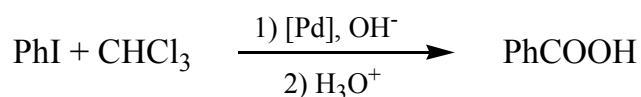
### Esquema 19

Por otra parte, en algunos casos se han utilizado hidroxocomplejos como catalizadores en síntesis orgánica. En este sentido podemos señalar que el complejo  $[\text{Pt}(\text{P}_2^*)(\text{CF}_3)(\text{OH})]$  (donde  $\text{P}_2^*$  representa una difosfina quiral) se ha utilizado en la epoxidación de olefinas utilizando peróxido de hidrógeno acuoso:<sup>32</sup>



### Esquema 20

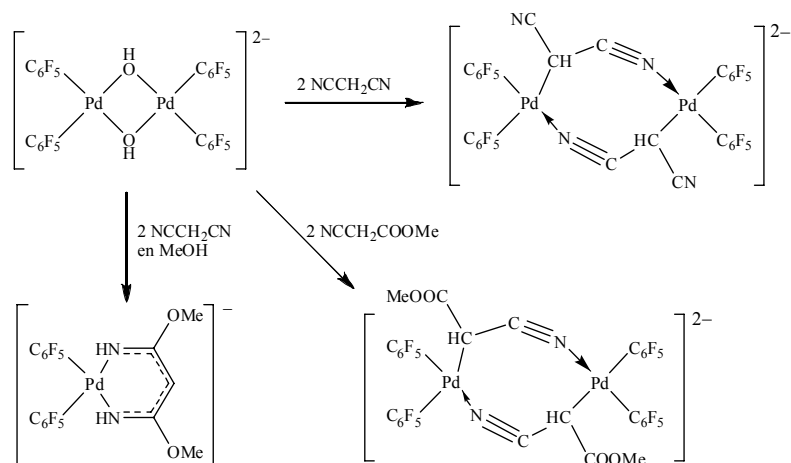
También se ha estudiado la participación del complejo  $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-OH})]_2$  en la carbonilación catalítica del iodobenceno con cloroformo bajo condiciones bifásicas.



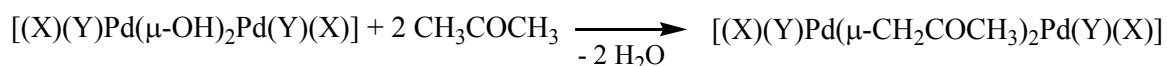
### Esquema 21

<sup>32</sup> R. Sinigalia, R. A. Michelin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* 6 (1987)

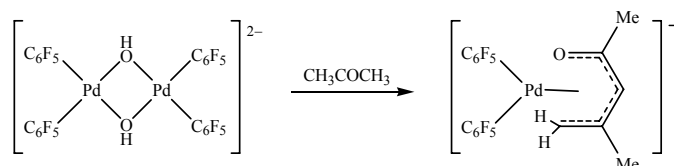


**Esquema 22**

Recientemente, se ha encontrado que los hidroxocomplejos pueden ser utilizados como precursores en la preparación de C,O-enolato complejos dinucleares en base a la reacción general:<sup>35</sup>

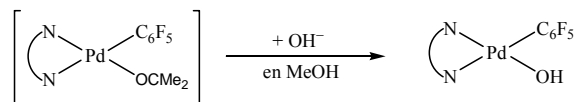
**Esquema 23**

El resultado es dependiente de la identidad de los ligandos auxiliares (X, Y). En el caso de que XY corresponda a un fragmento ortometalado (C<sup>^</sup>N), se pueden obtener dos compuestos, un complejo dinuclear con puentes mixtos hidroxio-enolato y el complejo con dos ligandos enolato puente. Sin embargo, cuando se utiliza el hidroxocomplejo con el radical pentafluorofenilo se obtiene un complejo con un ligando producto de la condensación aldólica.

**Esquema 24**

<sup>35</sup> J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas, M. Pardo, J. Pérez, G. López, P. Chaloner, P. B. Hitchcock; *Organometallics* 20 (2001) 1973.

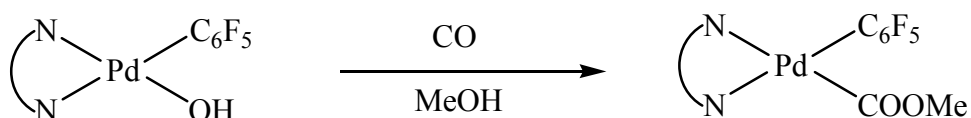
Finalmente, conviene destacar que, recientemente, se han preparado hidroxocomplejos mononucleares con el radical  $C_6F_5$  y ligandos quelato N,N-dadores por reacción de  $[Pd(N-N)(C_6F_5)(acetona)][ClO_4]$  con KOH en metanol.<sup>36</sup>



N-N : bipy, Me<sub>2</sub>bipy, phen, tmeda

### Esquema 25

Estos hidroxocomplejos reaccionan con CO en metanol para dar los correspondientes metoxicarbonil complejos.



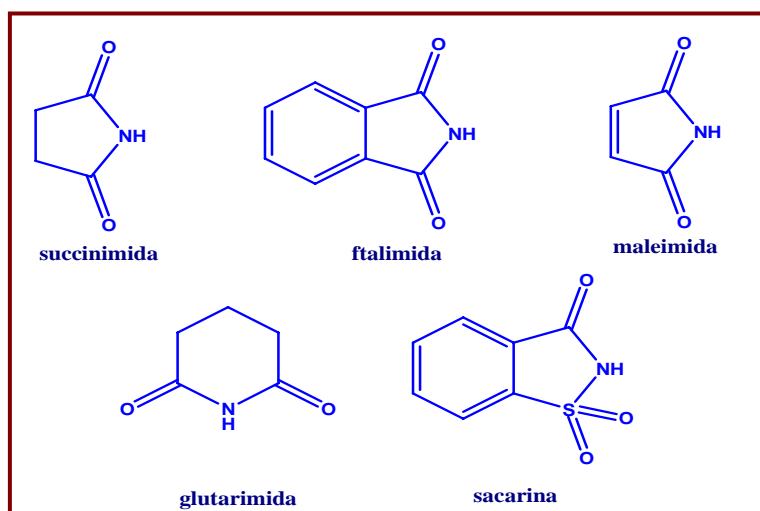
### Esquema 26

Estos hidroxocomplejos también reaccionan con  $CO_2$ , fenilisotiocianato y fenilisocianato en alcoholes para dar los correspondientes complejos con ligandos carbonato, N-fenil-o-alquiltiocarbamato y N-fenil-o-metilcarbamato, respectivamente.

<sup>36</sup> J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3650.

## I.2. COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANDOS IMIDATO

Las imidas y sus derivados, Esquema 27, son un grupo importante de compuestos químicos muy utilizados en síntesis orgánica y que poseen un amplio espectro de aplicaciones en distintos campos: pigmentos, plásticos, fungicidas y productos farmacéuticos.<sup>37</sup>



**Esquema 27**

Sin embargo, y a pesar de su interés potencial, la química de la coordinación de las imidas desprotonadas (imidatos) se ha desarrollado poco, como se desprende de los escasos complejos registrados en la Cambridge Structural Database. Éstos son sólo de algunos metales (Au, Cu, Zn, Mn, Ni, Pd, Pt), siendo los complejos con el ligando sacarinato los que presentan un número algo más amplio de compuestos caracterizados estructuralmente.<sup>38</sup>

Su estudio comienza a ser descrito a partir de la década de los 70<sup>39,40,41,42,43</sup>, y las primeras caracterizaciones estructurales<sup>44,45</sup> ponían de manifiesto la presencia de estos ligandos actuando como monodentados N-dadores, aunque se sabía relativamente poco acerca de la naturaleza electrónica de los enlaces M-N en los complejos.

<sup>37</sup> Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª Ed, Wiley-VCH, (2002).

<sup>38</sup> Baran y Yilmaz, *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 1980. y referencias que se citan.

<sup>39</sup> D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 254.

<sup>40</sup> G. Carturan, V. Belluco, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, **112** (1976) 243.

<sup>41</sup> W. Beck, F. Götzfried, E. Schier, *J. Organomet. Chem.*, **150** (1978) 247.

<sup>42</sup> T. Kohara, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **154** (1978) C37.

<sup>43</sup> T. Ikariya, S. Takizawa, M. Shirado, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, **171** (1979) C47.

<sup>44</sup> T. Tsukiyara, Y. Katsube, K. Fujomori, K. Kawashima, Y. Kannan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47** (1974) 1582.

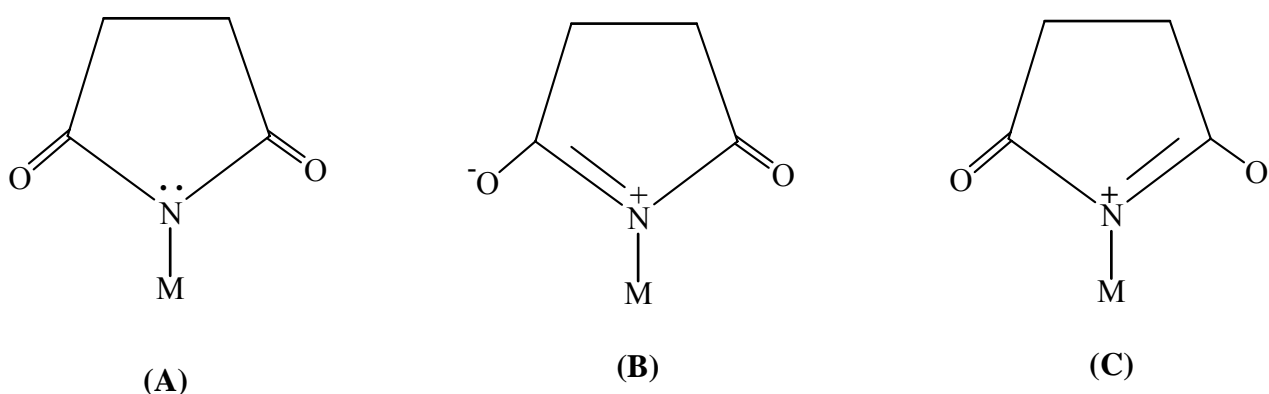
<sup>45</sup> H. J. Cumming, D. Hall, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, **84** (1976) 1281.

Ya en 1986, McCleverty y colaboradores<sup>46</sup> estudiaron el comportamiento de los ligandos imidato desde el punto de vista de sus propiedades dadoras/aceptoras  $\sigma$  y  $\pi$  mediante el análisis de Graham<sup>47</sup> de los datos de espectroscopia infrarroja. Según este modelo, se pueden estimar las propiedades electrónicas de un determinado ligando X analizando las frecuencias de tensión de carbonilo del correspondiente pentacarbonil derivado de manganeso y el ligando en cuestión.

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

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

Este efecto, en combinación con las conocidas propiedades  $\sigma$ -dadoras de los centros metálicos<sup>48</sup>, supone una buena explicación a la baja frecuencia de tensión  $[\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{O})]$  observada para el ligando imidato en el complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})]$  ( $1652 \text{ cm}^{-1}$ ) puesto que las formas canónicas que implican enlaces simples C-O, formas **B** y **C** del Esquema 28, contribuyen de forma significativa a la estructura del ligando:



**Esquema 28**

<sup>46</sup> H. Adams, N. Bailey, T. N. Briggs, J. A. McCleverty, H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 813.

<sup>47</sup> W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315.

<sup>48</sup> B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res.*, (1977) (S) 148, (M) 1677.

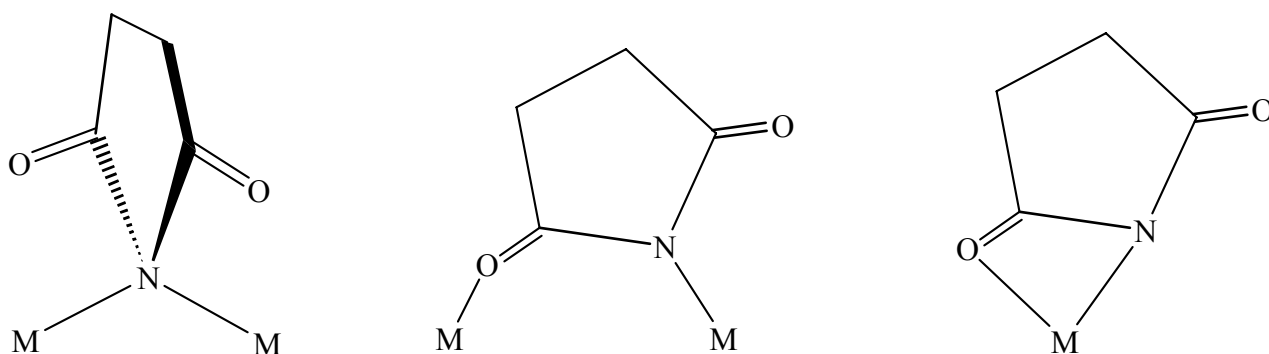


Esta propuesta contradice explicaciones previas<sup>49</sup> de la baja frecuencia de esta vibración en muchos derivados de metales de transición, que justificaban ésta sobre la base de la cesión electrónica desde los grupos carbonilo al metal.

Por otra parte, McCleverty y colaboradores describieron por primera vez un nuevo modo de coordinación del ligando succinimidato en complejos ortometalados de Pd(II), presente en los compuestos dinucleares obtenidos por reacción de precursores clásicos como  $[\{Pd(o-C_6H_4CH_2NMe_2)Cl\}_2]$  y  $[\{Pd(o-C_6H_4CH=NPh)(O_2-CMe)\}_2]$  con succinimida y tetrafluorosuccinimida<sup>43</sup>. En estos compuestos los ligandos imidato reemplazan a los grupos haluro o acetato puente.

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

Se ha propuesto una tercera posibilidad de coordinación para los ligandos imidato en la cual éstos se comportan como bidentado quelato, dando lugar a compuestos mononucleares<sup>50</sup>. Las tres estructuras posibles se recogen en el Esquema 29:



**Esquema 29**

<sup>49</sup> D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 254.

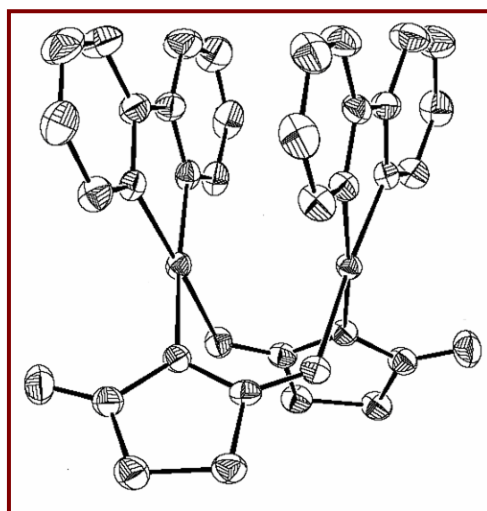
<sup>50</sup> T. Ikariya, S. Takizawa, M. Shirado, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) C47.

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

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

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

Los datos espectroscópicos revelan además que los puentes imidato adoptan una disposición asimétrica, -NCO- o cabeza-cola, que por analogía con algunos complejos con puentes acetato<sup>51,52</sup> es de esperar que genere una estructura en forma de U. Ambos extremos han sido confirmados por la resolución de la estructuras de los complejos [ $\{\text{Pd}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})\}_2$ ] y [ $\{\text{Pd}(\text{2-piridilfenil})(\text{NCOC}_2\text{H}_4\text{CO})\}_2$ ]<sup>53</sup> mediante difracción de rayos X de monocristal<sup>43</sup>, como se recoge en la Figura 2:



**Figura 2**

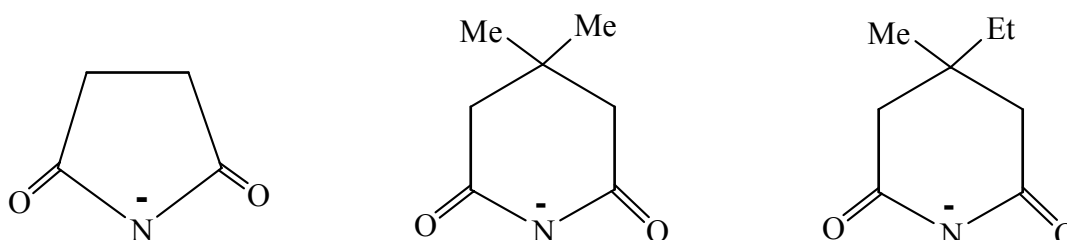
<sup>51</sup> a) G. J. Gainsford, R. Mason, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 395; b) M. R. Churchill, R. Mason, *Nature (London)*, 204 (1964) 777.

<sup>52</sup> M. Zocchi, G. Tieghi, A. Albinati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 883.

<sup>53</sup> E.C. Constable, *Polyhedron*, 21 (2002) 1589.

Recientemente el interés por los complejos de metales del grupo del platino con ligandos imidato puente ha experimentado un notable aumento<sup>54</sup>, tras conocerse que algunos complejos dimeros de Pt(II) con puentes imidato tienen mayor actividad antitumoral frente a determinadas células cancerígenas (S180 y L1210) que los correspondientes dimeros de Pt(II) con puentes amidato<sup>55</sup>.

Es bien sabido que desde el reconocimiento de la actividad anticancerígena del *cis*-platino (*cis*-diamminodichloro platino(II)) hace ahora tres décadas<sup>56</sup>, ha resultado estimulante la síntesis de compuestos análogos<sup>57</sup>. En este sentido se han descrito compuestos con puentes succinimidato, (3,3-dimetilglutarimidato) y (3-etil,3-metilglutarimidato). Los respectivos ligandos se representan en el Esquema 30:



**Esquema 30**

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

Por otra parte, la utilización de reactivos de transferencia de sulfuros clásicos del tipo  $RS_xNpht^{58}$  ( $Npht$  = ftalimida;  $x = 1$  ó  $2$ ;  $R$  = grupo orgánico) en la obtención de nuevos compuestos con cadenas de polisulfuro, en los que normalmente el grupo ftalimidato permanece coordinado al metal, ha supuesto otro aspecto de gran interés en la síntesis de imidato complejos<sup>59</sup>.

<sup>54</sup> Y. Dohta, M. Kodaka, T. Okada, K. I. Okamoto, H. Okuno, *Inorg. Chim. Acta* 252 (1996) 5.

<sup>55</sup> J. Matsunami, H. Urata, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 202.

<sup>56</sup> B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosco, V. H. Mansour, *Nature* 222 (1969) 385.

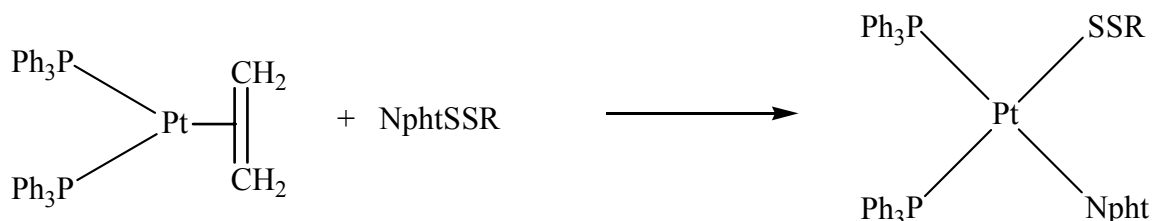
<sup>57</sup> S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 1153.

<sup>58</sup> 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.

<sup>59</sup> J. M. McCall, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C37.

Estos reactivos aportan una ruta eficiente para obtener polisulfanos orgánicos asimétricos *vía* reacción con tioles<sup>60</sup>.

Se ha descrito también la utilización del reactivo NphtSSNpht<sup>61</sup> y en general NphtSSR en reacciones de adición oxidativa a precursores de platino(0) como [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] según la reacción mostrada en el Esquema 31:



**Esquema 31**

Otro ejemplo interesante de adición oxidativa con este tipo de reactivos permite el estudio de modelos válidos para la simulación de la reacción de Claus<sup>62</sup>. La retirada del azufre del aceite de crudo se consigue por hidrodesulfuración seguida del proceso Claus<sup>63</sup>, que convierte el H<sub>2</sub>S producido en azufre y agua. El gas natural contaminado con H<sub>2</sub>S también se purifica por aplicación directa de este proceso, cuyo mecanismo aún se desconoce aunque es sabido que debe implicar la formación de enlaces S-S y transferencia de oxígeno. La reacción de [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)] con los reactivos tipo RSNpht como fuente del grupo RS<sup>+</sup> generan una interesante serie de nuevos compuestos<sup>64</sup> que contienen el grupo RSS(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, además de aportar una simulación de la reacción de Claus.

También se han conseguido aislar y caracterizar los productos de la reacción de succinimida y ftalimida con el compuesto de η<sup>2</sup>-dioxígeno [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>65</sup>, tal y como se aprecia en el Esquema 32:

<sup>60</sup> A. Shaver, J. Hartgerink, R. D. Lai, P. Bird, N. Ansari, *Organometallics*, 2 (1983) 938.

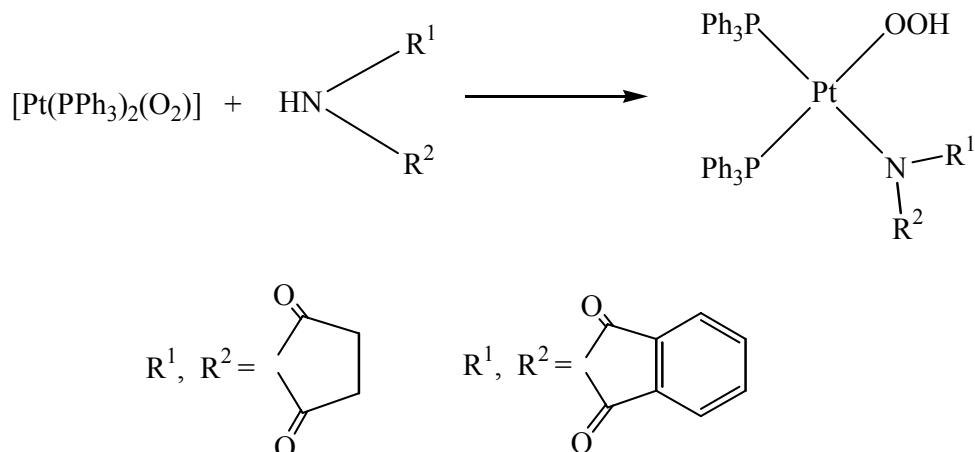
<sup>61</sup> D. N. Harpp, K. Steliou, T. H. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1980) 1222.

<sup>62</sup> A. Shaver, H. Boily, A. M. Lebouis, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 6356.

<sup>63</sup> a) P. Grancher, *Hydrocarbon Process.* 57 (1978) 155. b) P. Grancher, *Hydrocarbon Process.* 57 (1978) 257. c) Z. M. George, R. W. Tower, *Can. J. Chem. Eng.*, 63 (1985) 618.

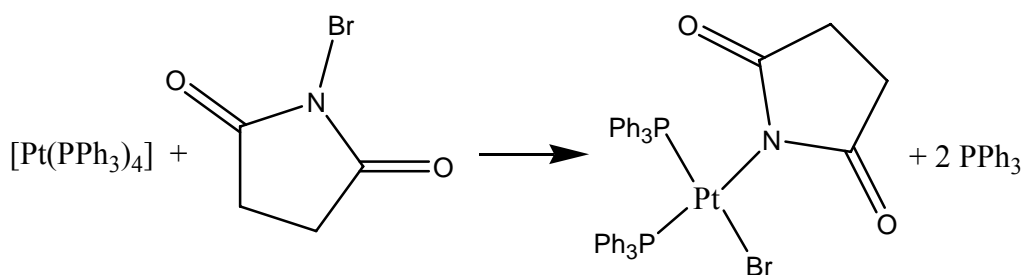
<sup>64</sup> A. Shaver, P. Y. Plouffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7780.

<sup>65</sup> S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 291.

**Esquema 32**

Esta interesante reacción de los peroxo-complejos de metales de transición tiene lugar con monoaminas aromáticas y alifáticas e incluso amoníaco, aunque no se pueden aislar de forma satisfactoria los correspondientes productos, de ahí que los imidato complejos se puedan considerar como modelos de estudio de los intermedios de reacción. Los hidropoxo-complejos obtenidos según la reacción del esquema anterior han mostrado una reactividad interesante frente a óxidos de carbono<sup>66</sup>.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha utilizado también reacciones de adición oxidativa de N-bromosuccinimida a complejos de Pd(0) y Pt(0) para la formación de succinimidato complejos en los que estos ligandos actúan como monodentados según la ecuación

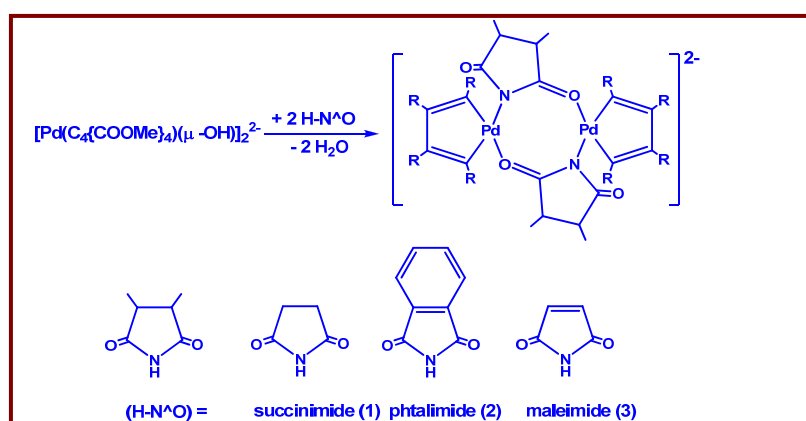
**Esquema 33**

<sup>66</sup> F. Porta, F. Ragaini, S. Cenini, O. Sciaovelli, M. Camporeale, *Inorg. Chim. Acta*, 173 (1990) 229.

Posteriormente, Fairlamb y colaboradores encontraron que este complejo de Pd(II) y otros similares con ligandos imidato muestran efectos sorprendentes en la reacción de acoplamiento cruzado C-C de Stille que van más allá del supuesto mimetismo con el comportamiento como pre-catalizadores de los complejos con haluros.<sup>67</sup> Los buenos resultados en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado C-C han conducido a la comercialización del complejo bromo-succinimidato-bis(trifenilfosfina)paladio(II) por Aldrich.<sup>68</sup>

Fruto de la colaboración de nuestro grupo de investigación con el Dr. Fairlamb ha sido la preparación y estudio de las propiedades catalíticas de imidato-complejos de paladio.

Así, se han preparado complejos de paladaciclopentadieno con puentes di- $\mu$ -imidato utilizando como precursor el hidroxocomplejo dinuclear  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}_2\{\text{C}_4(\text{COOMe})_4\}_2(\mu\text{-OH})_2]$  según el esquema de reacción siguiente:<sup>69</sup>



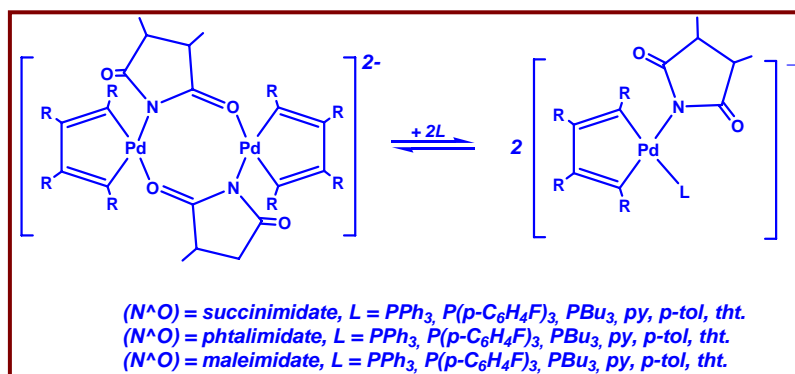
**Esquema 34**

Los complejos dinucleares pueden reaccionar con diferentes ligandos neutros como fosfinas terciarias, piridina, p-toluidina y tetrahidrotiofeno, para producir imidato-complejos mononucleares con los ligandos imidato actuando como monodentados aniónicos N-dadores. Estos complejos también han mostrado una considerable actividad catalítica en la reacción de Stille.

<sup>67</sup> 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

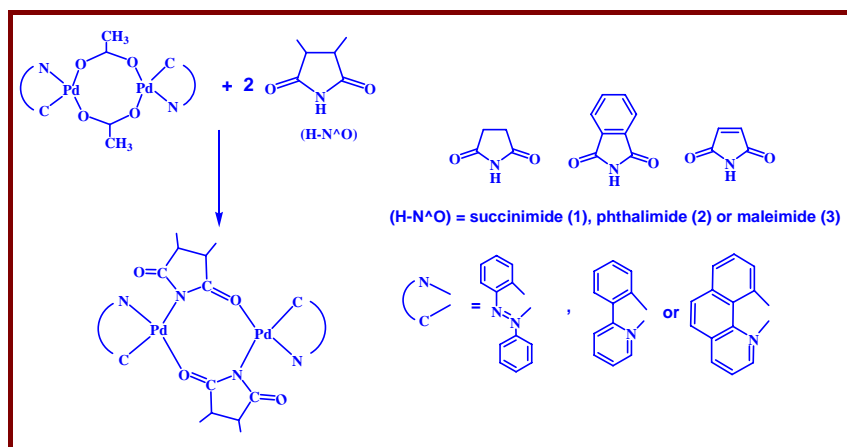
<sup>68</sup> *Aldrichimica Acta*, **37**(2004) (2) referencia de producto 64,374-2.

<sup>69</sup> Serrano, J. L.; Fairlamb, I. J. S.; Sánchez, G.; García, L.; Pérez, J.; Vives, J.; López, G.; Crawforth, C. M.; Taylor, R. J. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2706.



Esquema 35

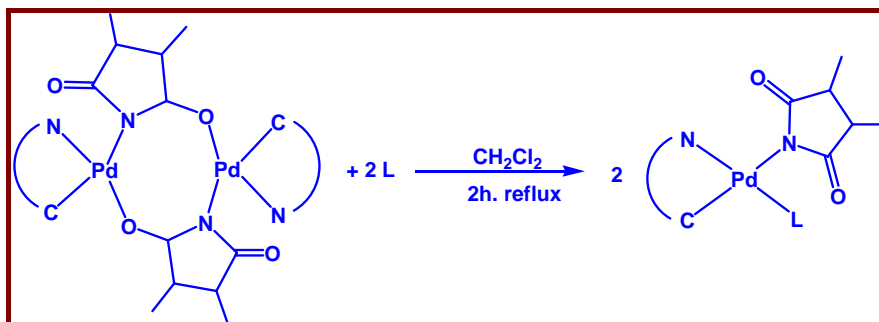
Esta ruta sintética ha sido también la utilizada para la síntesis de otros complejos organometálicos de Pd(II) con fragmentos ortometalados (C^N) derivados del azobenceno (azb), fenilpiridina (Phpy) y benzoquinolina (bzq) y más recientemente fenil-oxazolina<sup>70</sup> utilizando como complejos precursores los complejos dinucleares con puentes de acetato como se muestra en el Esquema 36. También, en este caso, los complejos dinucleares reaccionan con ligandos neutros tipo fosfina para dar los correspondientes complejos monómeros, Esquema 37<sup>71</sup>, Como se comenta a continuación, se estudió la actividad de los nuevos complejos en las reacciones de Suzuki y Sonogashira.



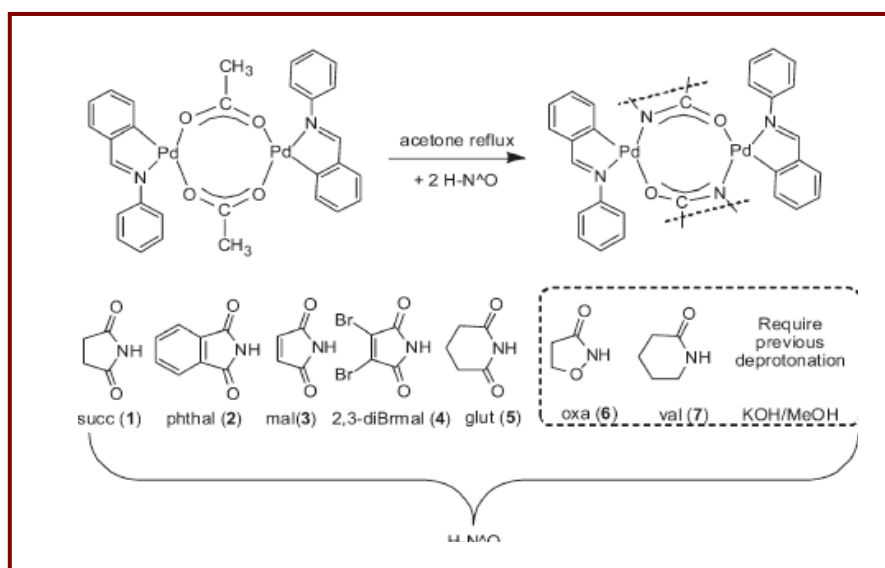
Esquema 36

<sup>70</sup> J. L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, J. García, G. Sánchez, G. López I. J. S. Fairlamb, M. Liu, *Polyhedron*, **27** (2008) 1699.

<sup>71</sup> Fairlamb, I. J. S.; Kapdi, A. R.; Lee, A. F.; Sánchez, G.; López, G.; Serrano, J. L.; García, L.; Pérez, J.; Pérez, E., *Dalton Trans.* (2004) 3970.

**Esquema 37**

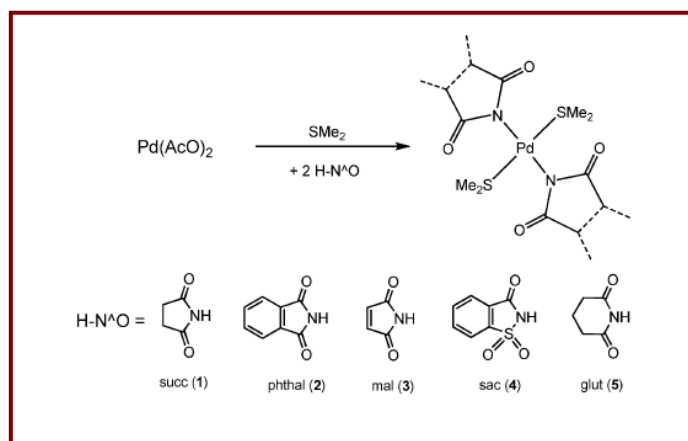
Recientemente, nuestro grupo de investigación ha preparado nuevos complejos dinucleares ortometalados de paladio (II) con N-fenilbenzaldimina [ $\{Pd(C^N)(\mu-NCO)\}_2$ ] ( $C^N$  = N-fenilbenzaldimina, Phbz) con diferentes puentes imidato (-NCO- = succinimidato (suc; **1**), ftalimidato (phthal; **2**), maleimidato (mal; **3**), 2,3-dibromomaleimidato (2,3-diBrmal; **4**), glutarimidato (glut; **5**), 2-oxazolidona (oxa; **6**),  $\delta$ -valerolactama (val; **7**) a partir del precursor de di- $\mu$ -acetato y los ligandos imidas cíclicas en la relación molar 1:2. Los ligandos **6** y **7** requieren ser previamente desprotonados con KOH en metanol, Esquema 38<sup>72</sup>. Las reacciones de estos complejos dinucleares con fosfinas terciarias dan lugar a nuevos compuestos mononucleares de N-imidato del tipo  $[Pd(Phbz)(imidato)(PR_3)]$  (R = Ph (a), 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN (d)).

**Esquema 38**

<sup>72</sup> José Luis Serrano, Luis García, José Pérez, Eduardo Pérez, Joaquín García, Gregorio Sánchez, Petr Sehnal, Sara De Ornellas, Thomas J. Williams, and Ian J. S. Fairlamb, *Organometallics*, **30** (2011) 5095–5109.

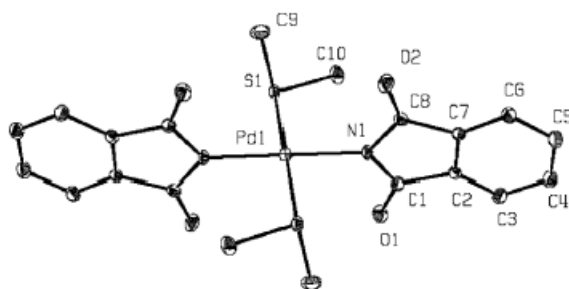


Nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente la reacción entre  $\text{Pd}_3(\text{AcO})_6$  e imidas cíclicas en disolventes coordinantes para dar lugar a nuevos precursores del tipo  $[\text{Pd}(\text{imidato})_2(\text{solvente})_2]$ .<sup>73</sup> Los nuevos precursores *trans*- $[\text{Pd}(\text{imidato})_2(\text{SMe}_2)_2]$  (imidato = succinimida (succ) **1**, ftalimida (phthal) **2**, maleimida (mal) **3**, sacarinato (sac) **4** o glutarimidato (glut) **5**) se prepararon por reacción estequiométrica entre los ligandos imidato y  $\text{Pd}_3(\text{AcO})_6$  con dimetil sulfuro como disolvente, Esquema 39.



**Esquema 39**

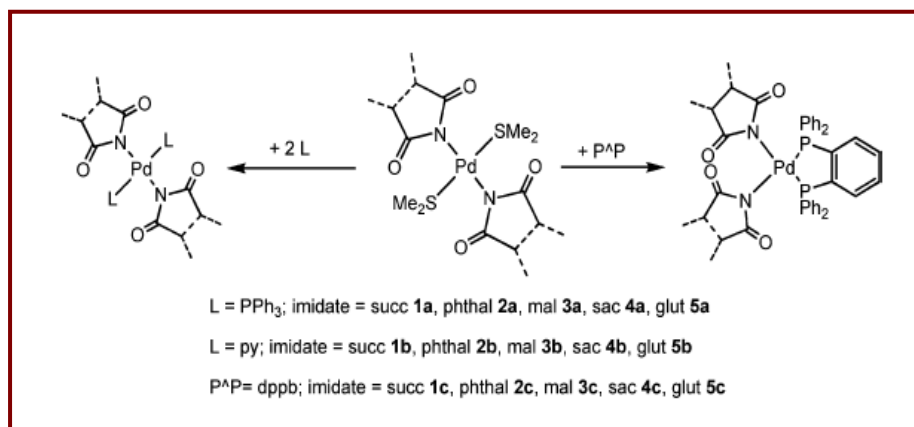
El complejo con ftalimidato se ha podido caracterizar por difracción de rayos X lo que ha permitido confirmar inequívocamente la estructura molecular presentada en la Figura 3.



**Figura 3**

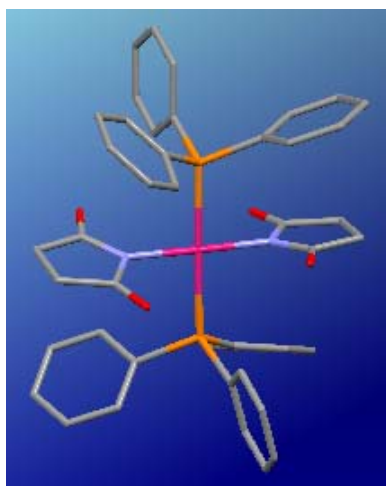
El Esquema 40 muestra la reactividad de los precursores lábiles en reacciones de sustitución para la obtención de los complejos, bis-trifenilfosfina *trans*- $[\text{Pd}(\text{imidato})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**1a-5a**).

<sup>73</sup> Gregorio Sánchez, Joaquín García, Marina Martínez, Anant R. Kapdi, José Pérez, Luis García and J. Luis Serrano, *Dalton Trans.*, **40** (2011) 12676–12689.

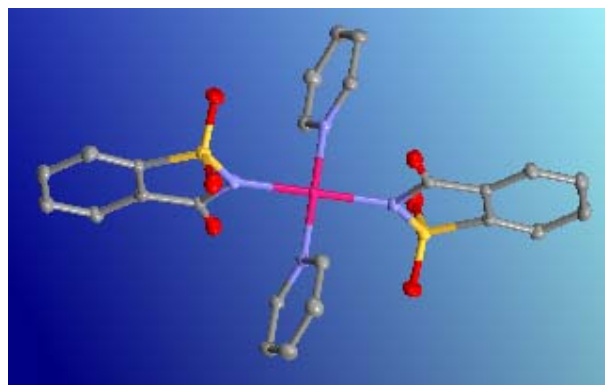


### Esquema 40

Los nuevos complejos se prepararon por sustitución de los ligandos lábiles tioéter en condiciones suaves y con mejores rendimientos que las reacciones de adición oxidativa anteriormente descritas. Los cinco complejos han sido caracterizados por técnicas analíticas y espectroscópicas, incluyendo un estudio de difracción de rayos X de los complejos **2a-5a**. En la Figura 4 se muestra la estructura del complejo **3a**.



**Figura 4**

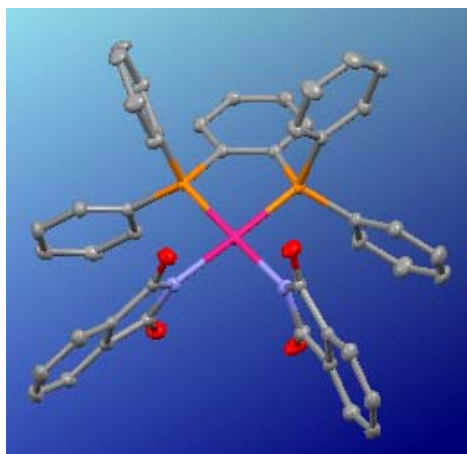


**Figura 5**

La obtención de los derivados de piridina,  $trans-[Pd(imidato)_2(py)_2]$  **1b-5b** se llevó a cabo de forma similar a los derivados de  $PPh_3$ . La estructura molecular del complejo **4b** se confirmó mediante difracción de rayos X, Figura 5.

Además, también ha estudiado la reactividad de los nuevos precursores con el ligando bidentado P-dador 1,2-bis-difenilfosfinobenceno que debería inducir a una geometría *cis*- de los ligandos imidato. Los nuevos complejos son muy solubles en

disolventes orgánicos comunes y se ha caracterizado mediante difracción de RX la estructura molecular del complejo **2c**, Figura 6.



**Figura 6**

La potencial hemilabilidad mostrada por estos complejos y su aplicación como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, ha motivado nuestra continuidad en el estudio de imidato complejos con diferentes sistemas, como el presente trabajo en el que el ligando (2,2-bipiridilo) completa el entorno de coordinación de Pd.

Desde el punto de vista mecanístico de las reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por paladio, no se descarta la intervención de especies Pd(IV), y de hecho algunos indicios en las reacciones de Stille catalizadas por imidato complejos apuntan a la existencia de ciclos catalíticos Pd(II)/Pd(IV).

Es bien sabido que el uso de ligandos bidentados N-dadores rígidos coordinados a paladio ha permitido obtener información mecanística sobre reacciones de acoplamiento C-C<sup>74,75,76</sup>, por lo que en principio los complejos que aquí presentamos podrían aportar información sobre el mecanismo que opera en las reacciones catalizadas por imidato-complejos

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

<sup>74</sup> R. Belzen, C.J. Elsevier, *Organometallics* 17 (1998) 1812-1825

<sup>75</sup> R. Belzen, C.J. Elsevier, *Organometallics* 22 (2003) 722-736

<sup>76</sup> A. Bayler, A. J. Canty, P.G. Edwards, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem Soc. Dalton Trans* (2000) 3325-3330

### I.3. OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

Con los antecedentes señalados, el objetivo del presente trabajo se centró en la síntesis y caracterización por diversas técnicas analíticas, espectroscópicas (IR, RMN, Masas F.A.B.) y de difracción de rayos X de nuevos complejos de Pd(II) con (2,2-bipiridilo) y los ligandos succinimida, maleimida y ftalimida según el plan de trabajo siguiente:

- I. Revisión bibliográfica sobre hidroxocomplejos de Pd(II) y la utilización de ligandos tipo imidato en síntesis organometálica.
- II. Preparación de hidroxocomplejo de Pd(II) con (2,2-bipiridilo).
- III. Preparación de complejos dinucleares con ligandos succinimida, maleimida y ftalimida puente.
- IV. Preparación de nuevos organo-complejos con ligandos imidato y fosfinas terciarias en su entorno de coordinación del tipo  $[\text{Pd}(\text{imidato})(\text{bipy})(\text{PR}_3)]^+$  (imidato = succinimida, maleimida, ftalimida; bipy = (2,2-bipiridilo); R = Ph, p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) por reacción de los complejos dinucleares mencionados y las correspondientes fosfinas.
- V. Caracterización por técnicas analíticas y espectroscopía IR, Masas F.A.B.<sup>+</sup>, RMN <sup>1</sup>H, y RMN <sup>31</sup>P de los complejos aislados disponibles en la U.P.C.T. y en la U.M.
- VI. Estudio estructural, por difracción de rayos X de monocristal, de algunos de los complejos preparados.

## *CAPÍTULO II*

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

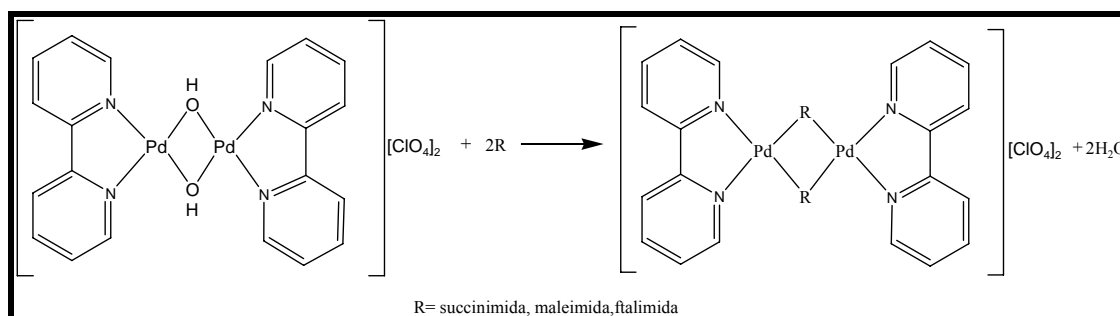
### II.1. COMPLEJOS DINUCLEARES DE PALADIO(II) CON LIGANDOS IMIDATO

Una de las principales rutas de síntesis en la obtención de complejos con ligandos imidato es la utilización del ligando imidato desprotonado en forma de sal previamente aislada o provocando la desprotonación *in situ* gracias a un medio básico adecuado. En nuestro grupo de investigación se ha conseguido la sustitución de los puentes de halógeno o acetato en precursores ortometalados clásicos por distintos ligandos<sup>1</sup>

Recientemente también se ha descrito el empleo del hidroxocomplejo de paladaciclopentadieno  $[\text{Pd}_2\{\text{C}_4(\text{COOMe})_4\}_2(\mu\text{-OH})_2][\text{NBu}_4]_2$  como precursor básico válido para preparar complejos de imidato<sup>2</sup>. En este Proyecto se ha utilizado un método similar a partir del precursor  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-OH})\}_2][\text{ClO}_4]_2$ , que reacciona con los ligandos succinimida, maleimida y ftalimida para generar imidato-complejos con ligandos N,N-dadores.

En nuestro trabajo, para la obtención de complejos con ligandos imidato, realizamos la sustitución de los puentes OH del hidroxocomplejo utilizando diferentes ligandos: se emplearán succinimida, maleimida y ftalimida.

Los complejos con puentes de succinimida, maleimida y ftalimida se obtienen mediante el siguiente esquema de reacción:



**Esquema 1**

<sup>1</sup> J. L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, J. Vives, G. Sánchez, G. López, E. Molins, A. Guy Orpen; *Polyhedron* 21 (2002) 1589.

<sup>2</sup> J. L. Serrano, I.J.S. Fairlamb, G. Sánchez, L. García, J. Pérez, J. Vives, G. López, C.M. Crawforth, R.J.K. Taylor, *Eur. J. Inorg. Chem* (2004) 2706-2715.

La reacción en la que tiene lugar la formación de éstos puentes se lleva a cabo en acetona y en las condiciones descritas en la parte experimental. Los datos analíticos de dichos complejos quedan reflejados en la tabla siguiente:

**TABLA 1. Caracterización general de los complejos con puentes imidato**

	Rendimiento (%)	Temperatura descomposición (°C)	Conductividad <sup>a</sup> ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	80	235	107.8
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	35	240	114
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	76	265	117

<sup>a</sup> Dimetilformamida

Los complejos presentan una gran estabilidad térmica, son del mismo color que el hidroxocomplejo. Los rendimientos obtenidos son elevados excepto en el caso de la especie con ligando maleimida, con este ligando la reacción se produce con dificultad, llegando el tiempo de reacción a las 24 horas.

Las medidas de conductividad apoyan la formulación de los complejos, confirman que las especies sintetizadas son electrolitos 2:1.<sup>3</sup>

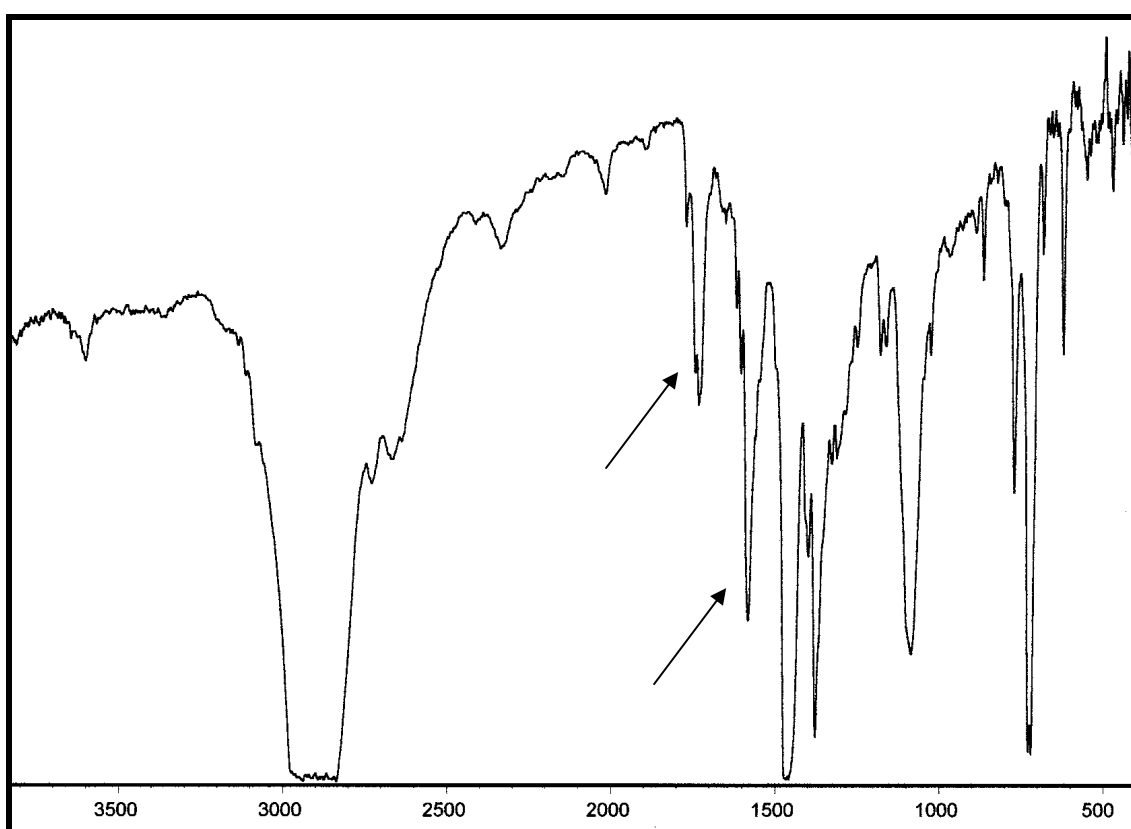
Los espectros de infrarrojo muestran las absorciones características del radical (2,2-bipiridilo), a valores de 770 y 1604  $\text{cm}^{-1}$  y del anión perclorato, 622 y 1094  $\text{cm}^{-1}$ , y ponen de manifiesto la desaparición de la banda de vibración OH típica en el hidroxocomplejo. Dichas absorciones ya fueron detectadas en el hidroxocomplejo. Respecto a las vibraciones asignadas a los ligandos imidato, en todos los casos se observan dos bandas intensas en la región del grupo carbonilo: una en torno a 1730  $\text{cm}^{-1}$  y otra en el rango 1564-1582  $\text{cm}^{-1}$ , esto se muestra en la Figura 1. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.

**TABLA 2. Datos IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las vibraciones características de complejos con puentes imidato**

	$\nu(\text{bipy})$	$\nu(\text{imidato})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	770,1604	1564, 1734	622,1094
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	764,1602	1568,1718	622,1094
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	770,1605	1582,1733	623,1086

<sup>3</sup> W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971).81

En una coordinación de imidato puente NCO, el descenso en la simetría respecto al ligando libre origina la presencia de dos bandas correspondientes a los modos de vibración  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{O})$ . Como se expondrá más adelante, la presencia o ausencia de dos bandas intensas en la zona de carbonilo en los espectros de IR aporta una información rápida y eficaz cuando los complejos con ligandos imidato puente se utilizan como precursores de nuevos órgano-derivados de Pd(II).



**Figura 1.** Espectro de IR de  $\{[\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})]_2\}[\text{ClO}_4]_2$  en nujol



Por otra parte, la espectrometría de masas FAB+ ha demostrado ser muy útil para la caracterización de complejos de metales de transición mononucleares y multinucleares, aportando una información rápida sobre pesos moleculares, patrones de fragmentación y elucidación estructural<sup>4</sup>. Los únicos requisitos que los complejos deben reunir son los de ser suficientemente estables en la matriz utilizada (habitualmente alcohol nitrobenílico) y que su fragmentación no se produzca en los primeros barridos del espectrómetro.

En nuestro caso, la naturaleza dinuclear de los compuestos con puentes imidato ha sido confirmada, y así sus espectros de masas (FAB+) muestran picos a una relación m/z concordante con la formulación propuesta. Los principales fragmentos que se observan en los espectros se recogen en la Tabla 3.

**TABLA 3. Principales fragmentos obtenidos en el espectro de masas FAB+ de los complejos con imidatos puente.**

	Fragmento	m/z
[Pd(bipy)(μ-OH)] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[Pd(bipy)(μ-succ)] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	821
	[Pd(bipy)(μ-succ)] <sub>2</sub> <sup>++</sup>	722
	[Pd(bipy)(succ)] <sup>+</sup>	360
	Pd(bipy) <sup>++</sup>	262
[Pd(bipy)(μ-mal)] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[Pd(bipy)(μ-mal)] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	817
	[Pd(bipy)(μ-mal)] <sub>2</sub> <sup>++</sup>	718
	[Pd(bipy)(mal)] <sup>+</sup>	358
	[Pd(bipy)] <sup>++</sup>	262
[Pd(bipy)(μ-ftal)] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[Pd(bipy)(μ-ftal)] <sub>2</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	917
	[Pd(bipy)(μ-ftal)] <sub>2</sub> <sup>++</sup>	818
	[Pd(bipy)(ftal)] <sup>+</sup>	408
	[Pd(bipy)] <sup>++</sup>	262

El modelo de fragmentación es similar en todos los casos, así, junto a las señales debidas al iones moleculares como consecuencia de la pérdida de uno o de los dos aniones perclorato aparecen otras que corresponden al fragmento monomérico y al metal enlazado al ligando bidentado (2,2-bipiridilo)

<sup>4</sup> R.G. Cooks y S. J. Pachuta, *Chem. Rev.*, 87 /1987) 647. (b) J.M. Miller, *Mass Spectrom. Rev.*, 9 (1989) 319.

Cabe destacar que todos los picos muestran la distribución isotópica esperada para compuestos dinucleares de Pd(II) con la formulación propuesta.

En las figuras siguientes, 2, 3 y 4 se muestran los modelos isotópicos para los compuestos  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-OH})\}_2][\text{ClO}_4]_2$ ,  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$ ,  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$ , en todos los casos para la señal del ión molecular correspondiente a la pérdida de un perclorato.

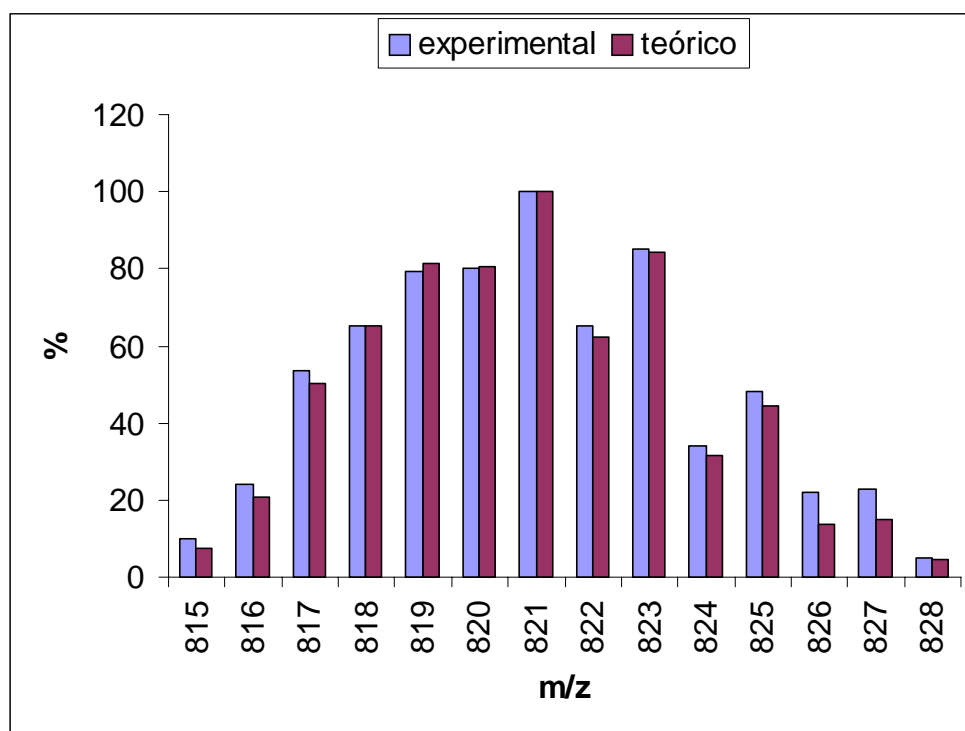


Figura 2. Modelo isotópico para la señal a m/z 821 del catión  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]^+$

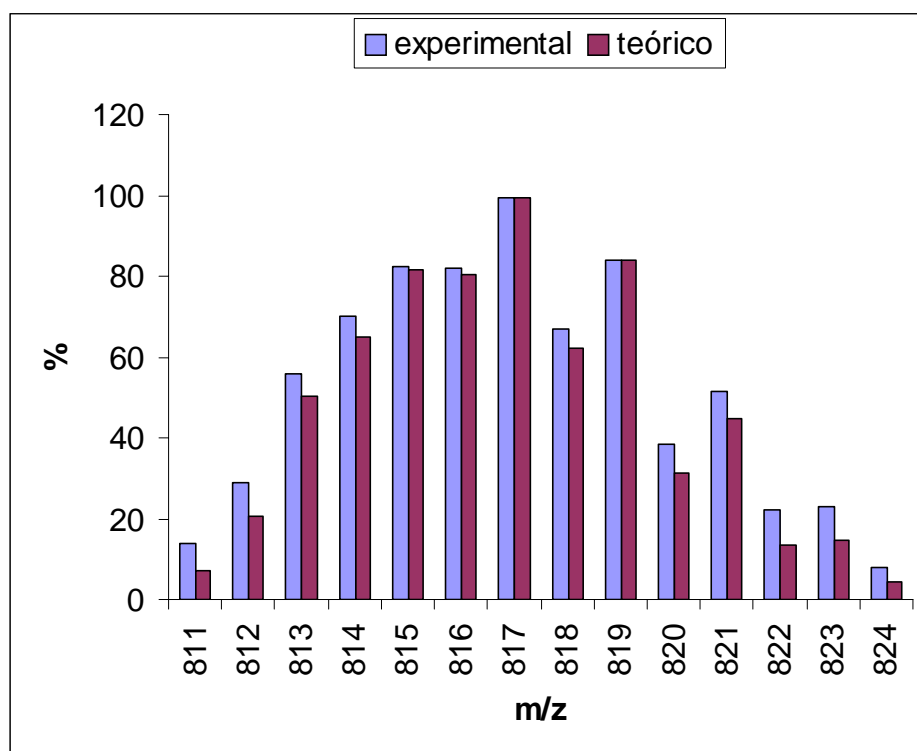


Figura 3. Modelo isotópico para la señal a m/z 817 del catión  $[Pd(bipy)(\mu\text{-mal})_2][ClO_4]^+$

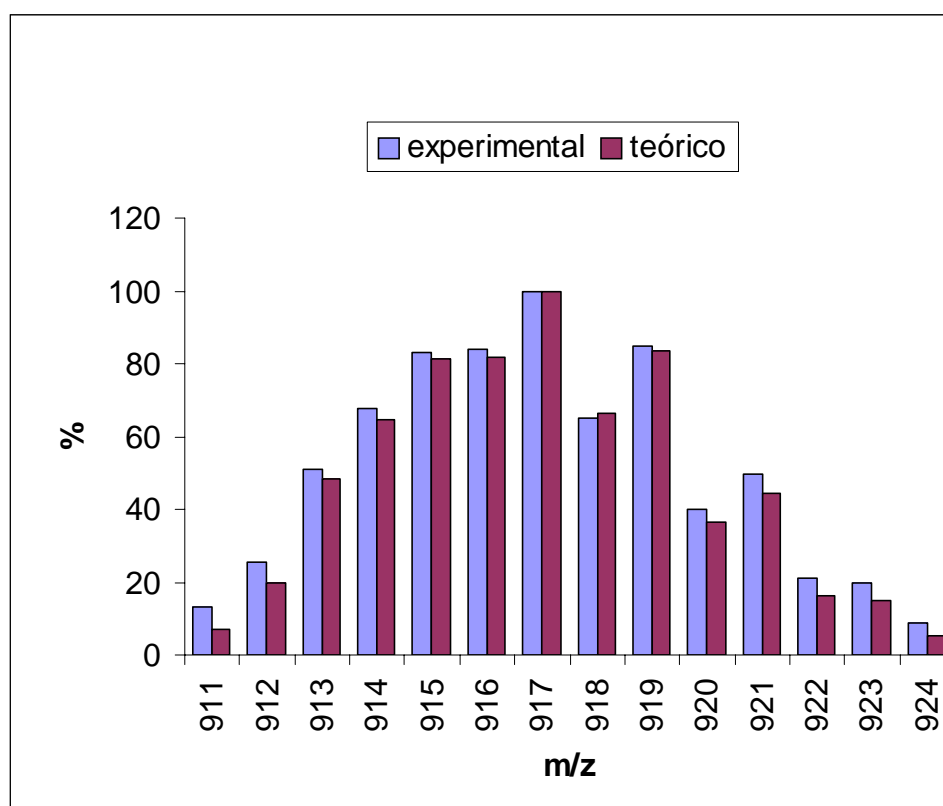


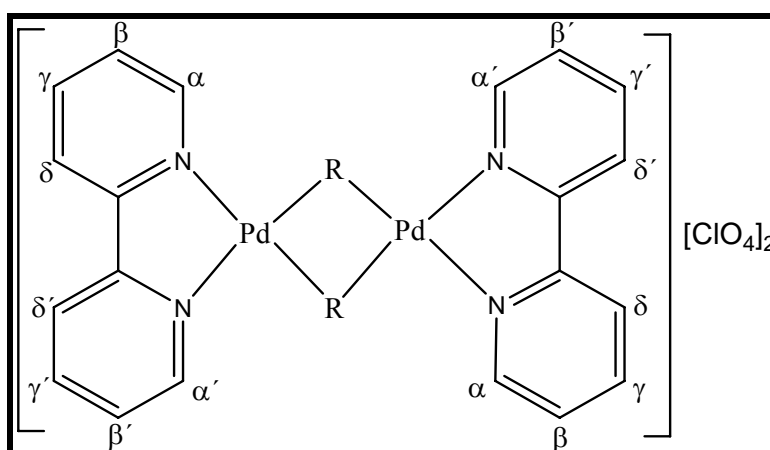
Figura 4. Modelo isotópico para la señal a m/z 917 del catión  $[Pd(bipy)(\mu\text{-ftal})_2][ClO_4]^+$

En cuanto al estudio en disolución por Resonancia Magnética Nuclear, la propia hemilabilidad de los ligandos, que ofrece posibilidades interesantes desde el punto de vista de la síntesis y la catálisis, ha dificultado la obtención de espectros claros puesto que el disolvente deuterado interacciona con el complejo en cuestión estableciéndose equilibrios entre distintas especies en las que el ligando imidato actúa bien como bidentado N,O- dador o como monodentado N-dador. La extensión de estos equilibrios dinuclear-mononuclear vendrá determinada en gran medida en función de las propiedades coordinativas del disolvente utilizado.

Este hecho, unido a la escasa solubilidad de los complejos en algunos de los disolventes habituales ha complicado la interpretación de los espectros y por tanto la caracterización de los compuestos dinucleares, aunque en el caso de las especie con puentes de succinimida, el espectro en acetona deuterada después de 20 días a baja temperatura, ha mostrado su naturaleza dinuclear.

Los datos obtenidos para el complejo  $[\{Pd(bipy)(\mu-succ)\}]_2[ClO_4]_2$  se presentan en la Tabla 4 y en la figura 5 se presenta la numeración utilizada para identificar los distintos protones de los ligandos (2,2-bipiridilo).

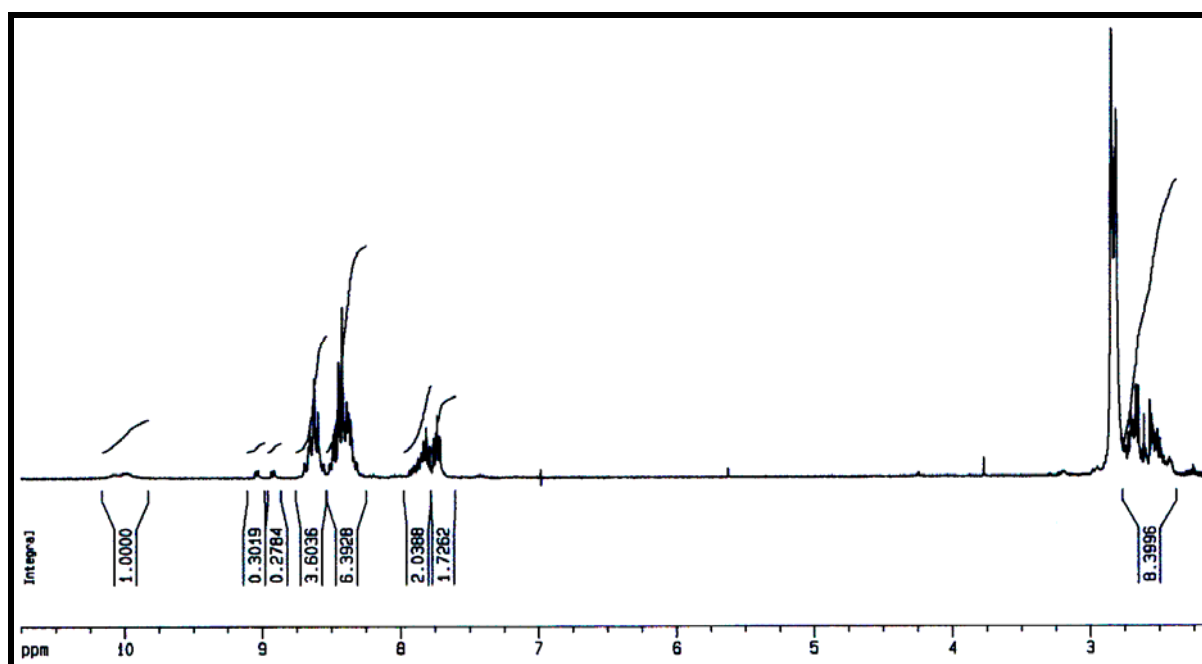
Los espectros de RMN- $^1H$  muestran las señales de resonancia atribuidas a los ligandos (2,2-bipiridilo). Las resonancias de los protones de los ligando succinimidato puente son fácilmente reconocibles por un multiplete que integra 8 protones y está fuera de la zona de aromáticos.



**Figura 5. Numeración de protones de los ligandos (2,2-bipiridilo)**

**TABLA 4. Datos de RMN-<sup>1</sup>H (SiMe<sub>4</sub>) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}]_2[\text{ClO}_4]_2$ , (ppm)**

9.0(d,2H;H $\alpha$ )
8.9(d,2H;H $\alpha'$ )
8.6(m,4H;H $\gamma$ , H $\gamma'$ )
8.4(m,4H;H $\delta$ , H $\delta'$ )
7.8(m,4H;H $\beta$ , H $\beta'$ )
2.6(m,8H;succ)

**Figura 6 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}]_2[\text{ClO}_4]_2$ , en  $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$**

En la figura 7 se representa un termograma característico (complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$ ), en el que se puede apreciar una pérdida de peso brusca en torno a los 311°C, los tres complejos dinucleares son muy estables térmicamente, siendo el del ligando ftalmida el más estable. En la tabla 5 se presentan los datos más relevantes del estudio por análisis térmico. Las descomposiciones se producen en un sólo paso en los tres casos.

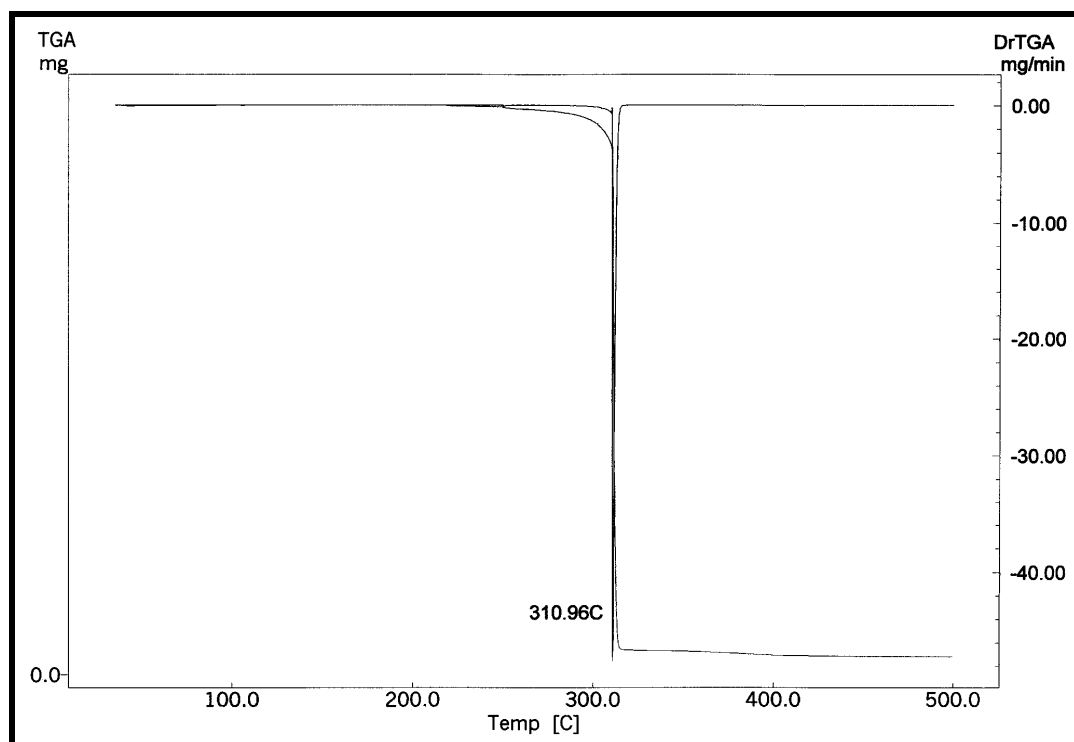


Figura 7. Termograma de  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$

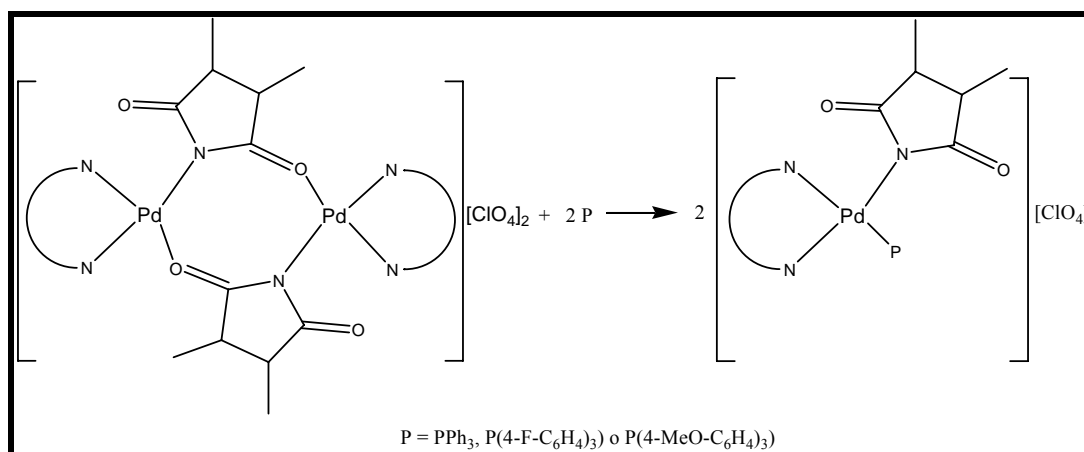
TABLA 5. Datos de análisis térmico de los complejos dinucleares

Complejo	Paso	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Δm (%)
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	1	264	412	96
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	1	200	345	82
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$	1	268	381	93

## II.2. COMPLEJOS MONONUCLEARES DE PALADIO(II) CON LIGANDOS IMIDATO TERMINALES

Hemos estudiado la reactividad de los complejos dinucleares de paladio(II) con puentes de succinimida, ftalimida y maleimida frente a ligandos neutros de tipo fosfina, con el fin de obtener los correspondientes complejos mononucleares en los que el ligando imidato quede coordinado a través del átomo de nitrógeno.

El esquema 2 recoge las reacciones estudiadas, y en la Tabla 6 se presentan los rendimientos y puntos de descomposición de los nuevos complejos preparados.



**Esquema 2**

Los rendimientos fueron elevados, en todos los casos iguales o superiores al 55%, siendo notable la estabilidad térmica de los nuevos compuestos, especialmente la de aquellos que contienen PPh<sub>3</sub> coordinada.

La presencia de los distintos ligandos neutros de tipo fosfina utilizados no parece afectar a la estabilidad térmica de los compuestos.

Las medidas de conductividad de los complejos en dimetilformamida confirman la formulación propuesta, las especies sintetizadas son electrolitos tipo 1:1.

**TABLA 6. Rendimientos y puntos de descomposición de los complejos**

	<b>Rend. (%)</b>	<b>Temperatura descomposición(°C)</b>	<b>Conductividad<sup>a</sup> (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>
[Pd(bipy)(succ)(PPh <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	85	235	51.0
[Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	60	221	51.4
[Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	55	217	51.9
[Pd(bipy)(mal)(PPh <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	74	225	57.0
[Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	67	190	58.0
[Pd(bipy)(mal)(P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	63	210	55.6
[Pd(bipy)(ftal)(PPh <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	55	230	57.6
[Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	70	215	51.8
[Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	55	195	53.8

<sup>a</sup>Dimetilformamida

En la Parte Experimental se reflejan las condiciones concretas de reacción que se observaron en cada uno de los casos. Los nuevos compuestos preparados son sólidos estables al aire, de color marrón claro y blanco amarillento.

Los espectros infrarrojos de los compuestos aislados muestran las absorciones características de los ligandos (2,2-bipiridilo) y los imidatos en las regiones ya citadas.

Además, la presencia de los nuevos ligandos neutros coordinados a paladio(II) tras la ruptura de los puentes imidato se confirma con la aparición de sus bandas típicas en la zona de fosfinas.

En las Tablas 7, 8 y 9 se presentan los datos que se obtienen por espectroscopia infrarroja, donde junto a los ya comentados destaca la presencia de una sola banda en torno a  $1650\text{ cm}^{-1}$  en la zona de carbonilo cuando el ligando imidato es terminal, a diferencia de las dos que presentaban los compuestos con ligandos imidato puente.

En la Figura 8 se presenta un espectro característico de IR donde se aprecia una sola banda en la zona del carbonilo.



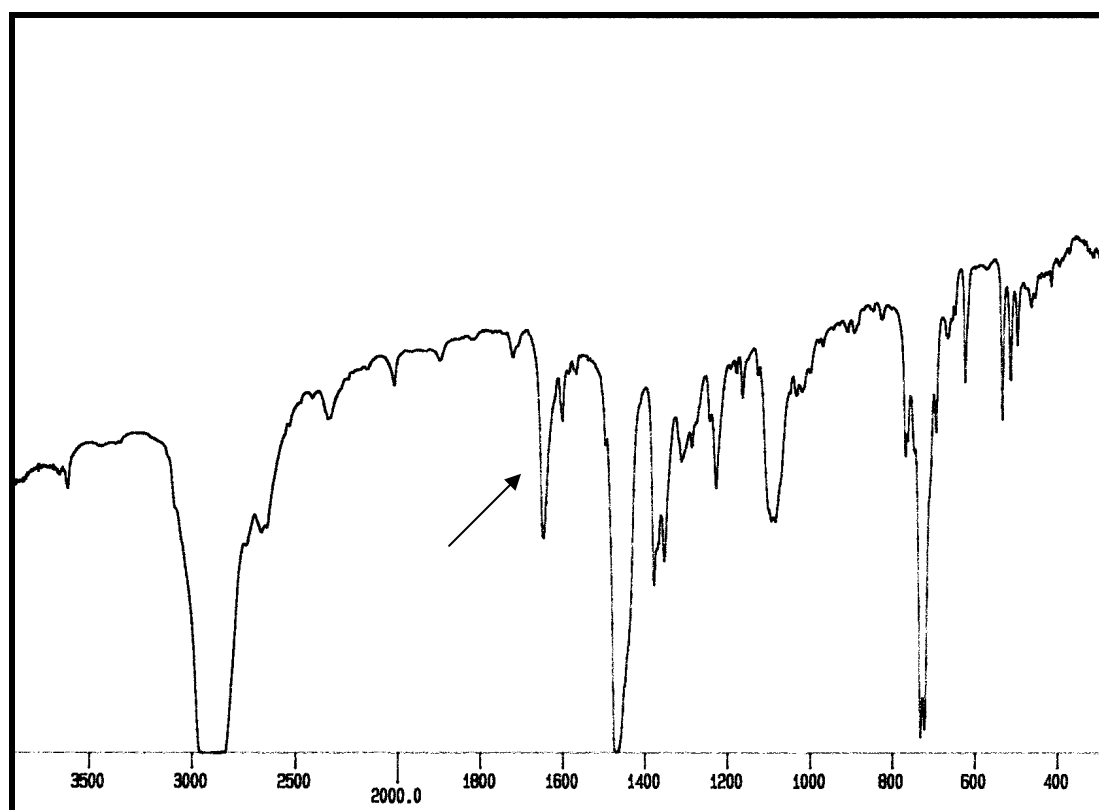


Figura 8. Espectro de IR de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$  en nujol

TABLA 7. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las vibraciones características de los complejos  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{R})][\text{ClO}_4]$

R	$\nu(\text{R})$	$\nu(\text{bipy})$	$\nu(\text{imidato})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
$\text{PPh}_3$	496,512,532	770,1604	1646	622,1094
$\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$	496,524,538	768,1588	1651	622,1094
$\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$	543	764,1591	1645	623,1099

**TABLA 8. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las vibraciones características de los complejos [Pd(bipy)(mal)(R)][ClO<sub>4</sub>]**

R	v(R)	v(bipy)	v(imidato)	v(ClO <sub>4</sub> )
PPh <sub>3</sub>	514,535	769,1604	1659	622,1094
P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	522,536	767,1588	1661	623,1090
P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	531,543	765,1590	1659	623,1095

**TABLA 9. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las vibraciones características de los complejos [Pd(bipy)(ftal)(R)][ClO<sub>4</sub>]**

R	v(R)	v(bipy)	v(imidato)	v(ClO <sub>4</sub> )
PPh <sub>3</sub>	500,512,532	771,1605	1663	623,1093
P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	485,519,534	772,1589	1665	623,1099
P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	501,511,533	770, 1598	1664	623,1096

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

La solubilidad de los nuevos complejos en disolventes orgánicos habituales como acetona, cloroformo o acetonitrilo ha permitido su estudio por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P, los datos obtenidos se presentan en las Tablas 10,11,12 y 13 .

En la figura 9 se presenta la numeración utilizada para identificar los distintos protones del ligando (2,2-bipiridilo).

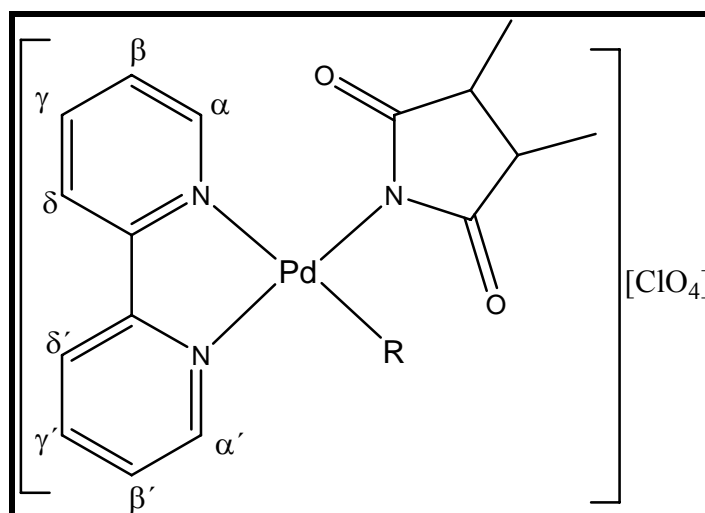


Figura 9. Numeración de protones del ligando (2,2-bipiridilo)

TABLA 10. Datos de RMN-<sup>1</sup>H (SiMe<sub>4</sub>) de complejos [Pd(bipy)(succ)(R)][ClO<sub>4</sub>], (ppm)

R=PPh <sub>3</sub>	R= P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R= P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
8.5(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	8.4(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	8.5(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )
8.1(m, 1H; H $\gamma$ )	8.1 (m, 1H; H $\gamma$ )	8.1(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )
8.0(m, 1H; H $\gamma'$ )	8.0(m, 1H; H $\gamma'$ )	7.9 (m, 1H; H $\delta'$ )
7.8(m, 1H; H $\delta$ )	7.9(m, 1H; H $\delta$ )	7.6(m, 5H; H $\delta'$ +4 fos)
7.7(m, 6H; H $\delta'$ +5H fos)	7.7(m, 5H; H $\delta'$ +4H fos)	7.4(m, 1H; H $\beta$ )
7.4(m, 4H; 4H fos)	7.5(m, 1H; H $\beta$ )	7.3(m, 1H; H $\beta'$ )
7.3(m, 7H; H $\beta$ +6H fos)	7.3(m, 1H; H $\beta'$ )	7.0(m, 1H; 1H fos)
6.8(m, 1H; H $\beta'$ )	7.0(m, 8H; 8H fos)	6.9(m, 6H; 6H fos)
2.3(dd, 2H; 2H succ, J=4.66Hz, J'=17.63Hz)	2.4(dd, 2H; 2H succ, J=4.87Hz, J'=17.97Hz)	6.6(m, 1H; 1H fos)
1.5(dd, 2H; 2H succ, J=4.21Hz, J'=17.56Hz)	1.5(dd, 2H; 2H succ, J=4.19Hz, J'=17.76Hz)	3.6(m, 9H; 9H MeO)
		2.3(dd, 2H; 2H succ, J=4.31Hz, J'=17.38Hz)
		1.5(dd, 2H; 2H succ, J=4.05Hz, J'=17.24Hz)

**TABLA 11. Datos de RMN-<sup>1</sup>H (SiMe<sub>4</sub>) de complejos [Pd(bipy)(mal)(R)][ClO<sub>4</sub>], (ppm)**

R=PPh <sub>3</sub>	R= P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R= P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
8.8(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	8.7(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	8.7(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )
8.3(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )	8.3(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )	8.2(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )
7.9(m, 1H; H $\delta$ )	8.0(m, 1H; H $\delta$ )	8.0(m, 1H; H $\delta$ )
7.8(m, 6H; H $\delta'$ +5H fos)	7.9(m, 5H; H $\delta'$ +4H fos)	7.7 (m, 6H; H $\delta'$ +5H fos)
7.5(m, 11H; H $\beta$ +10H fos)	7.6(m, 1H; H $\beta$ )	7.5(m, 2H; H $\beta$ +1H fos)
7.1(m, 1H; H $\beta'$ )	7.5(m, 1H; H $\beta'$ )	7.1(m, 1H; H $\beta'$ )
6.2(s, 2H; 2H mal)	7.2(m, 8H; 8H fos)	6.9(m, 6H; 6H fos)
	6.2(s, 2H; 2H mal)	6.1(s, 2H; 2H mal)
		3.8(s, 9H; 9H MeO)

**TABLA 12. Datos de RMN-<sup>1</sup>H (SiMe<sub>4</sub>) de complejos [Pd(bipy)(ftal)(R)][ClO<sub>4</sub>], (ppm)**

R=PPh <sub>3</sub>	R= P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R= P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
8.7(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	8.7(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	8.7(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )
8.3(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )	8.2(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )	8.2(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )
8.2(m, 1H; H $\delta$ )	8.1(m, 1H; H $\delta$ )	8.1(m, 1H; H $\delta$ )
7.8(m, 6H; H fos)	7.7(m, 6H; 6H fos)	7.7(m, 6H; 6H fos)
7.5(m, 2H; 2H ftal)	7.5(m, 1H; H $\delta'$ )	7.5(m, 1H; H $\delta'$ )
7.3(m, 13H; 2H ftal+H $\delta'$ + H $\beta$ +9H fos)	7.4(m, 1H; H $\beta$ )	7.4(m, 1H; H $\beta$ )
7.0(m, 1H; H $\beta'$ )	7.3(m, 4H; 4H ftal)	7.3(m, 4H; 4H ftal)
	7.1(m, 1H; H $\beta'$ )	7.1(m, 1H; H $\beta'$ )
	6.8(m, 6H; 6H fos)	6.8(m, 6H; 6H fos)
	3.7(m, 9H; 9H MeO)	3.7(m, 9H; 9H MeO)

**TABLA 13. Datos de RMN-<sup>31</sup>P, (ppm)**

Complejo	<sup>31</sup> P (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
[Pd(bipy)(succ)(PPh <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	32.2
[Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	29.9
[Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	29.7
[Pd(bipy)(mal)(PPh <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	32.5
[Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	30.2
[Pd(bipy)(mal)(P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	29.5
[Pd(bipy)(ftal)(PPh <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	32.6
[Pd(bipy)(ftal)(P(F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	30.3
[Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )] [ClO <sub>4</sub> ]	29.6

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H muestran las señales de resonancia atribuidas al ligando (2,2-bipiridilo) a los ligandos imidatos terminales así como las de los ligandos neutros introducidos.

Las resonancias de protones del ligando succinimidato y maleimidato se han asignado con facilidad, puesto que aparecen siempre fuera de la zona de aromáticos, así como los protones de los radicales metoxi de las fosfinas.

En el caso del succinimidato aparecen dos dobletes de dobletes a 2,3 y 1,5 ppm aproximadamente, mientras que en el caso del maleimidato se muestra un singlete alrededor de los 6,2 ppm.

En los complejos con ligandos neutros fosfinas que contienen el radical metoxi se presenta una señal en torno a 3,7 ppm.

Las resonancias de los cuatro protones de ftalimidato aparecen total o parcialmente superpuestas con las de otros protones aromáticos de los complejos, y su asignación se ha realizado en base a las integrales en esta zona.

En la Figura 10 se muestra uno de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H donde se puede apreciar claramente la resonancia del ligando succinimidato, mientras que en la Figura 11 se muestra un espectro característico de RMN-<sup>1</sup>H donde se indican la resonancias del ligando maleimidato y de los radicales metoxi.

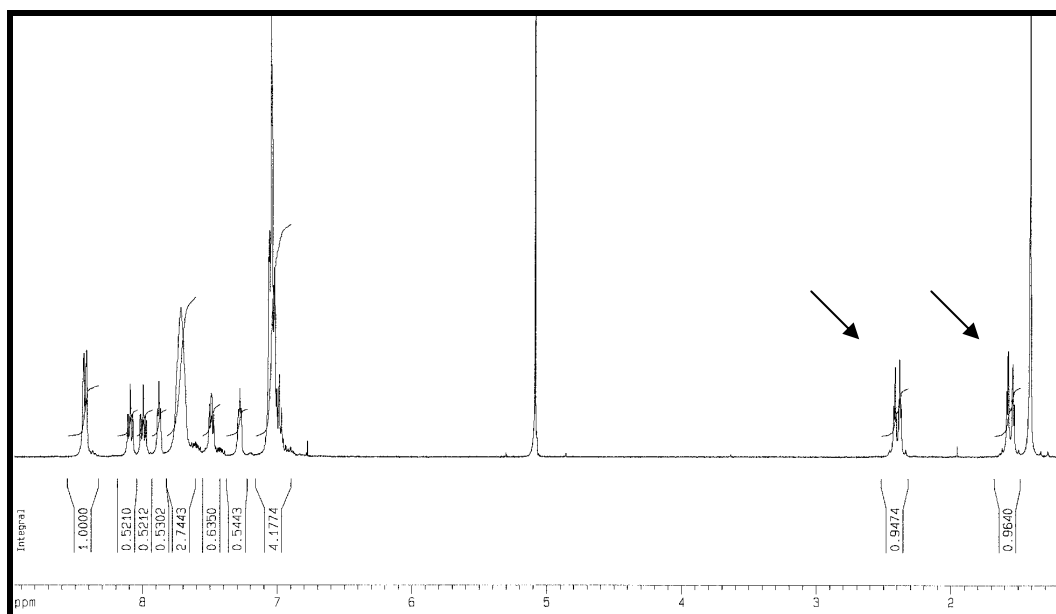


Figura 10. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>

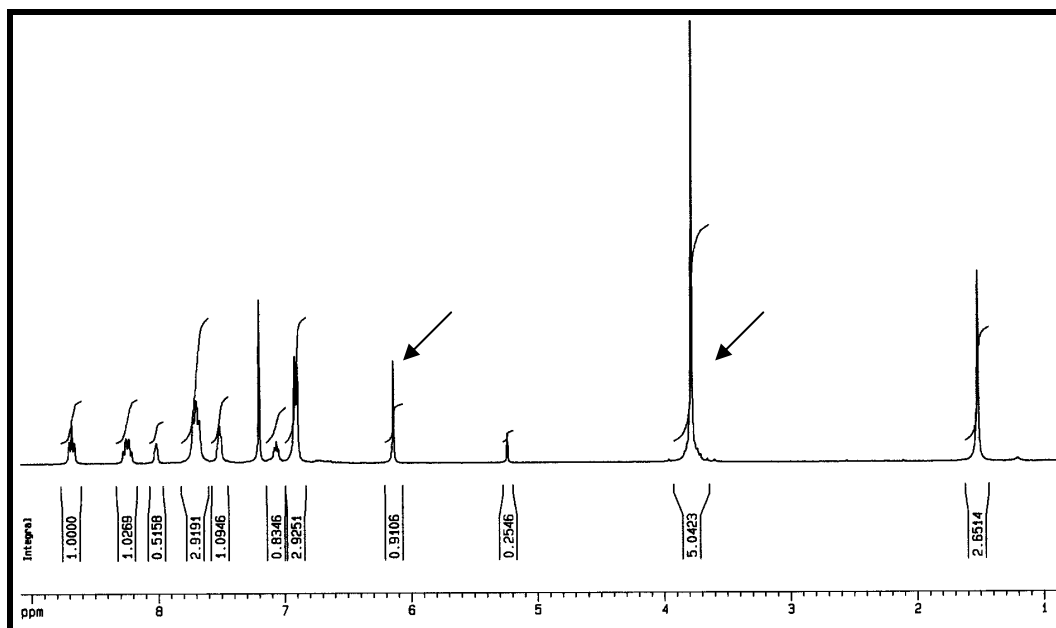


Figura 11. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(mal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>

Por último, los espectros de RMN-<sup>31</sup>P de los compuestos con ligandos fosfinas muestran una señal singulete en el rango de desplazamiento químico habitual para este tipo de complejos. Un ejemplo es el mostrado en la Figura 12.

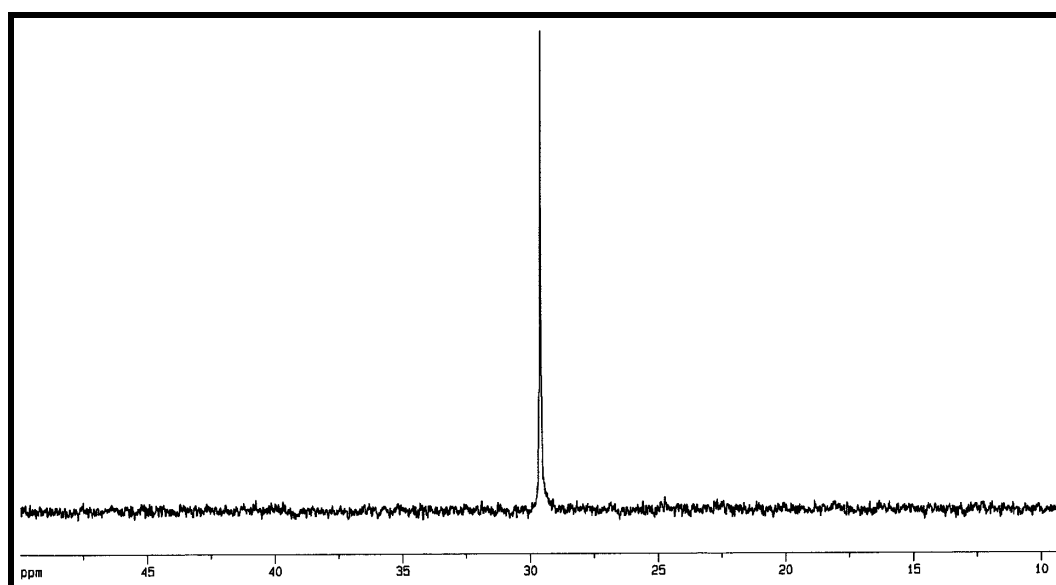


Figura 12. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>

La estructura de los complejos  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$  y  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$  se han determinado por difracción de rayos X y aparecen representadas en las figuras 13 y 14. Las distancias y ángulos seleccionados para cada complejo se representan en las tablas 14 y 15. La coordinación alrededor del paladio es aproximadamente plana en los dos complejos, con una ligera distorsión tetraédrica ( $\delta_1 = 0.91^\circ$   $\delta_2 = 0.04^\circ$  en  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]^+$ ;  $\delta_1 = 0.44^\circ$   $\delta_2 = 1.59^\circ$  en  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)]^+$ ).

Siguiendo la reciente clasificación de Dance y Scudder para el ligando  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  y el ligando  $\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$  basada en medidas de ángulos de torsión M-P-C<sub>ipso</sub> (Tabla 16) la conformación del grupo fosfina de nuestros complejos se puede describir como **no rotor**.

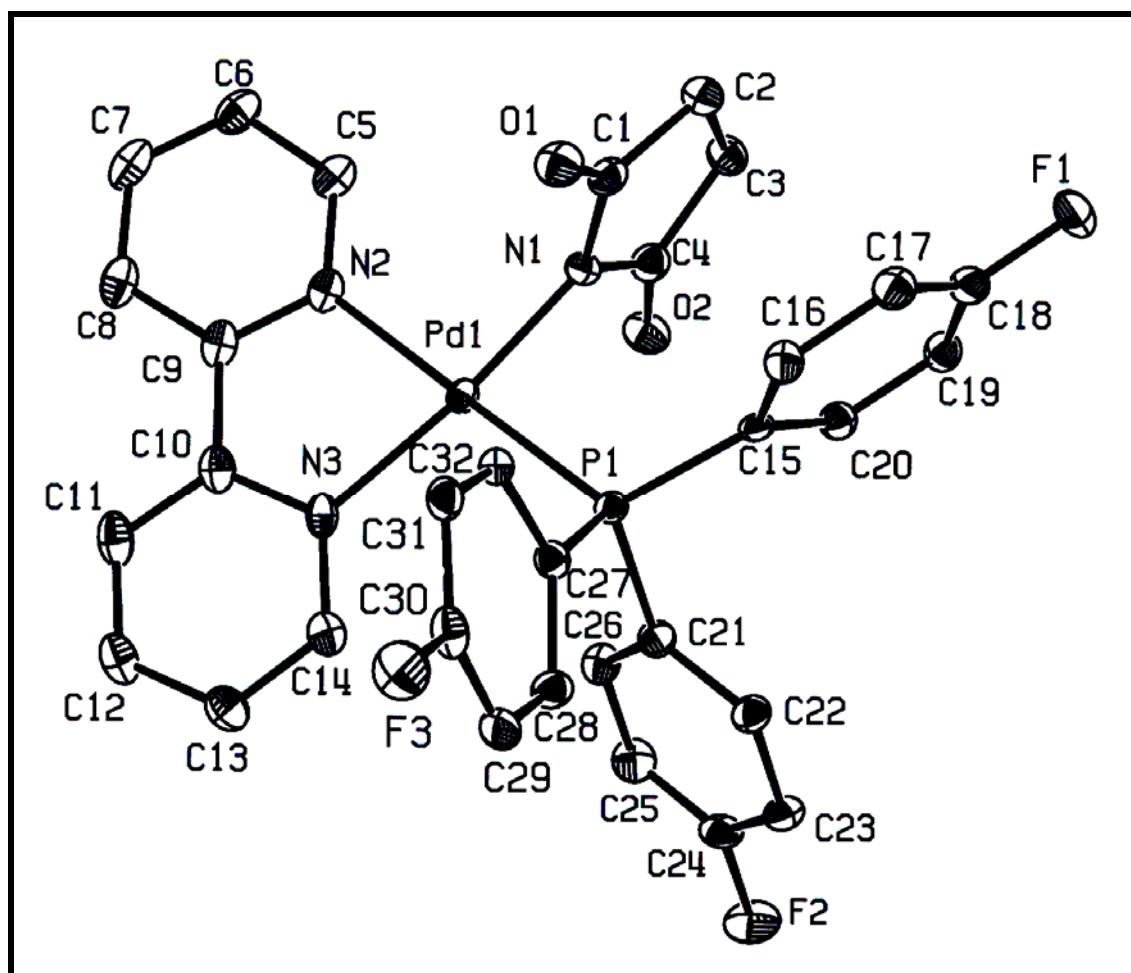
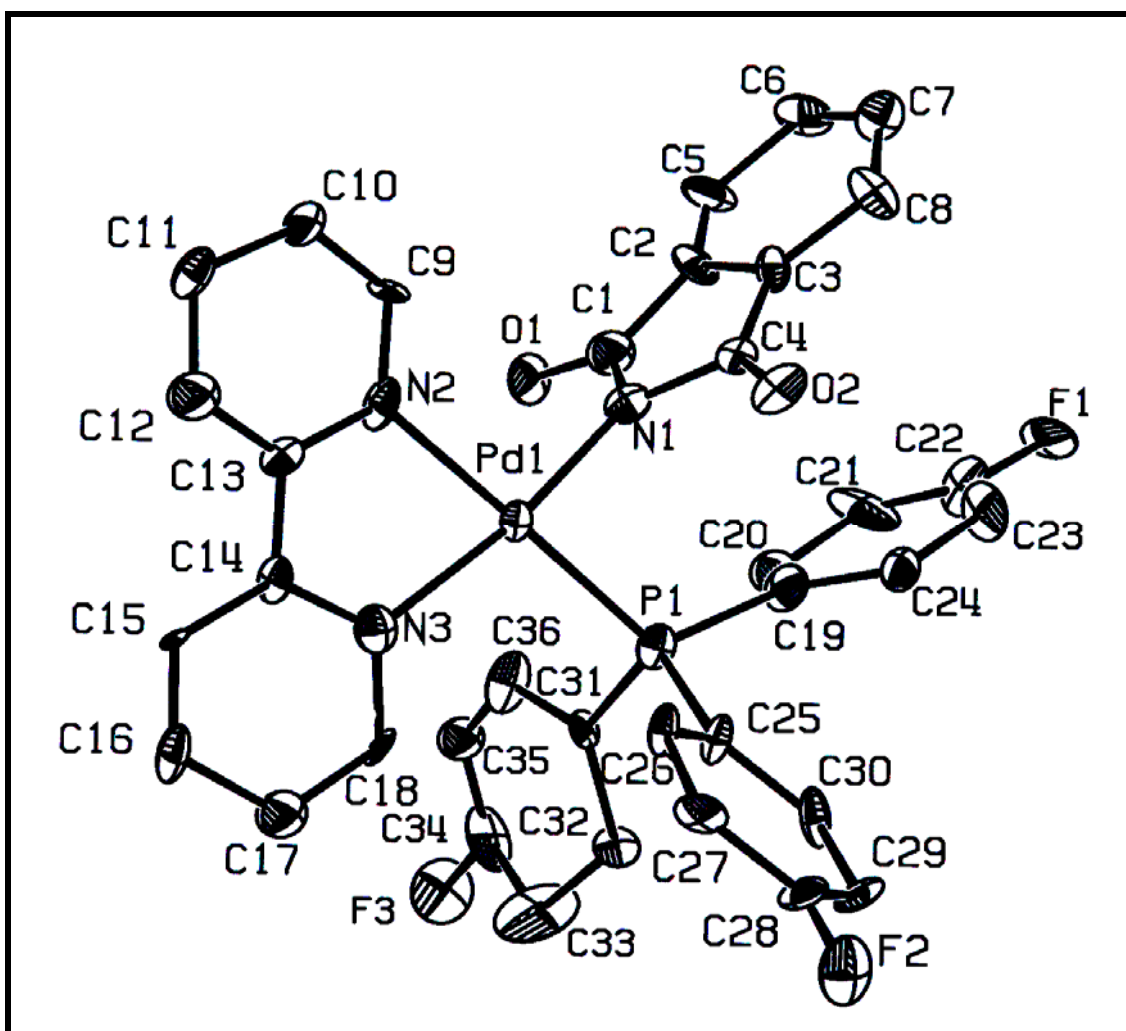


Figura 13. Estructura cristalina del complejo  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

**TABLA 14. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) para la estructura cristalina de [Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-N(1)	1.991(3)	N(1)-Pd(1)-N(3)	172.27(13)
Pd(1)-N(2)	2.073(3)	N(1)-Pd(1)-N(2)	92.86(14)
Pd(1)-N(3)	2.066(3)	N(3)-Pd(1)-N(2)	79.88(14)
Pd(1)-P(1)	2.2709(10)	N(1)-Pd(1)-P(1)	87.67(10)
O(1)-C(1)	1.216(5)	N(2)-Pd(1)-P(1)	172.73(10)
O(2)-C(4)	1.221(5)	N(3)-Pd(1)-P(1)	99.87(10)



**Figura 14. Estructura cristalina del complejo [Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**TABLA 15. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) para la estructura cristalina de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-N(1)	2.003(16)	N(1)-Pd(1)-N(3)	171.3(6)
Pd(1)-N(2)	2.094(13)	N(1)-Pd(1)-N(2)	93.4(6)
Pd(1)-N(3)	2.064(14)	N(3)-Pd(1)-N(2)	78.7(6)
Pd(1)-P(1)	2.261(4)	N(1)-Pd(1)-P(1)	88.2(4)
O(1)-C(1)	1.246(19)	N(2)-Pd(1)-P(1)	177.9(4)
O(2)-C(4)	1.236(19)	N(3)-Pd(1)-P(1)	99.7(4)

Por otra parte, los nuevos compuestos mononucleares con ligandos imidato se han enviado a la Universidad de York junto con los precursores dinucleares para someterlos a un test de su actividad catalítica en distintas reacciones orgánicas: cicloisomerización de 1,6-dienos y 1,6 eninos, Suzuki, Sonogashira, Stille y acoplamientos cruzados de Heck. Los nuevos compuestos se compararán entre ellos y con catalizadores bien conocidos como son los sistemas Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(dba)<sub>2</sub>/L y (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPdBr, y en los casos en que la actividad sea importante se realizarán estudios mecanísticos y cinéticos.

## *CAPÍTULO III*

## PARTE EXPERIMENTAL

### III.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### III.1.1 Espectroscopia Infrarroja

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

#### III.1.2 Análisis Elemental

Los análisis C, H y N se realizaron en un micro analizador automático CARLOS ERBA EA- 1108. Para facilitar la combustión de las muestras, se quemaron en presencia de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y MgO.

#### III.1.3 Medidas de Conductividad

Estas medidas fueron realizadas con un conductímetro CRISON modelo hander y célula de conductividad Metrohm CH-9100 sobre disoluciones de los complejos en dimetilformamida de concentración  $5 \cdot 10^{-4}$ .

#### III.1.4 Determinación de puntos de fusión o descomposición

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

#### III.1.5 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN , y  $^{31}\text{P}$ -RMN fueron realizados tanto en un espectrofotómetro Bruker AC 200 , utilizando como patrón interno el tetrametilsilano en los dos primeros y en un espectrofotómetro Varian UNITY 300, utilizando como patrón interno ácido fosfórico para el caso del fósforo. Los disolventes utilizados fueron, acetona deuterada , acetonitrilo deuterado y cloroformo deuterado.

### **III.1.6 Espectrometría de masas F.A.B**

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

### **III.1.7 Análisis térmico**

El análisis térmico fue realizado en un equipo compuesto de termobalanza SHIMATZU modelo TGA-S. Los termogramas se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 5°C/min en el rango de temperatura comprendido entre 30 y 800 °C.

### **III.1.8 Desecado de disolventes**

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

## III.2. PREPARACIÓN DE SUSTANCIAS DE PARTIDA

### III.2.1 Preparación de $\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2[ClO_4]_2$

#### III.2.1.1 Preparación de $[Pd(bipy)Cl_2]$

Se prepara una disolución 2000 mg de  $PdCl_2$  (11,3 mmol) en 200 ml de acetonitrilo. La disolución se mantiene a la temperatura de reflujo y con agitación vigorosa hasta disolución completa.

A la disolución rojiza obtenida se le adiciona una cantidad estequiométrica de 2-2-bipiridina, 1764 mg (11.2 mmol), reacciona rápidamente apareciendo un precipitado de color naranja que se filtra a presión reducida y se seca al vacío. Se obtienen 3598 mg (10.8 mmol). Rendimiento 95.55%

#### III.2.1.2 Preparación de $[Pd(bipy)(NO_3)_2]$

El sólido naranja,  $[Pd(bipy)Cl_2]$ , obtenido según el método seguido en la sección anterior se disuelve en la mínima cantidad de agua caliente. A la disolución naranja se le adiciona 3660 mg de  $AgNO_3$  (21.54 mmol), apareciendo rápidamente en la disolución un precipitado blanquecino correspondiente al  $AgCl$  formado. Se deja reaccionar durante una hora con agitación vigorosa y en un baño de agua a 80°C.

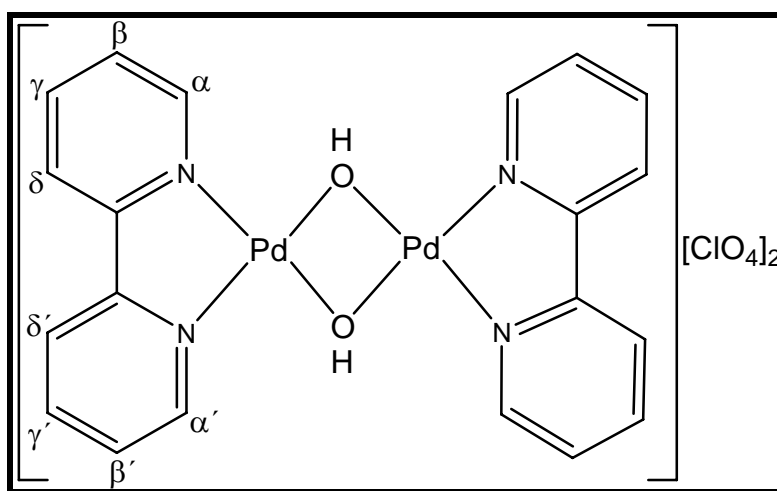
La suspensión se filtra en caliente y se centrifuga para eliminar el  $AgCl$ . La disolución amarilla que se obtiene se introduce en un baño de hielo, al poco va apareciendo un precipitado voluminoso de color amarillo. La disolución se filtra a presión reducida y se seca al vacío. Se obtienen 3270 mg (8.46 mmol) de un sólido amarillo. Rendimiento 78.5%

#### III.2.1.3 Preparación de $\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2[NO_3]_2$

El sólido amarillo obtenido según el procedimiento de la sección anterior se disuelve en la mínima cantidad de agua caliente hasta disolución completa. Seguidamente se enfría la disolución en un baño de hielo, aparece un precipitado amarillo muy fino que se filtra a presión reducida y se seca al vacío. El rendimiento es cuantitativo.

### III.2.1.4 Preparación de $\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2[ClO_4]_2$

Al sólido obtenido anteriormente se disuelve en agua caliente y se le adiciona una cantidad estequiométrica de  $KClO_4$ , 892 mg (6.35 mmol), la disolución se enfría en un baño de hielo. Con el enfriamiento de la disolución se obtiene un precipitado amarillo  $\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2[ClO_4]_2$ , que se filtra a presión reducida y se seca al vacío. El rendimiento es cuantitativo.



$\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2[ClO_4]_2$

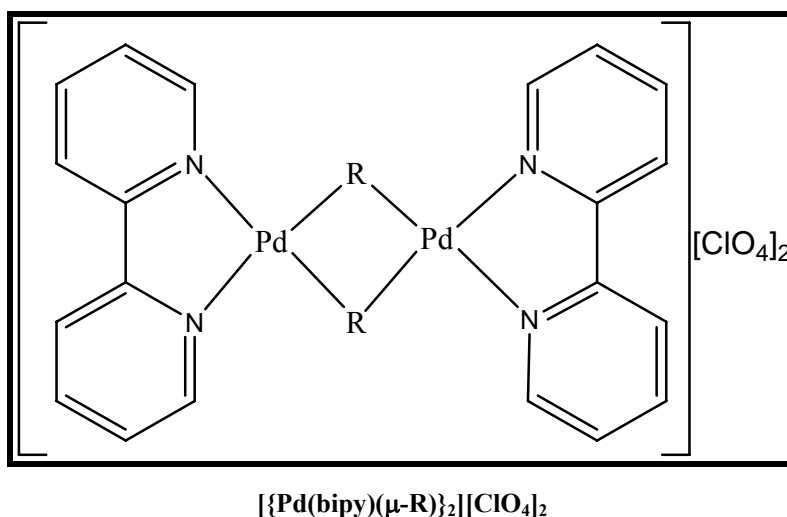
### III.3. PREPARACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON (2,2'-BIPIRIDILO) Y LIGANDOS ANIÓNICOS O-N

#### III.3.1 Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-R})\}_2][\text{ClO}_4]_2$

(R = succinimida, ftalimida, maleimida)

El complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-OH})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  preparado según el método descrito en la sección 2.1 se disuelve en 20 ml de acetona, se produce una suspensión, a la que se le añade una cantidad en exceso del ligando imidato (succinimida, ftalimida y maleimida).

Se deja reaccionar a temperatura de reflujo durante tres horas en el caso de la succinimida, y durante 24 horas en los casos de la maleimida y la ftalimida.



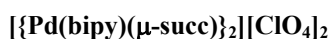
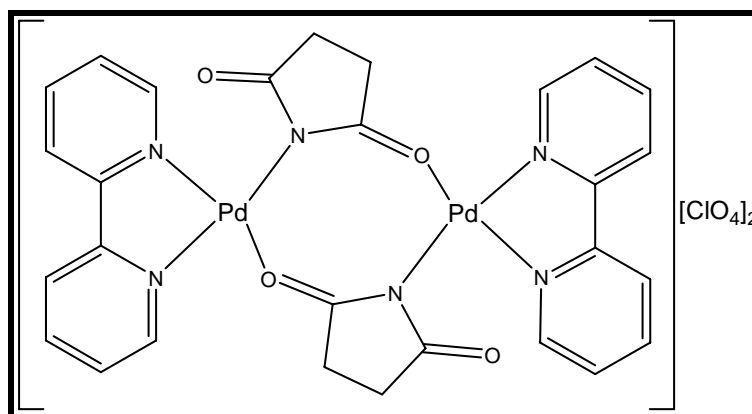
### III.3.1.1 Preparación de $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-succ})\}_2][ClO_4]_2$

Se disuelven 100mg (0.132 mmol) del complejo  $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-OH})\}_2][ClO_4]_2$  en 20 ml de acetona y se adicionan 45 mg (0.454 mmol) de succinimida. Se deja reaccionar durante 3 horas, la solución se filtra a presión reducida, se obtiene un precipitado amarillo insoluble en acetona. El sólido se lava varias veces con acetona y se seca al vacío.

**Fórmula Molecular:**  $C_{28}H_{24}N_6Cl_2O_{12}Pd_2$

**PM:** 920.16 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Amarillo
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	80.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	235.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}</math>)</b>	107.8



- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	770,1605
<b>SUCC</b>	1564,1734
<b>ClO<sub>4</sub></b>	622,1094

- **FAB+:**

<b>Fragmento</b>	<b>m/z</b>
[{Pd(bipy)(μ-succ)} <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	821
[{Pd(bipy)(μ-succ)} <sub>2</sub> ] <sup>++</sup>	722
[Pd(bipy)(succ)] <sup>+</sup>	360
[Pd(bipy)] <sup>++</sup>	262

- **Análisis elemental (%):**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Experimental</b>	36.6	2.7	9.2
<b>Teórico</b>	36.5	2.6	9.1

- **RMN (ppm):**

<b><sup>1</sup>H δ(SiMe<sub>4</sub>)</b>
9.0(d,2H;Hα)
8.9(d,2H;Hα')
8.6(m,4H;Hγ, Hγ')
8.4(m,4H;Hδ, Hδ')
7.8(m,4H;Hβ, Hβ')
2.6(m,8H;succ)

- **Análisis térmico:**

<b>Paso</b>	<b>T<sub>i</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>Δm (%)</b>
1	268	381	93

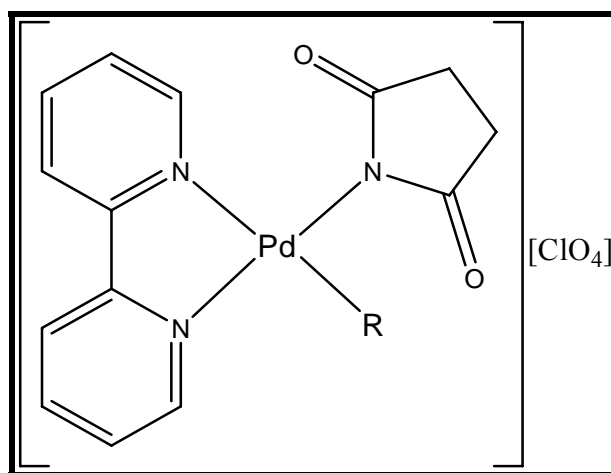
### III.3.1.2 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{R})][\text{ClO}_4]$

(R =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ )

El complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]_2$ , preparado según el método seguido en la sección 3.1.1 se disuelve en 20ml de diclorometano. A la disolución se le adiciona una cantidad estequiométrica de  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  o  $\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ .

La disolución se deja reaccionar dos horas con agitación vigorosa y a temperatura de reflujo. Se filtra sobre celita y se concentra eliminando el disolvente a presión reducida.

La adición de hexano produce la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava con hexano y se seca al aire.



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{R})][\text{ClO}_4]$

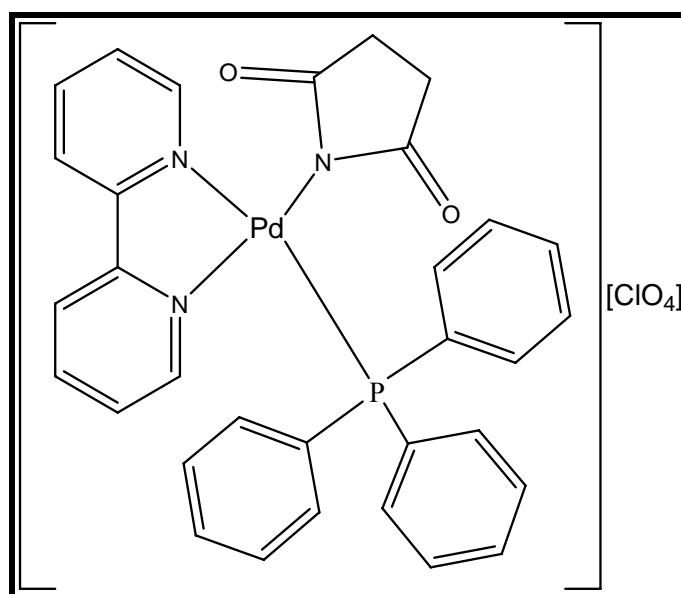
### III.3.1.2.1 Preparación de [Pd(bipy)(succ)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]

El compuesto se prepara según el método descrito en el apartado 3.1.2. Se emplean 90 mg (0.098 mmol) de [ $\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2\text{]ClO}_4\text{]}_2$  y 51.3 mg (0.196 mmol) de PPh<sub>3</sub>.

**Fórmula Molecular:** C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>6</sub>PPd

**PM:** 722.38 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



[Pd(bipy)(succ)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Marrón claro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	85.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	235.0
<b>CONDUCTIVIDAD (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)</b>	51.0

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

<b>BIPY</b>	770,1604
<b>SUCC</b>	1646
<b>PPh<sub>3</sub></b>	496,512,532
<b>ClO<sub>4</sub></b>	622,1094

- **R.M.N. (ppm):**

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$	$^{31}\text{P } \delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.5(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	32.2
8.1(m, 1H; H $\gamma$ )	
8.0(m, 1H; H $\gamma'$ )	
7.8(m, 1H; H $\delta$ )	
7.7(m, 6H; H $\delta'$ +5H fos)	
7.4(m, 4H; 4H fos)	
7.3(m, 7H; H $\beta$ +6H fos)	
6.8(m, 1H; H $\beta'$ )	
2.3(dd, 2H; 2H succ, J=4.66Hz, J'=17.63Hz)	
1.5(dd, 2H; 2H succ, J=4.21Hz, J'=17.56Hz)	

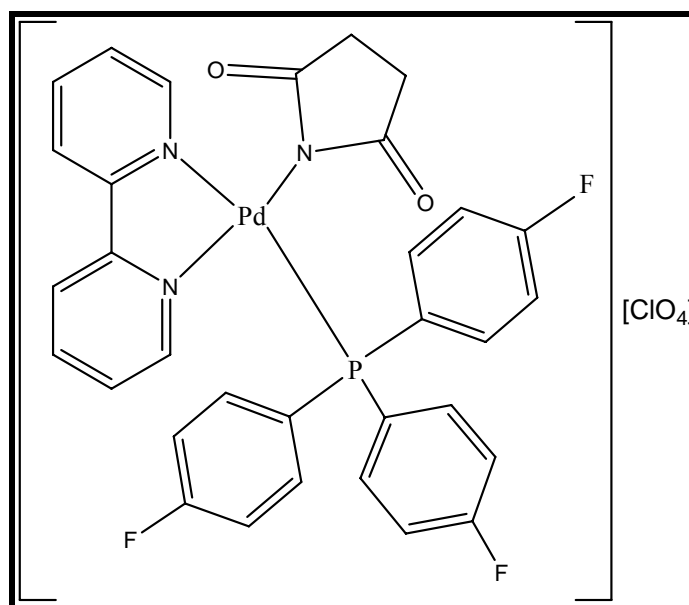
### III.3.1.2.2 Preparación de [Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.2. Se emplean 100 mg (0.108 mmol) del complejo [ $\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2\text{][ClO}_4\text{]}_2$  y 68.7 mg (0.217 mmol) de P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

**Fórmula Molecular:** C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>6</sub>PPd

**PM:** 776.35 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



[Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Marrón claro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	60.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	221.0
<b>CONDUCTIVIDAD (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)</b>	51.4

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	768,1588
<b>SUCC</b>	1651
<b>P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	496,524,538
<b>ClO<sub>4</sub></b>	622,1094

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ (SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.4(m, 2H; Hα-α')	29.9
8.1 (m, 1H; Hγ)	
8.0(m, 1H; Hγ')	
7.9(m, 1H; Hδ)	
7.7(m, 5H; Hδ'+4H fos)	
7.5(m, 1H; Hβ)	
7.3(m, 1H; Hβ')	
7.0(m, 8H; 8H fos)	
2.4(dd, 2H; 2H succ, J=4.87Hz, J'=17.97Hz)	
1.5(dd, 2H; 2H succ, J=4.19Hz, J'=17.76Hz)	

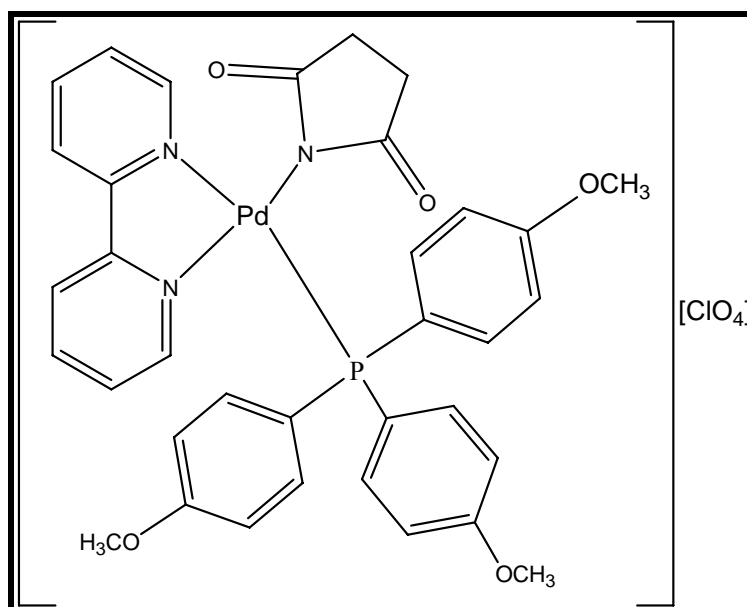
### III.3.1.2.3 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.2, se emplean 100 mg (0.108 mmol) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  y 76.5 mg (0.217 mmol) de  $\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ .

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{ClO}_9\text{PPd}$

**PM:** 812.44gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Marrón claro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	55.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	217.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	51.9

- I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ ):

<b>BIPY</b>	764,1591
<b>SUCC</b>	1645
<b>P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	543
<b>ClO<sub>4</sub></b>	623,1099

- R.M.N. (ppm):

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$	$^{31}\text{P } \delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$
8.5(m, 2H; H $\alpha$ - $\alpha'$ )	29.7
8.0(m, 2H; H $\gamma$ - $\gamma'$ )	
7.9 (m, 1H; H $\delta'$ )	
7.6(m, 5H; H $\delta'$ +4 fos)	
7.4(m, 1H; H $\beta$ )	
7.3(m, 1H; H $\beta'$ )	
7.0(m, 1H; 1H fos)	
6.9(m, 6H; 6H fos)	
6.6(m, 1H; 1H fos)	
3.6(m, 9H; 9H MeO)	
2.3(dd, 2H; 2H succ, J=4.31Hz, J'=17.38Hz)	
1.6(dd, 2H; 2H succ, J=4.05Hz, J'=17.24Hz)	



### III.3.1.3 Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$

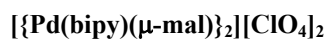
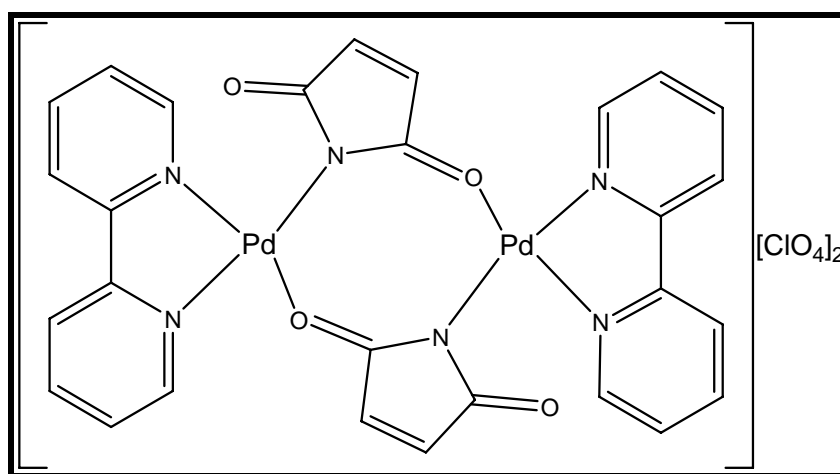
Para su síntesis se sigue el método descrito en el punto 3.1 se emplean 100 mg (0.108 mmol) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-OH})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  y 45 mg (0.463 mmol) de maleimida.

Se deja reaccionar 24 horas a temperatura de reflujo, se filtra la suspensión, el sólido en suspensión resulta ser hidroxilo sin reaccionar. El líquido filtrado se concentra a vacío. La adición de éter etílico produce la precipitación de un sólido amarillo. Se lava con éter y se deja secar al aire.

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Pd}_2$

**PM:** 916.12 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Amarillo oscuro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	35.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	240.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	114.0

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	764,1602
<b>MAL</b>	1653,1718
<b>ClO<sub>4</sub></b>	622,1094

- **FAB+:**

<b>Fragmento</b>	<b>m/z</b>
[{Pd(bipy)(μ-mal)} <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	817
[{Pd(bipy)(μ-mal)} <sub>2</sub> ] <sup>++</sup>	718
[Pd(bipy)(mal)] <sup>+</sup>	358
[Pd(bipy)] <sup>++</sup>	262

- **Análisis elemental (%):**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Experimental</b>	36.9	2.5	9.3
<b>Teórico</b>	36.7	2.2	9.2

- **Análisis térmico:**

<b>Paso</b>	<b>T<sub>i</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>Δm (%)</b>
1	200	345	82

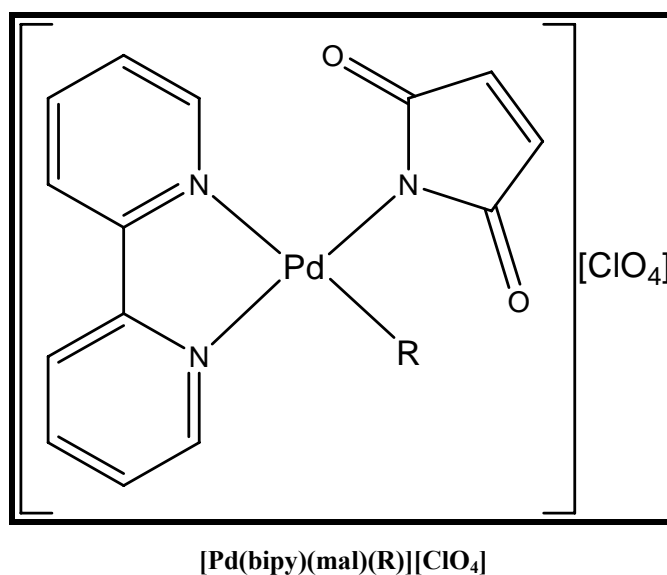
### III.3.1.4 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{R})][\text{ClO}_4]$

( $\text{R} = \text{PPh}_3, \text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ )

Se disuelve el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  obtenido según el método anterior (3.1.3) en unos 20 ml de diclorometano; transcurridos unos minutos se añade la cantidad estequiométrica de  $\text{PPh}_3, \text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  ó  $\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ .

La disolución obtenida se mantiene durante dos horas en agitación a la temperatura de reflujo. Seguidamente se filtra sobre celita y se reduce el volumen del disolvente hasta unos 3 ml mediante evaporación a vacío.

La adición de hexano produce la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava con hexano y se seca al aire.



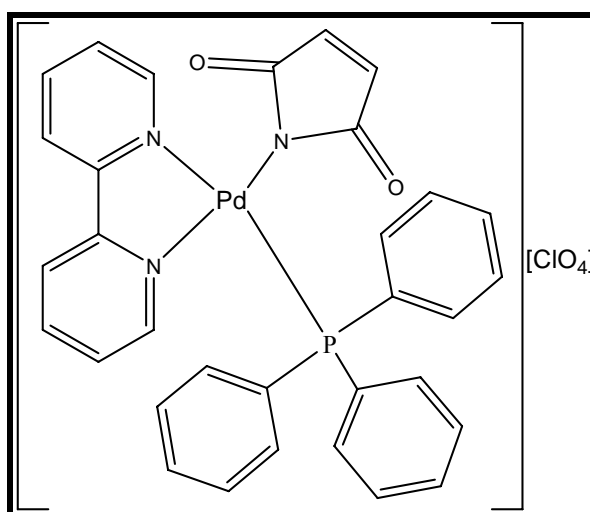
### III.3.1.4.1 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.4

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{ClO}_6\text{PPd}$

**PM:** 720.36 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Marrón claro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	74.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	225.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	57.0

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	769,1604
<b>MAL</b>	1659
<b>PPh<sub>3</sub></b>	514,535
<b>ClO<sub>4</sub></b>	622,1094

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ(SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.8(m, 2H; Hα-α')	32.5
8.3(m, 2H; Hγ-γ')	
7.9(m, 1H; Hδ)	
7.8(m, 6H; Hδ'+5H fos)	
7.5(m, 11H; Hβ+10H fos)	
7.1(m, 1H; Hβ')	
6.2(s, 2H; 2H mal)	

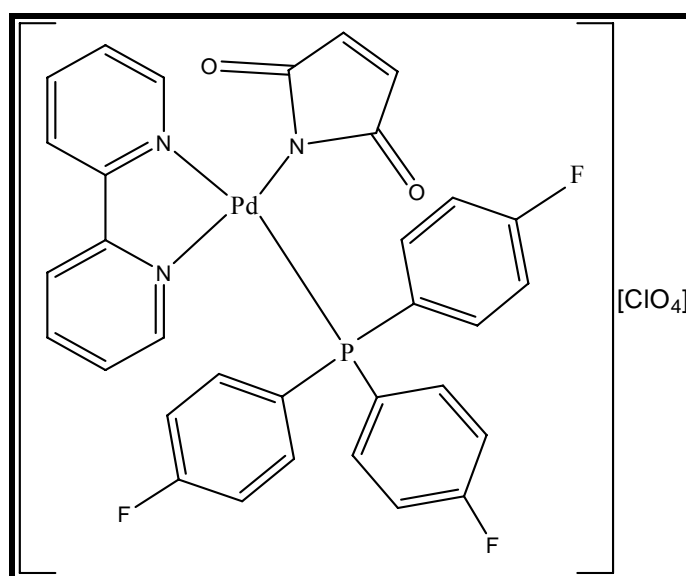
### III.3.1.4.2 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.4

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_3\text{ClO}_6\text{PPd}$

**PM:** 774.33gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Marrón claro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	67.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	190.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	58.0

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	767, 1588
<b>MAL</b>	1661
<b>P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	522,536
<b>ClO<sub>4</sub></b>	623,1090

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ (SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.7(m, 2H; Hα-α')	30.2
8.3(m, 2H; Hγ-γ')	
8.0(m, 1H; Hδ)	
7.9(m, 5H; Hδ'+4H fos)	
7.6(m, 1H; Hβ)	
7.5(m, 1H; Hβ')	
7.2(m, 8H; 8H fos)	
6.2(s, 2H; 2H mal)	

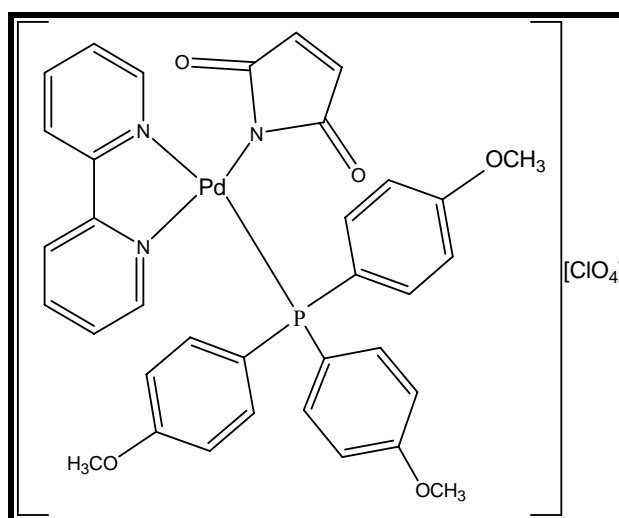
### III.3.1.4.3 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.4

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{ClO}_9\text{PPd}$

**PM:** 810.42 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Marrón claro
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	63.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	210.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	55.6



- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	765,1590
<b>MAL</b>	1659
<b>P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	531,543
<b>ClO<sub>4</sub></b>	623,1095

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ (SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.7(m, 2H; Hα-α')	29.5
8.2(m, 2H; Hγ-γ')	
8.0(m, 1H; Hδ)	
7.7 (m, 6H; Hδ'+5H fos)	
7.5(m, 2H; Hβ+1H fos)	
7.0(m, 1H; Hβ')	
6.9(m, 6H; 6H fos)	
6.1(s, 2H; 2H Mal)	
3.8(s, 9H; 9H MeO)	

### III.3.1.5 Preparación de $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$

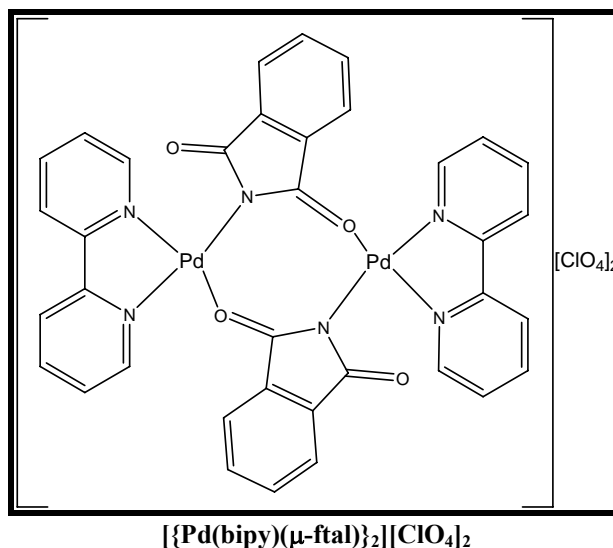
Para su síntesis la reacción se produce durante 24 horas a temperatura de reflujo. Se emplean 100 mg (0.132 mmol) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-OH})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  y 35 mg (0.36 mmol) de ftalimida. La suspensión obtenida se filtra. El líquido filtrado se concentra a vacío. La adición de éter etílico produce la precipitación de un sólido amarillo. Se lava con éter y se deja secar al aire.

De las dos fracciones obtenidas al filtrar la suspensión inicial, ambas resultan ser la especie deseada.

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Pd}_2$

**PM:** 1016.24 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Amarillo
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	76.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	265.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	117.0

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

<b>BIPY</b>	770, 1605
<b>FTAL</b>	1582, 1733
<b>ClO<sub>4</sub></b>	623, 1086

- **FAB+:**

<b>Fragmento</b>	<b>m/z</b>
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]^+$	917
$[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2]^{++}$	818
$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})]^+$	408
$[\text{Pd}(\text{bipy})]^{++}$	262

- **Análisis elemental (%):**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Experimental</b>	42.7	2.5	8.4
<b>Teórico</b>	42.5	2.4	8.3

- **Análisis térmico:**

<b>Paso</b>	<b>T<sub>i</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta m</math> (%)</b>
1	264	412	96

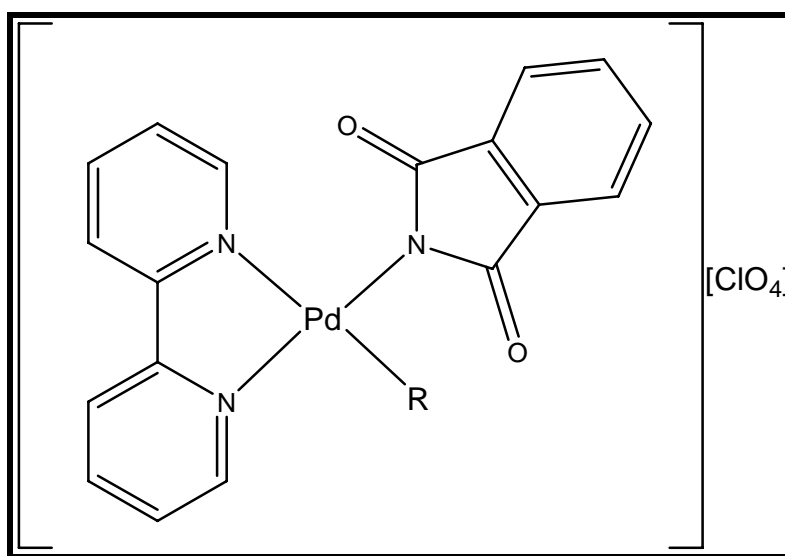
### III.3.1.6 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{R})][\text{ClO}_4]$

( $\text{R} = \text{PPh}_3, \text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ )

Se disuelve el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  obtenido según el método descrito en la sección 3.1.3 en unos 20 ml de diclorometano; transcurridos unos minutos se añade la cantidad estequiométrica de  $\text{PPh}_3, \text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$  ó  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ .

La disolución obtenida se mantiene durante dos horas en agitación a la temperatura de reflujo. Seguidamente se filtra sobre celita y se reduce el volumen del disolvente hasta unos 3 ml mediante evaporación a vacío.

La adición de hexano produce la precipitación de un sólido que se separa por filtración, se lava con hexano y se seca al aire.



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{R})][\text{ClO}_4]$

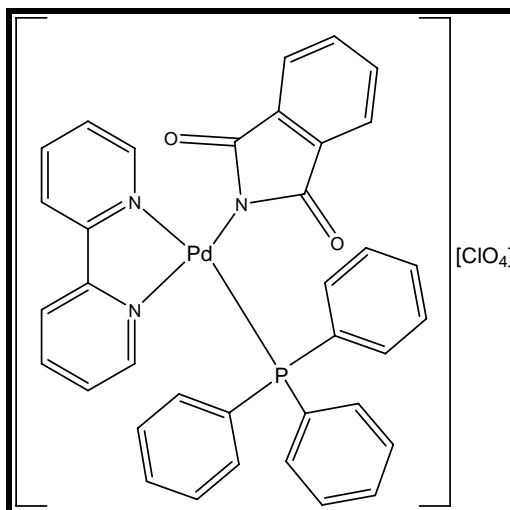
### III.3.1.6.1 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.6 . Se emplean 72 mg (0.07 mmol) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  y 37.2 mg (0.141 mmol) de  $\text{PPh}_3$  .

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{ClO}_6\text{PPd}$

**PM:** 770.42 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Blanco amarillento
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	55.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	230.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	57.6

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	771,1605
<b>FTAL</b>	1663
<b>PPh<sub>3</sub></b>	500,512,532
<b>CIO<sub>4</sub></b>	623,1093

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ (SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.7(m, 2H; Hα-α')	32.6
8.3(m, 2H; Hγ-γ')	
8.2(m, 1H; Hδ)	
7.8(m, 6H; H fos)	
7.5(m, 2H; 2H ftal)	
7.3(m, 13H; 2H ftal+Hδ'+ Hβ+9H fos)	
7.0(m, 1H; Hβ')	

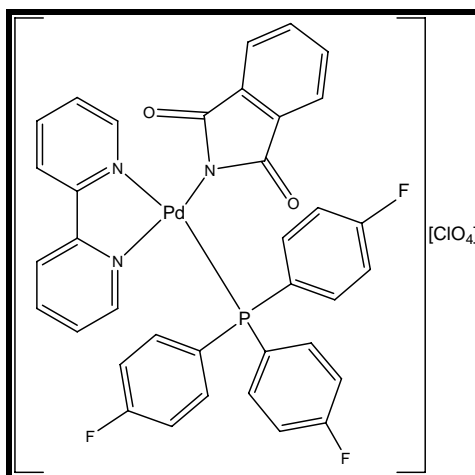
### III.3.1.6.2 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.6, se emplean 100 mg (0.01 mmol) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  y 39 mg (0.123 mmol) de  $\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3$ .

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{F}_3\text{ClO}_6\text{PPd}$

**PM:** 824.39 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Blanco amarillento
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	70.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	215.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	51.8

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	772,1589
<b>FTAL</b>	1665
<b>P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	485,519,534
<b>ClO<sub>4</sub></b>	623,1099

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ (SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.8(m, 2H; Hα-α')	30.3
7.9(m, 4H; Hγ-γ'+Hδ-δ')	
7.8(m, 6H; H fos)	
7.5(m, 6H; H fos)	
7.1(m, 6H; 4H ftal+Hβ-β')	



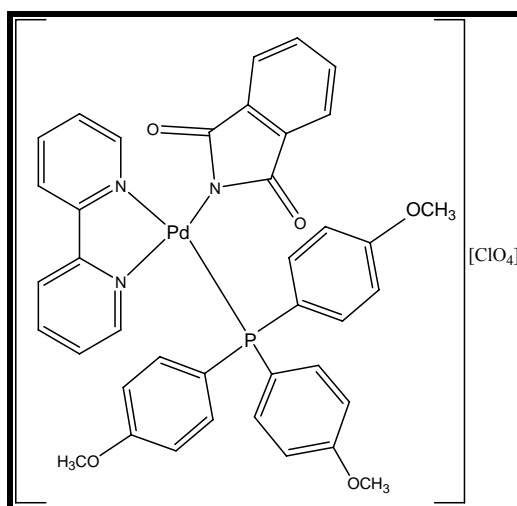
### III.3.1.6.3 Preparación de $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

El compuesto se prepara siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.6 . Se emplean 100 mg (0.01mmol) del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  y 69.34 mg (0.197 mmol) de  $(\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)$ .

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{ClO}_9\text{PPd}$

**PM:** 860.48 gr./mol

**Fórmula Desarrollada:**



$[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$

- **Características generales:**

<b>COLOR</b>	Amarillo pálido
<b>RENDIMIENTO (%)</b>	55.0
<b>PTO. DESCOMPOSICIÓN (°C)</b>	195.0
<b>CONDUCTIVIDAD (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	53.8

- **I.R. (cm<sup>-1</sup>):**

<b>BIPY</b>	770,1598
<b>FTAL</b>	1664
<b>P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	501,511,533
<b>ClO<sub>4</sub></b>	623,1096

- **R.M.N. (ppm):**

<sup>1</sup> H δ (SiMe <sub>4</sub> )	<sup>31</sup> P δ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
8.7(m, 2H; Hα-α')	29.6
8.2(m, 2H; Hγ-γ')	
8.1(m, 1H; Hδ)	
7.7(m, 6H; 6H fos)	
7.5(m, 1H; Hδ')	
7.4(m, 1H; Hβ)	
7.3(m, 4H; 4H ftal)	
7.1(m, 1H; Hβ')	
6.8(m, 6H; 6H fos)	
3.7(m, 9H; 9H MeO)	

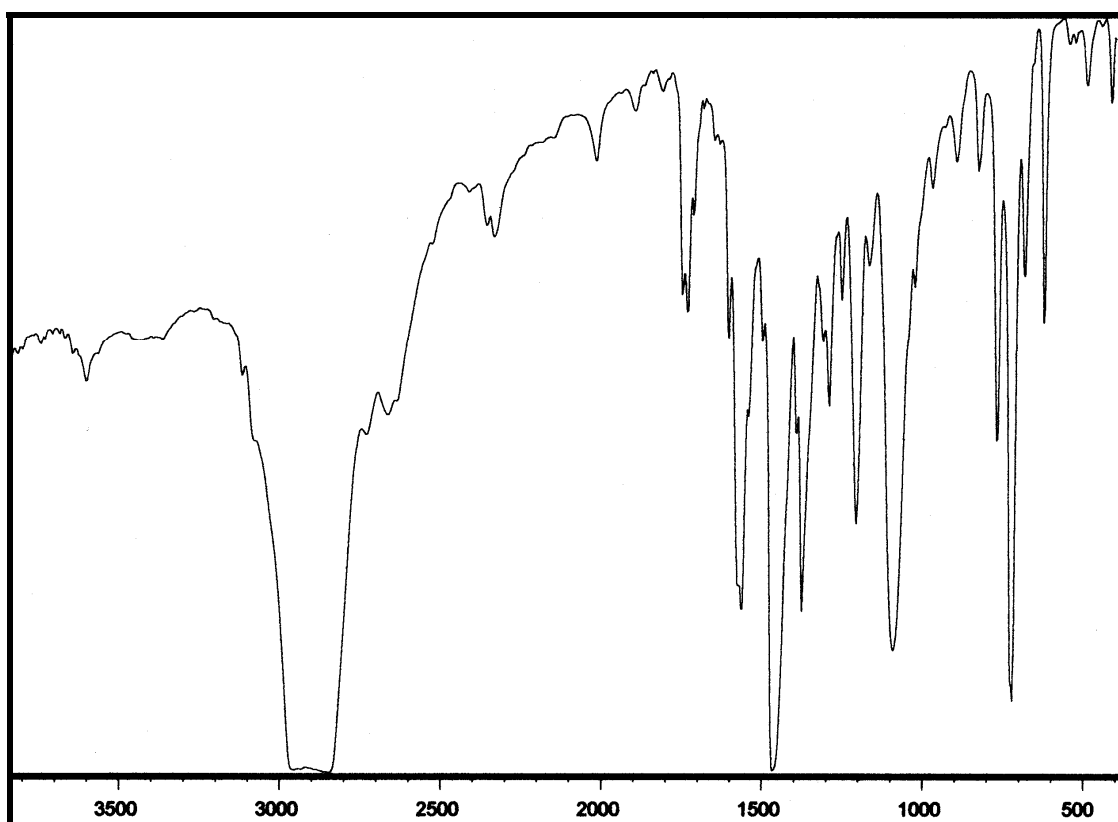
## *CAPÍTULO IV*

## CONCLUSIONES

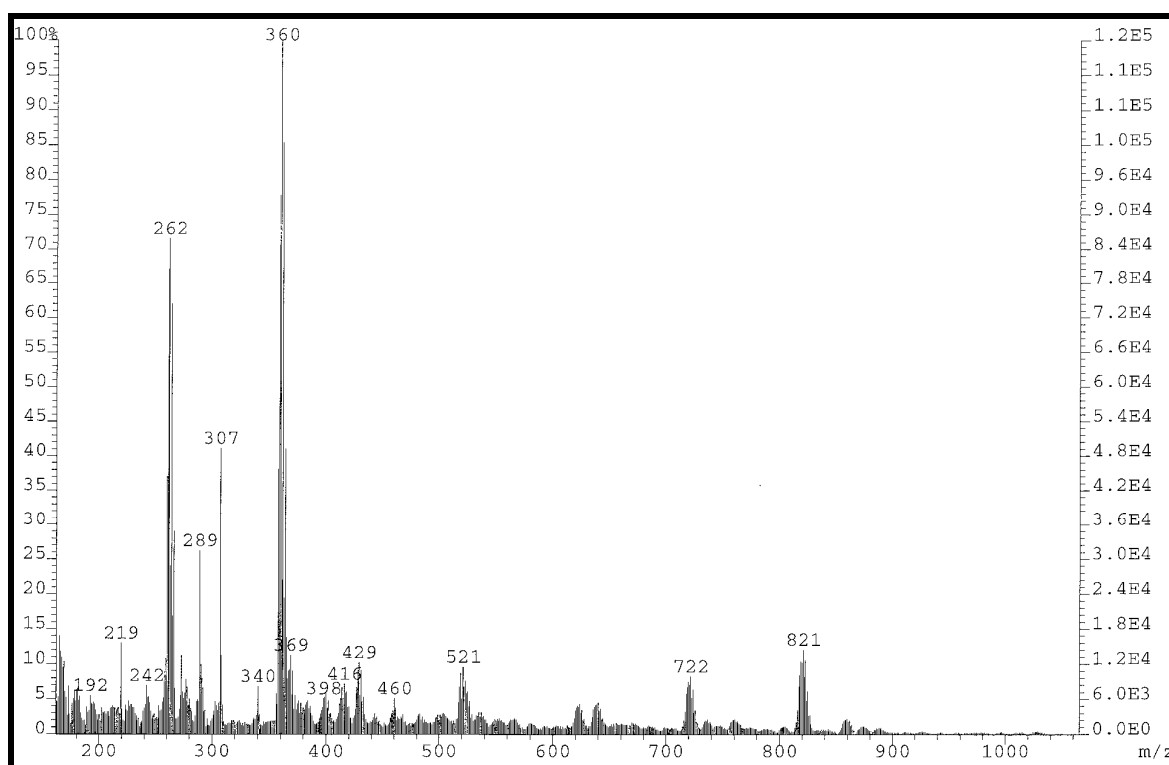
La síntesis y estudio de los nuevos complejos de paladio(II) con (2,2,-bipiridilo) y con ligandos aniónicos O-N dadores de tipo imidato permite establecer las siguientes conclusiones:

1. El hidroxocomplejo sintetizado,  $[\{Pd(bipy)(\mu-OH)\}_2][ClO_4]_2$ , ha resultado ser un excelente precursor para preparar complejos con puentes imidato como ligandos O-N dadores.
2. Cuando los complejos con puentes succinimidato, ftalimidato o maleimidato se hacen reaccionar con ligandos neutros se obtienen los correspondientes complejos mononucleares en los que el ligando imidato se coordina por el átomo de nitrógeno.
3. Los complejos se han caracterizado mediante puntos de descomposición, medidas de conductividad y técnicas espectroscópicas (Infrarrojo, Masas F.A.B. y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1H$  y  $^{31}P$ ). Además los complejos dinucleares se han estudiado por análisis elemental (C, H, N) y análisis térmico.
4. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1H$  muestran las señales de los hidrógenos del radical (2,2-bipiridilo), así como las señales de los átomos de hidrógeno de los ligandos imidatos y fosfinas.
5. Los espectros de masas (FAB) de los complejos dinucleares, son concordantes con las formulaciones propuestas y los modelos isotópicos formulados y encontrados para las señales más relevantes muestran una gran concordancia. El modelo de fragmentación que siguen los complejos en su espectro de masas es simple, en todos los casos se detectan los iones moleculares correspondientes a los complejos catiónicos producidos por la pérdida de uno o dos aniones perclorato, en el caso de los complejos dinucleares aparece la especie monomérica.
6. Se han determinado por difracción de rayos X (monocristal), las estructuras de los complejos  $[Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C_6H_4)_3)][ClO_4]$  y  $[Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C_6H_4)_3)][ClO_4]$  confirmándose su naturaleza mononuclear.

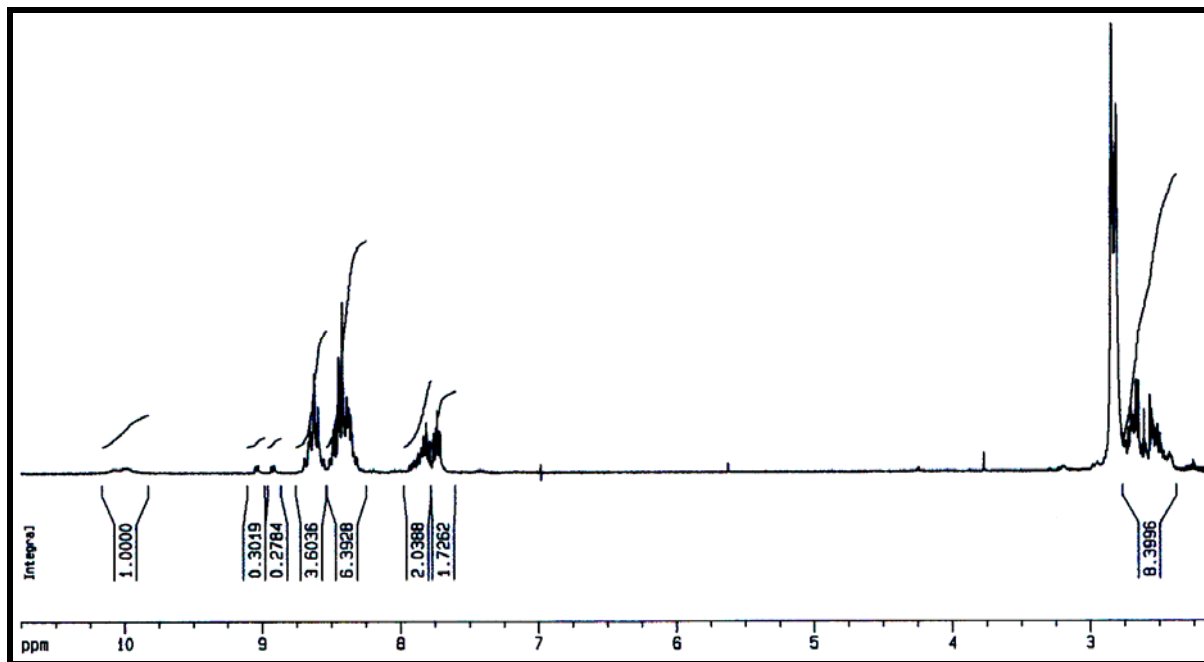
## *CAPÍTULO V*



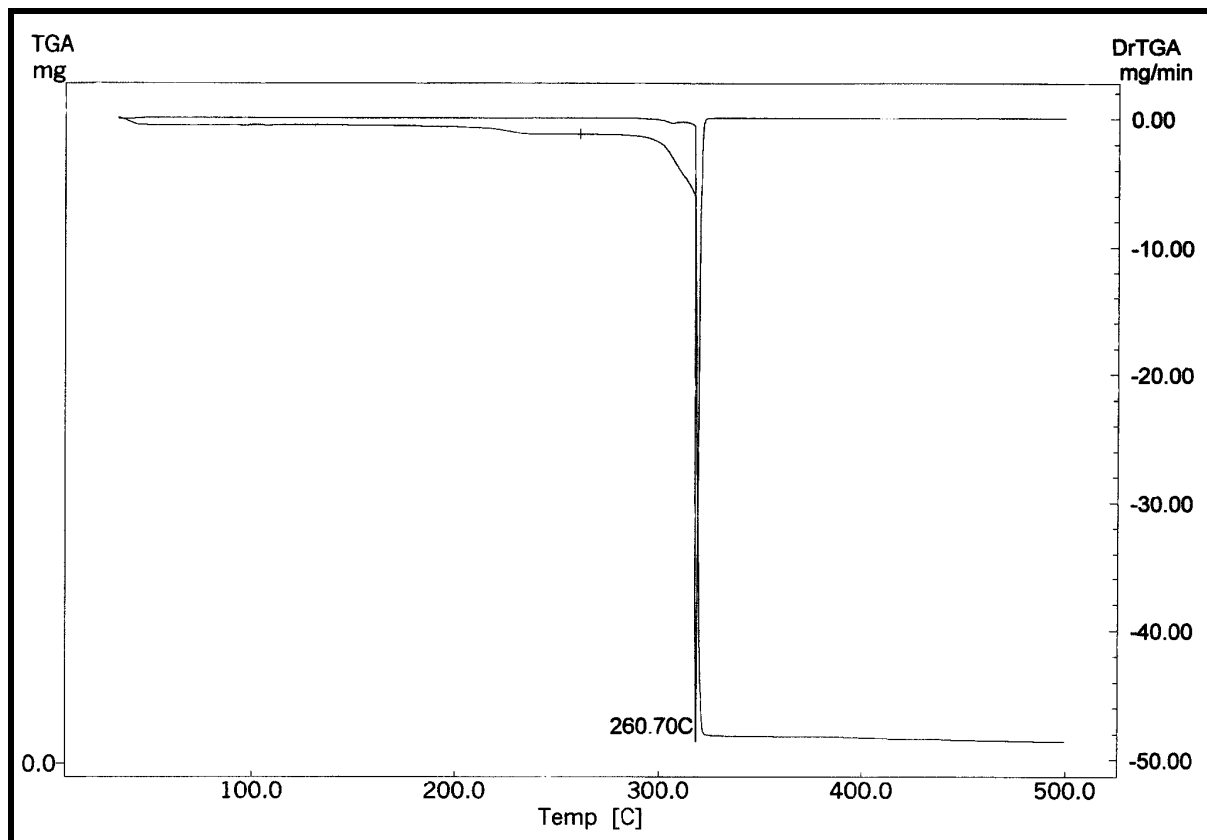
Espectro de IR de  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-succ})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  en nujol



**Espectro de FAB+ de  $[\{Pd(bipy)(\mu-succ)\}_2][ClO_4]_2$  en NBA**



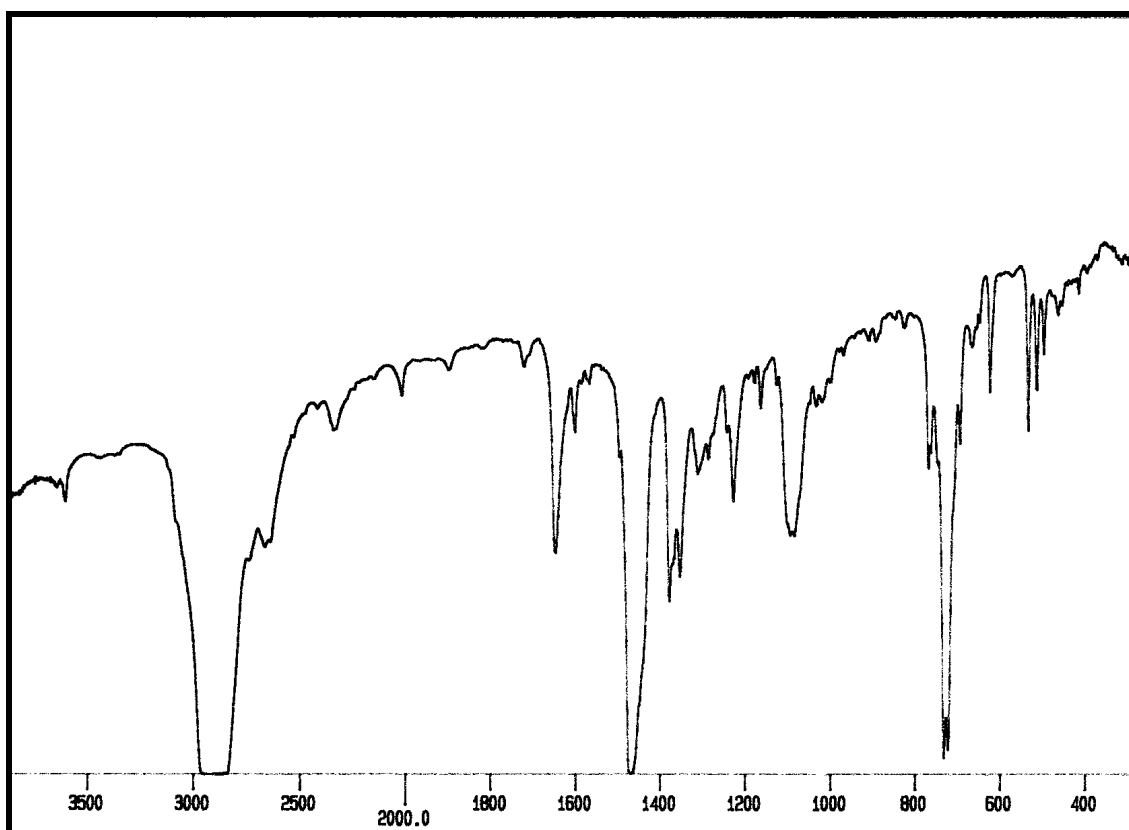
**Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de  $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-succ})\}_2][ClO_4]_2$  en  $(CD_3)_2CO$**



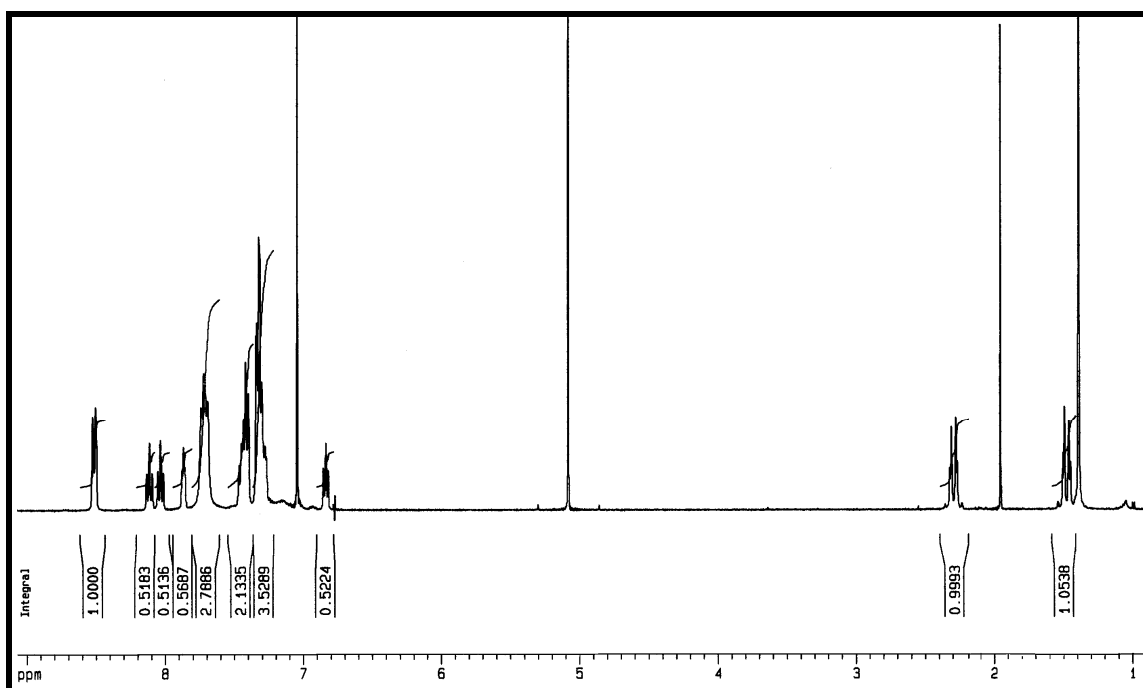
**Termograma de  $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-succ})\}_2][ClO_4]_2$**



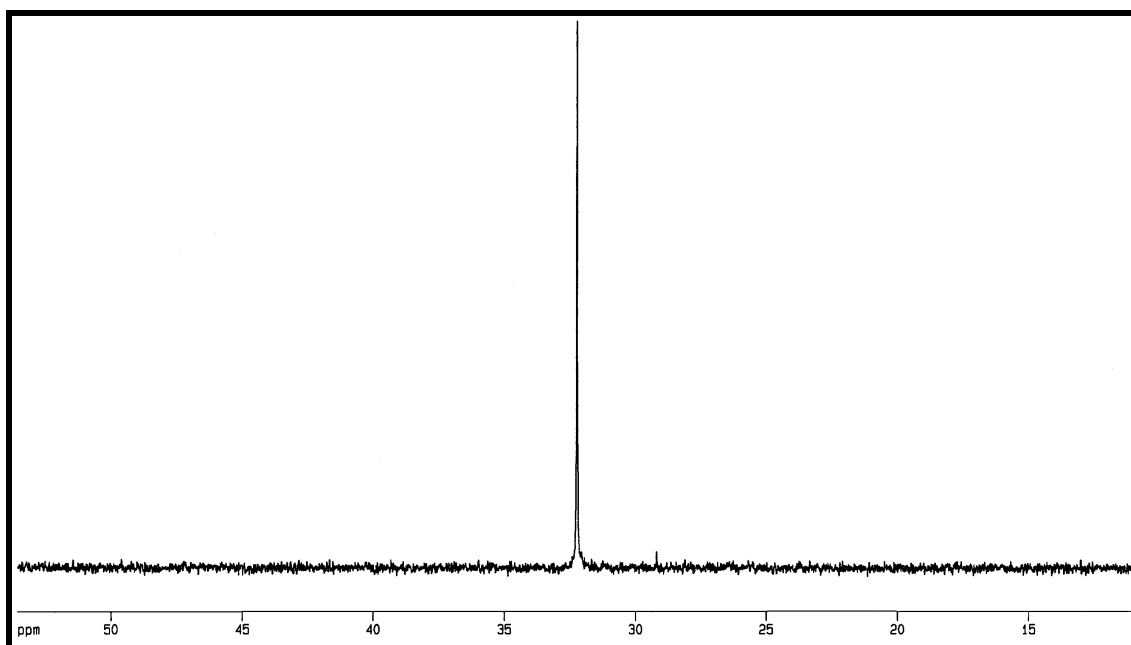
## **[Pd(bipy)(succ)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(succ)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nújol**

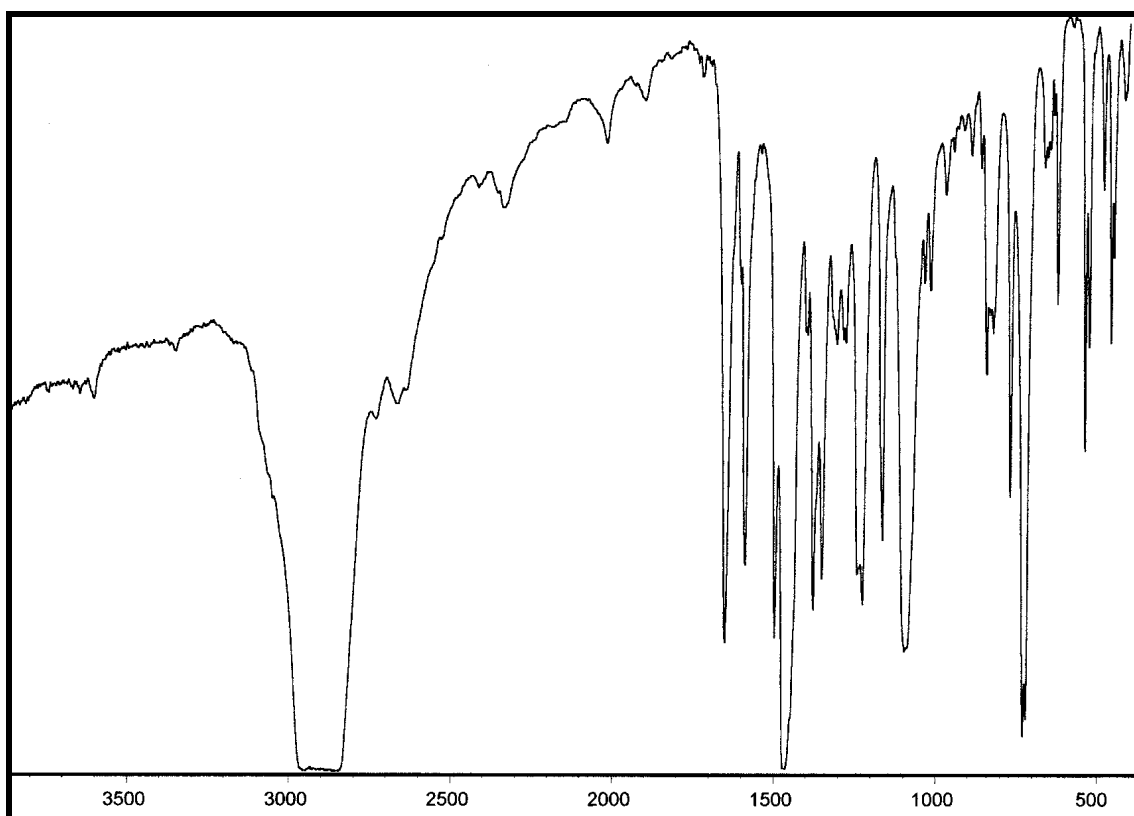


**Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$  en  $\text{CDCl}_3$**

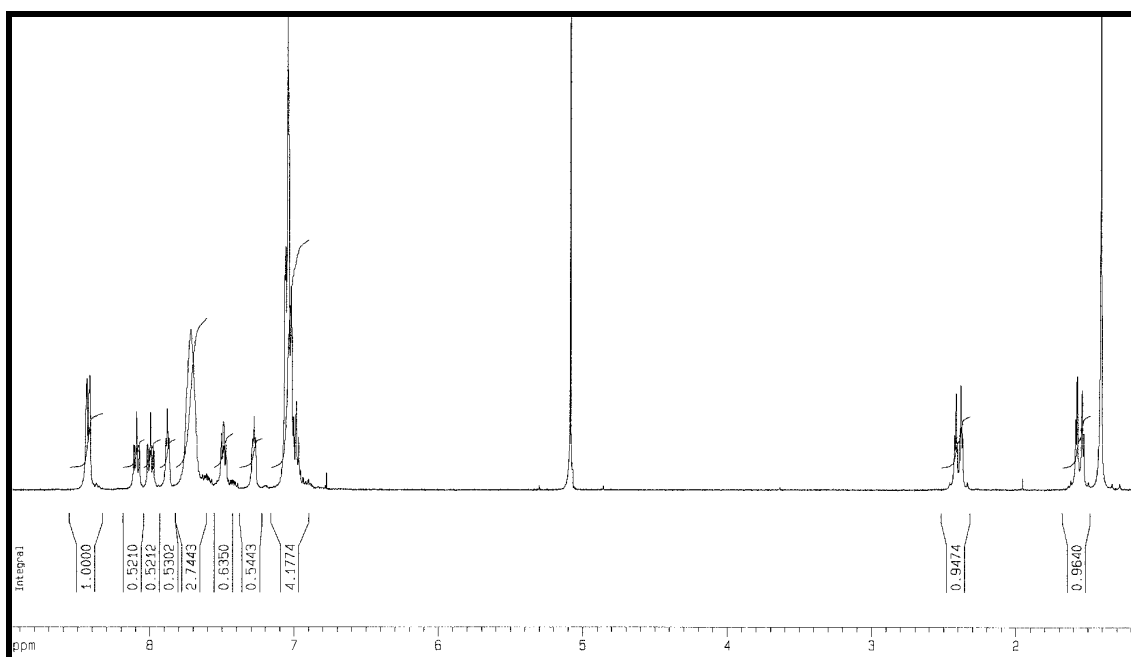


**Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{succ})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$  en  $\text{CDCl}_3$**

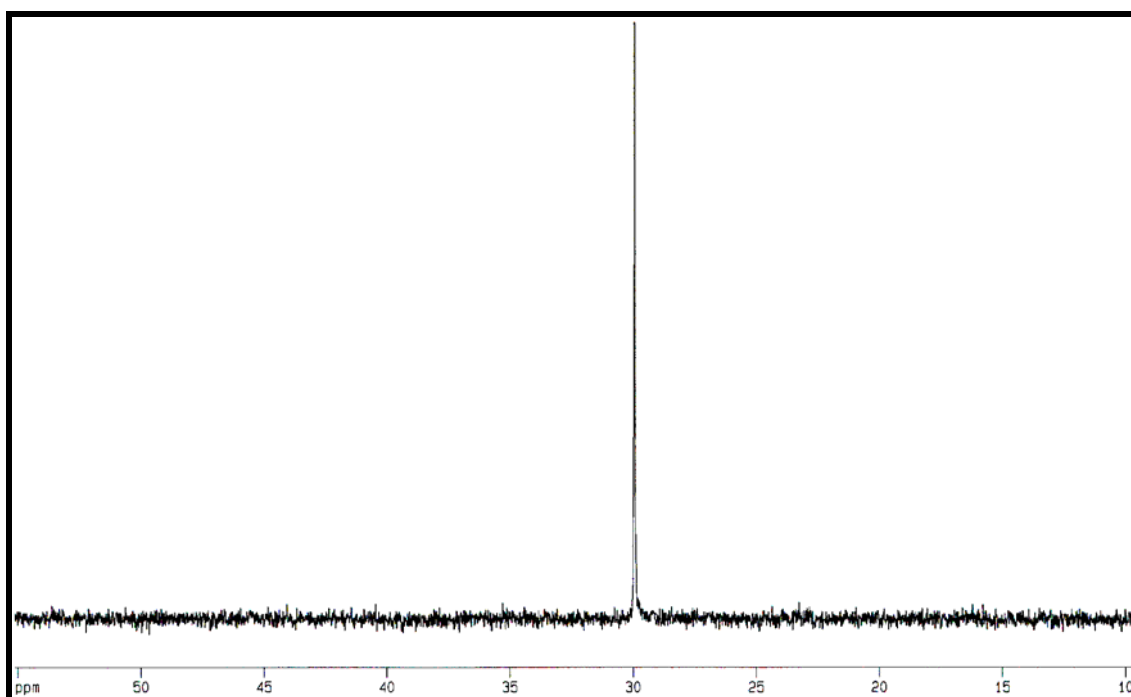
## **[Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nújol**

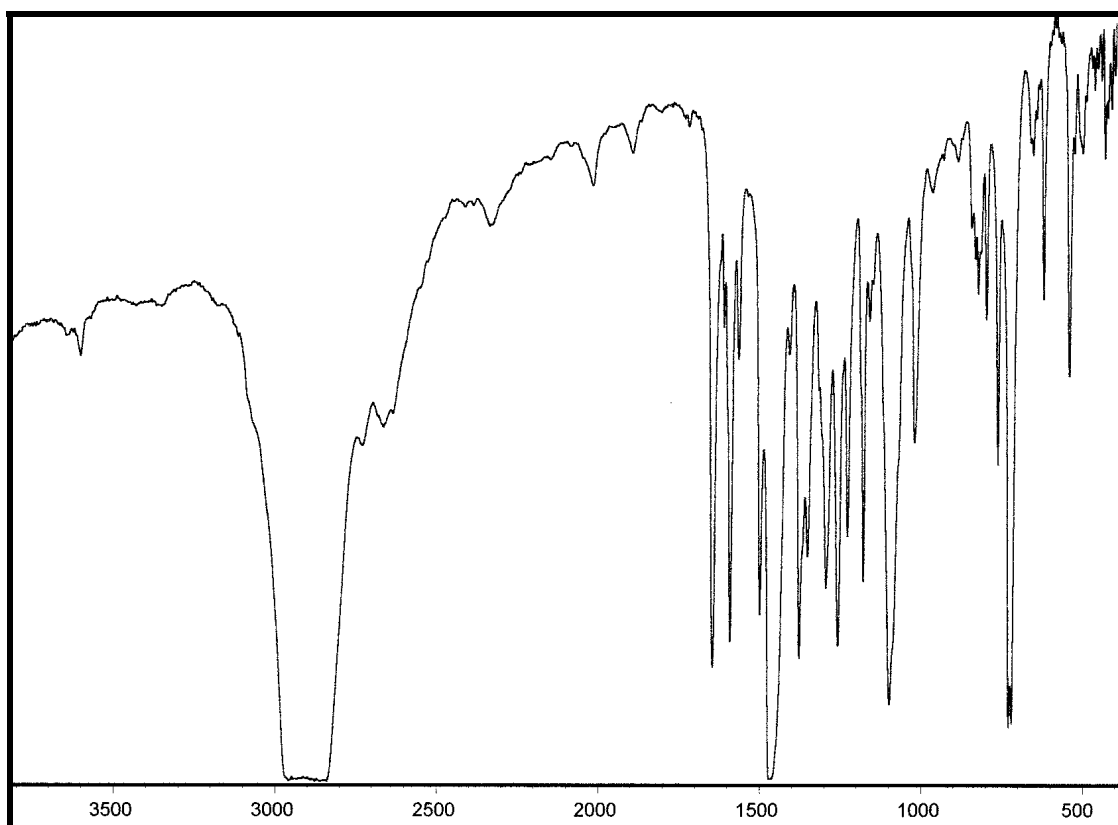


**Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

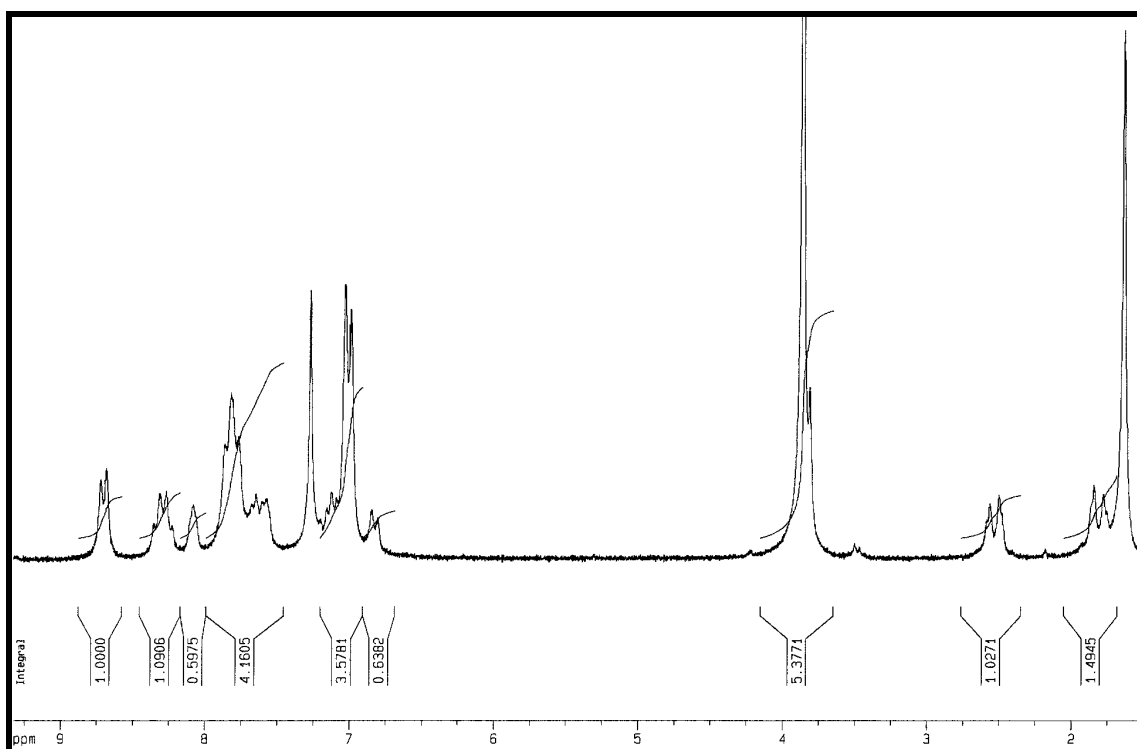


**Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(succ)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

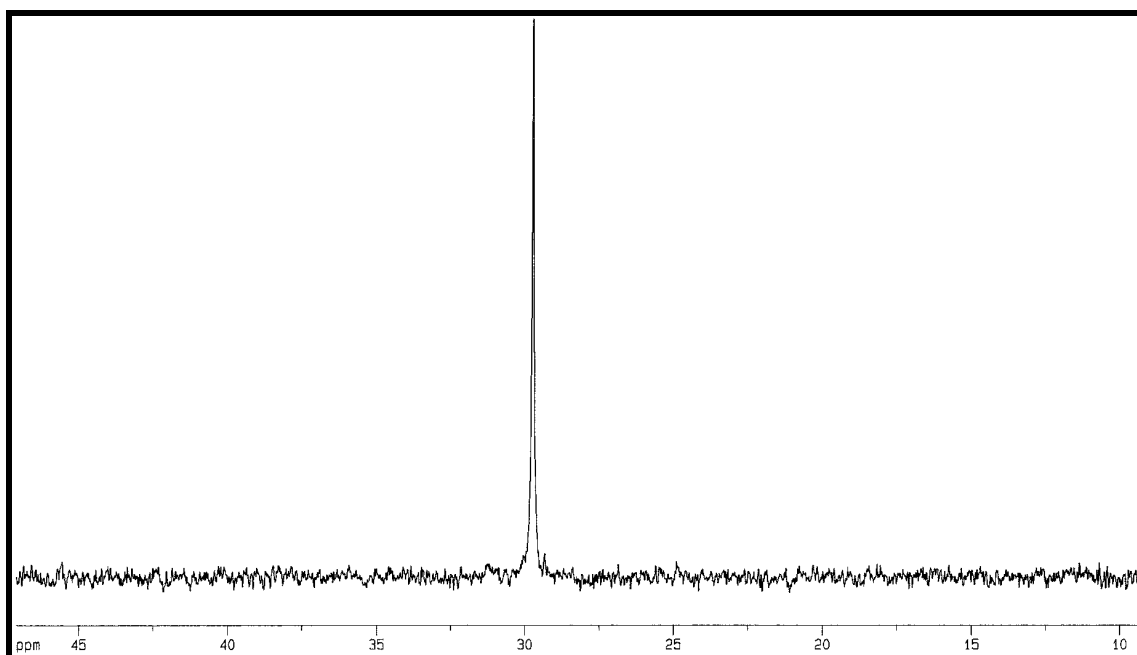
## **[Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



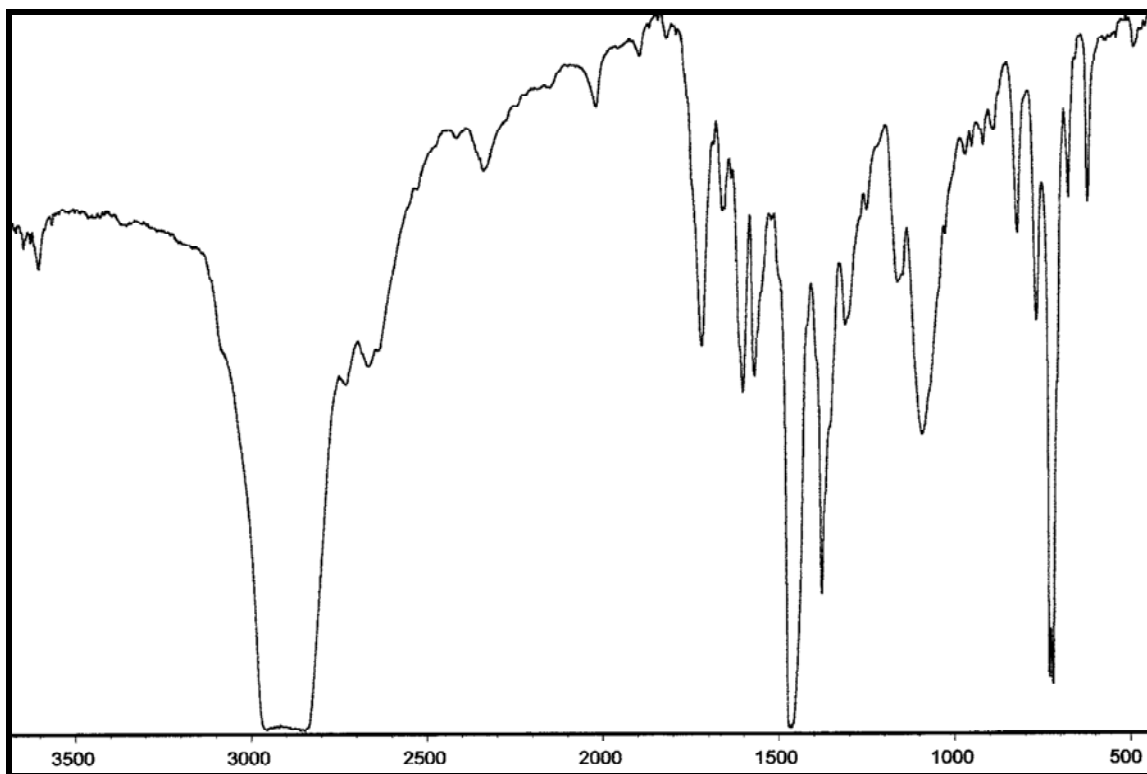
**Espectro de IR de [Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nujol**



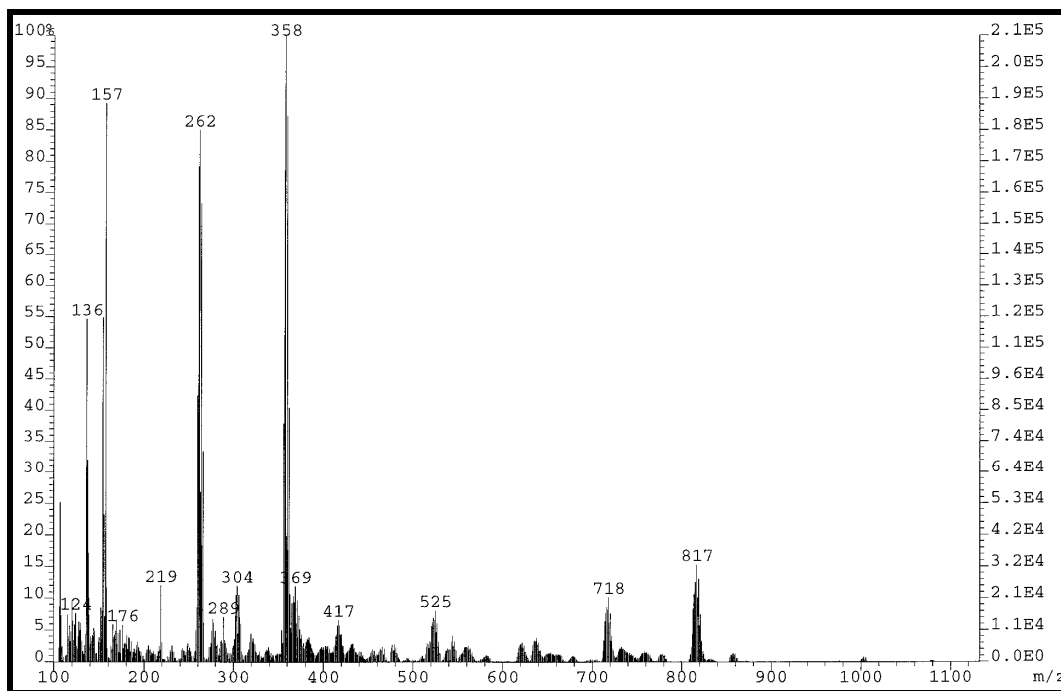
**Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**



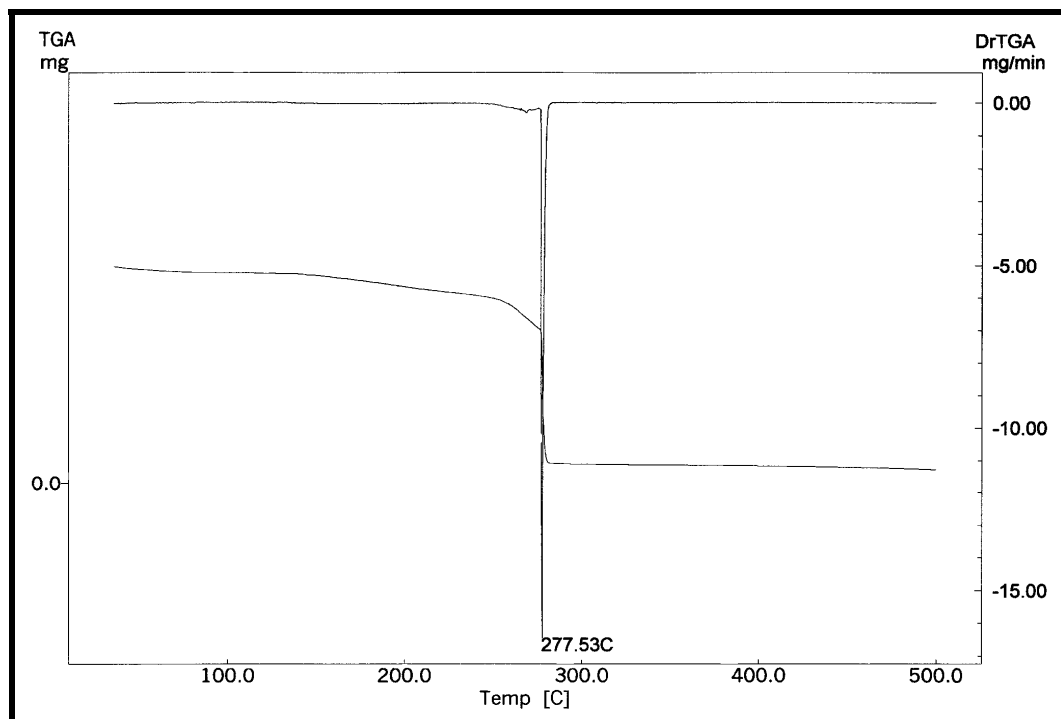
**Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(succ)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**



**Espectro de IR de  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-mal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  en nújol**



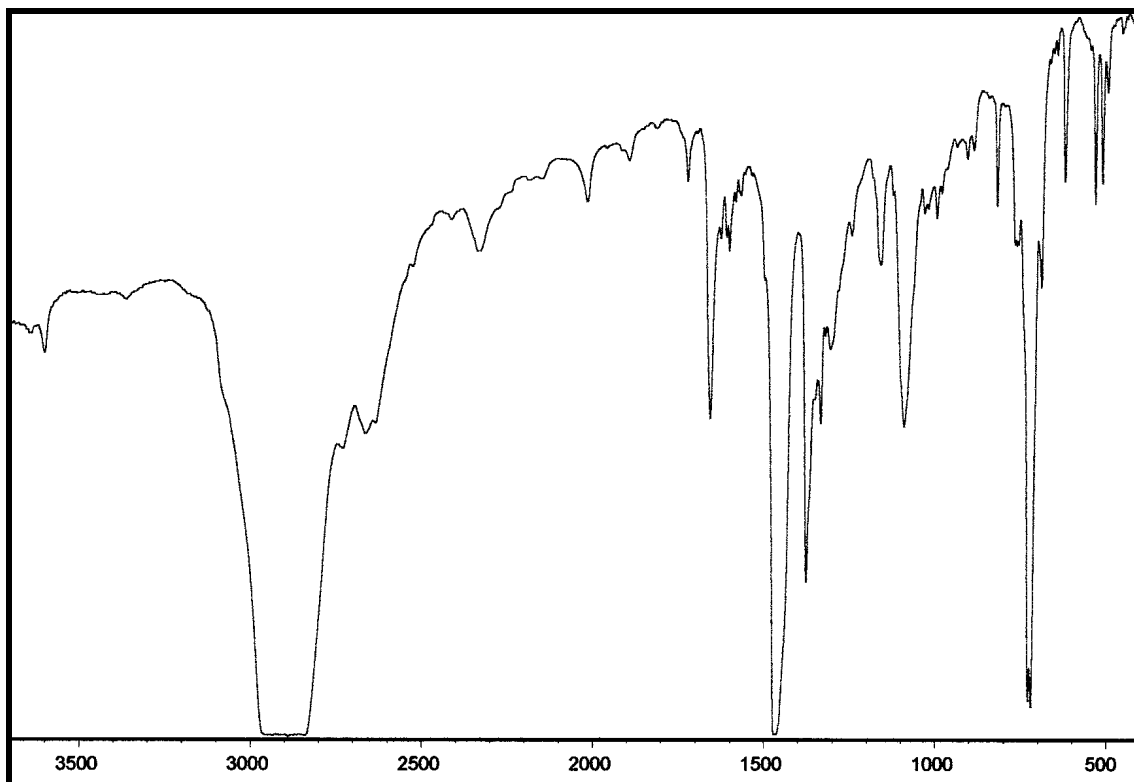
**Espectro de FAB+ de  $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-mal})\}_2][ClO_4]_2$  en NBA**



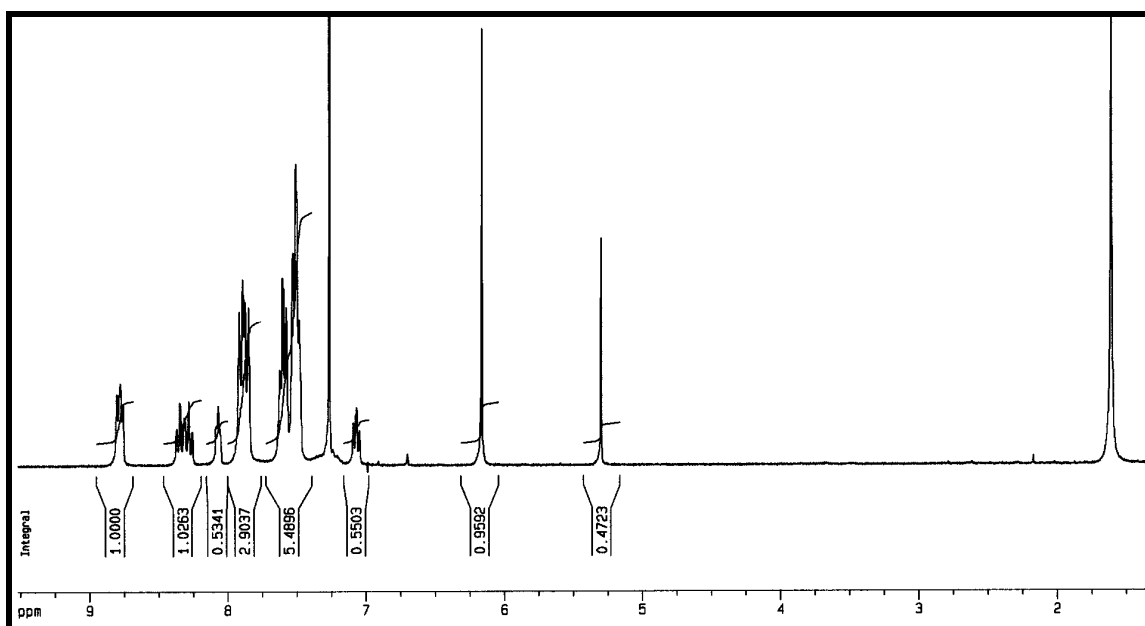
**Termograma de  $[\{Pd(bipy)(\mu\text{-mal})\}_2][ClO_4]_2$**



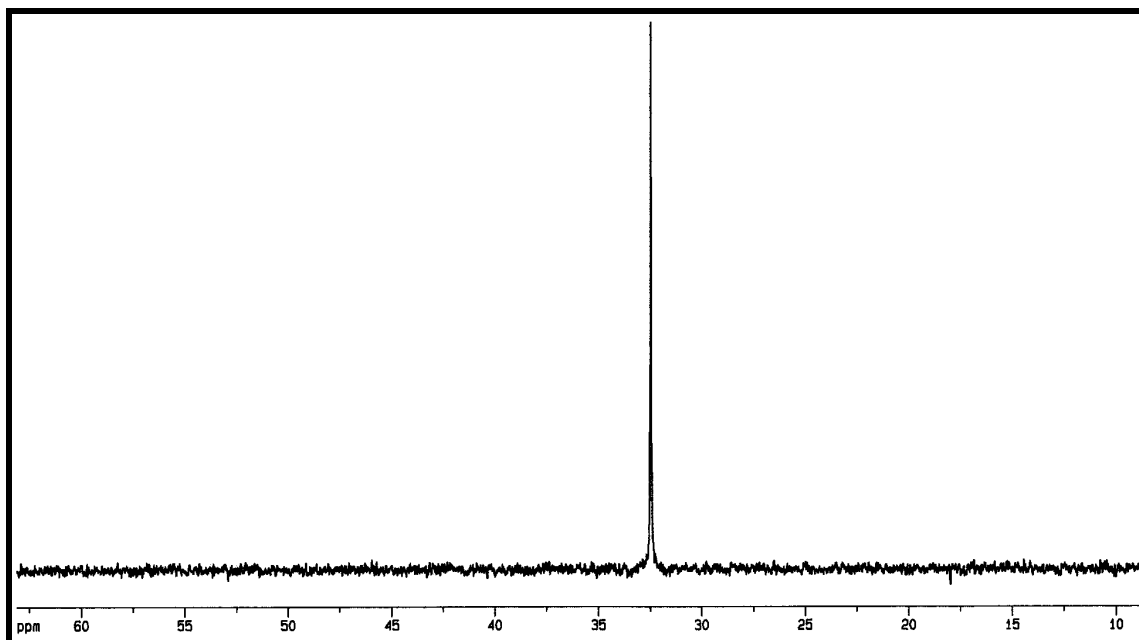
## **[Pd(bipy)(mal)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(mal)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nújol**

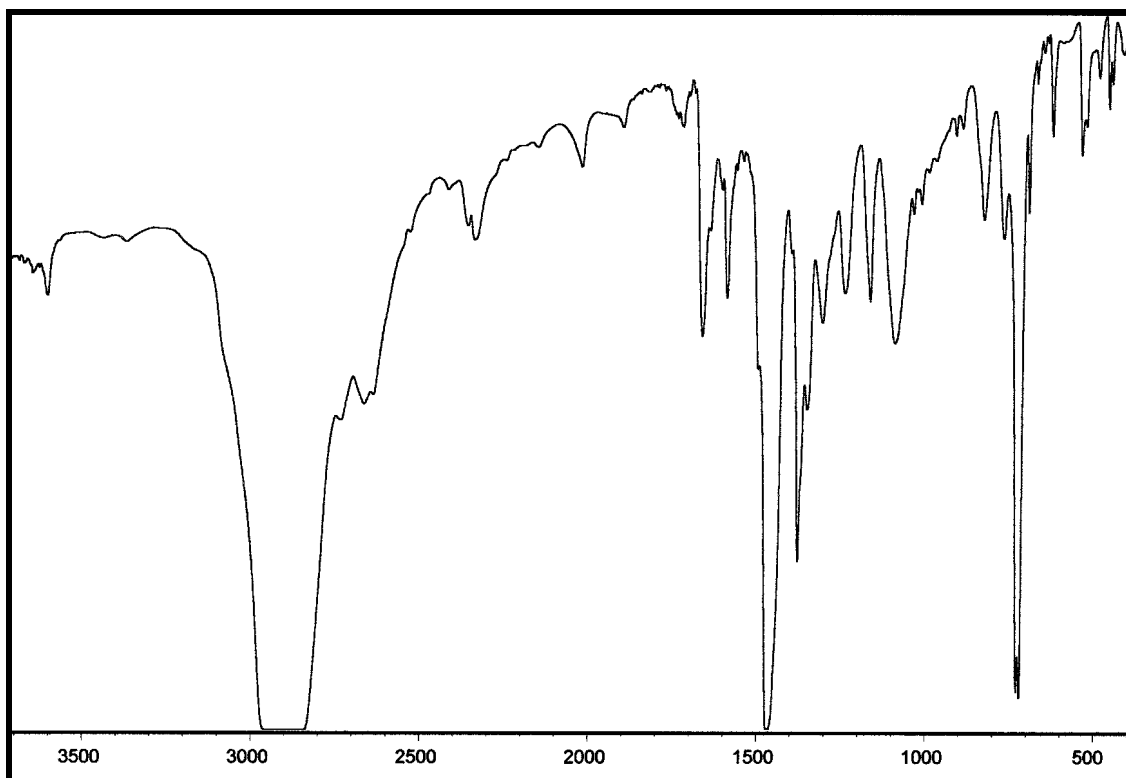


**Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(mal)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

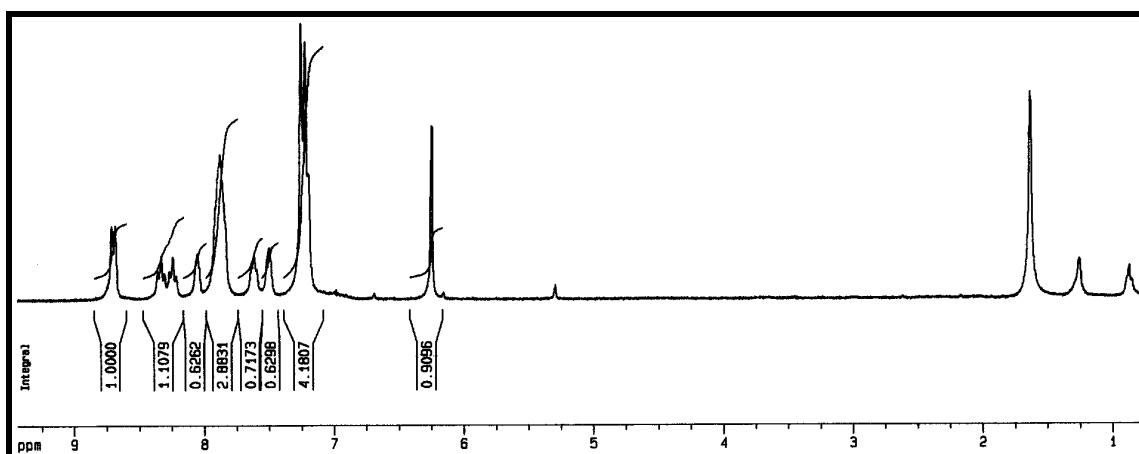


**Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(mal)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

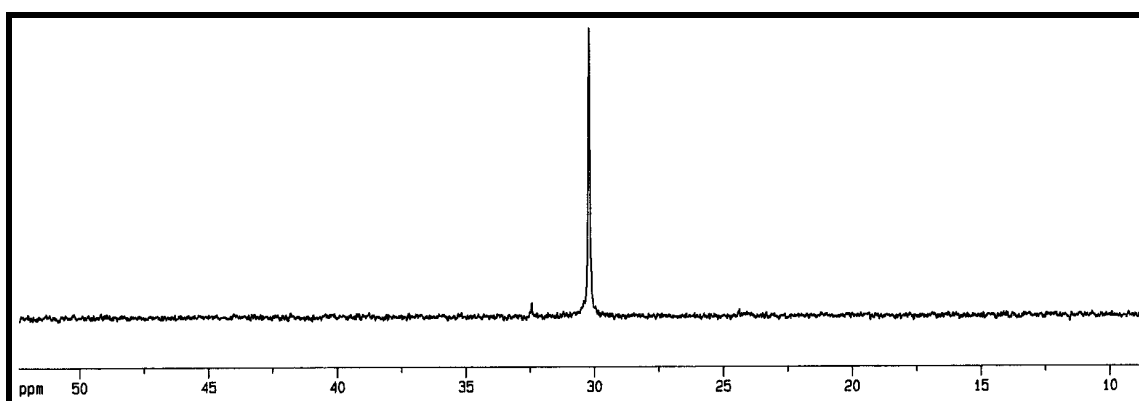
## **[Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nujol**

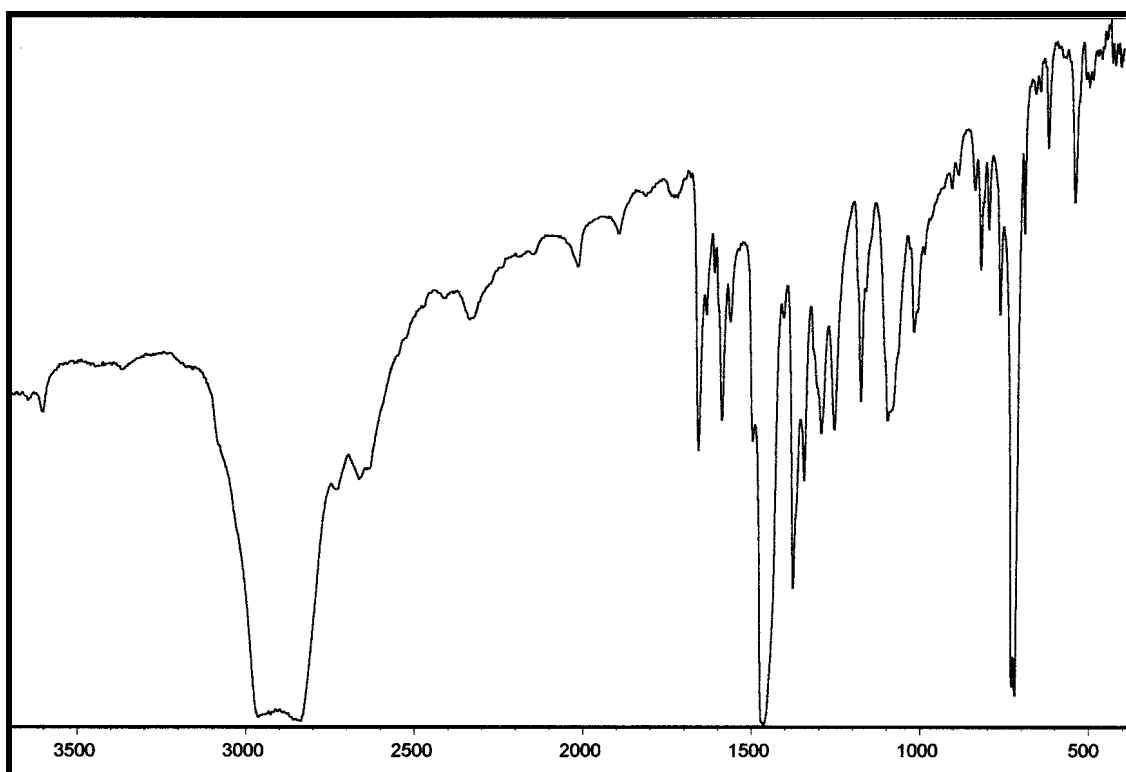


**Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

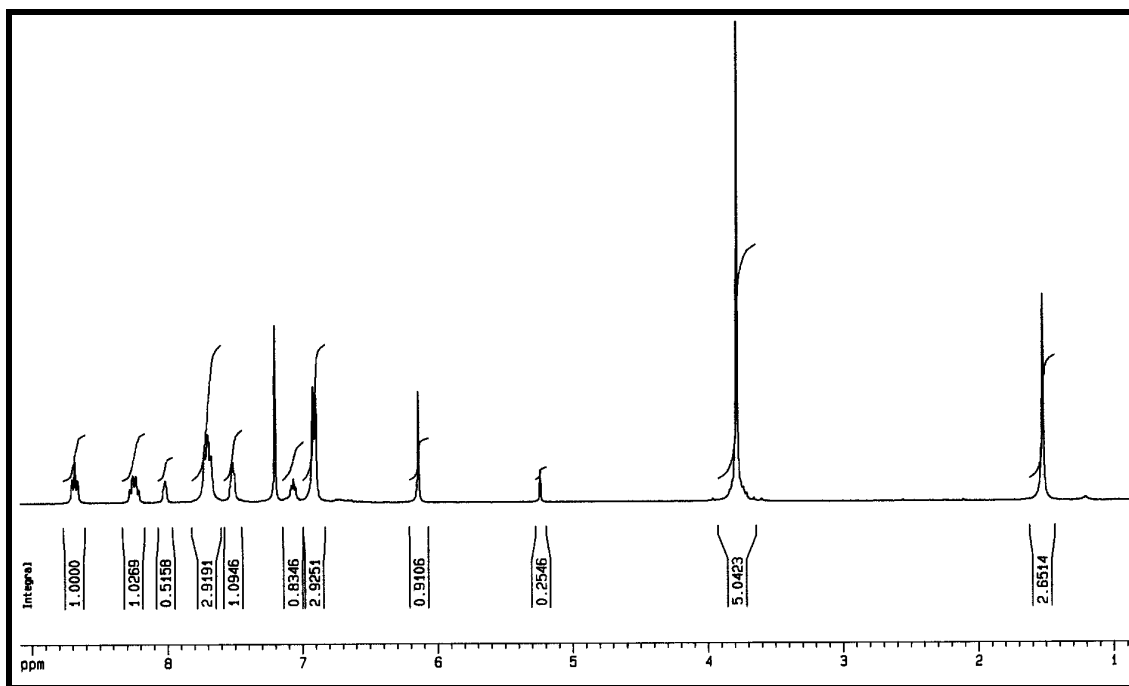


**Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(mal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

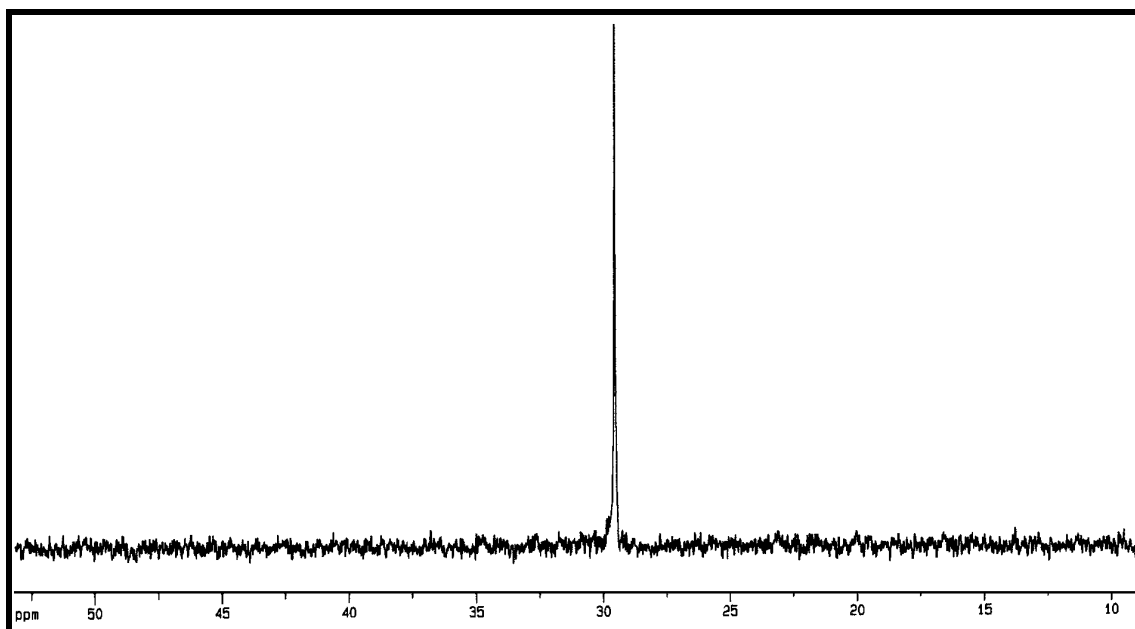
# **[Pd(bipy)(mal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



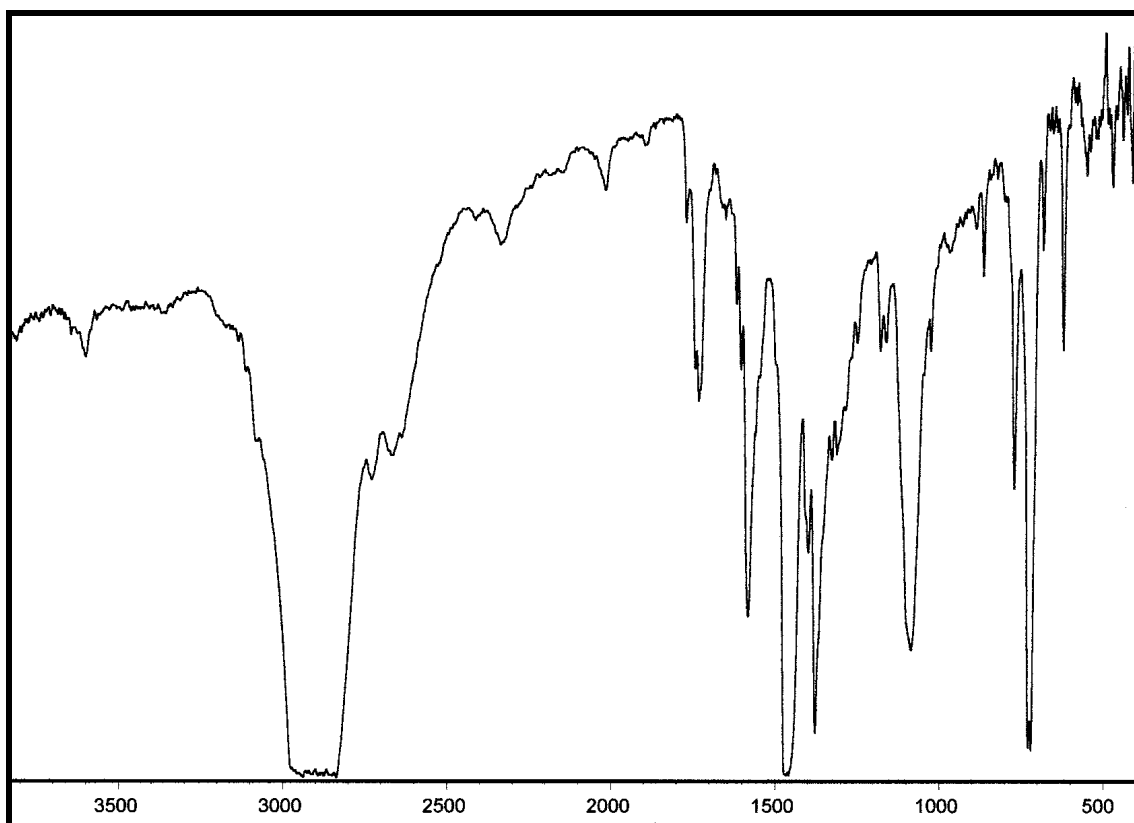
**Espectro de IR de [Pd(bipy)(mal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nujol**



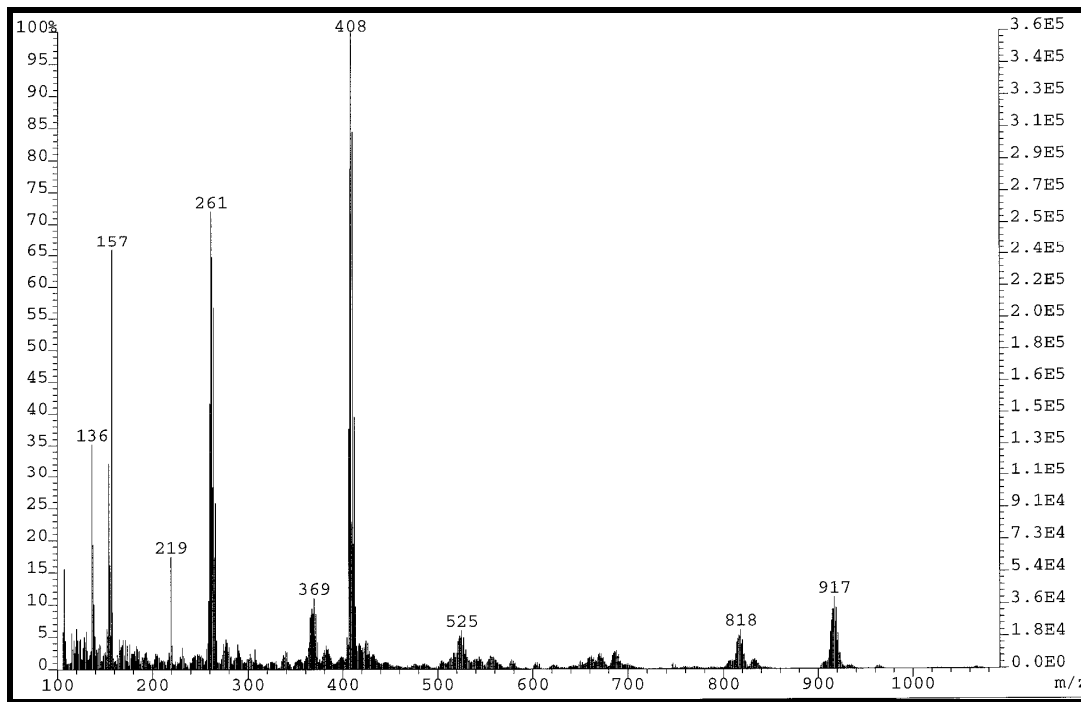
Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$  en  $\text{CDCl}_3$



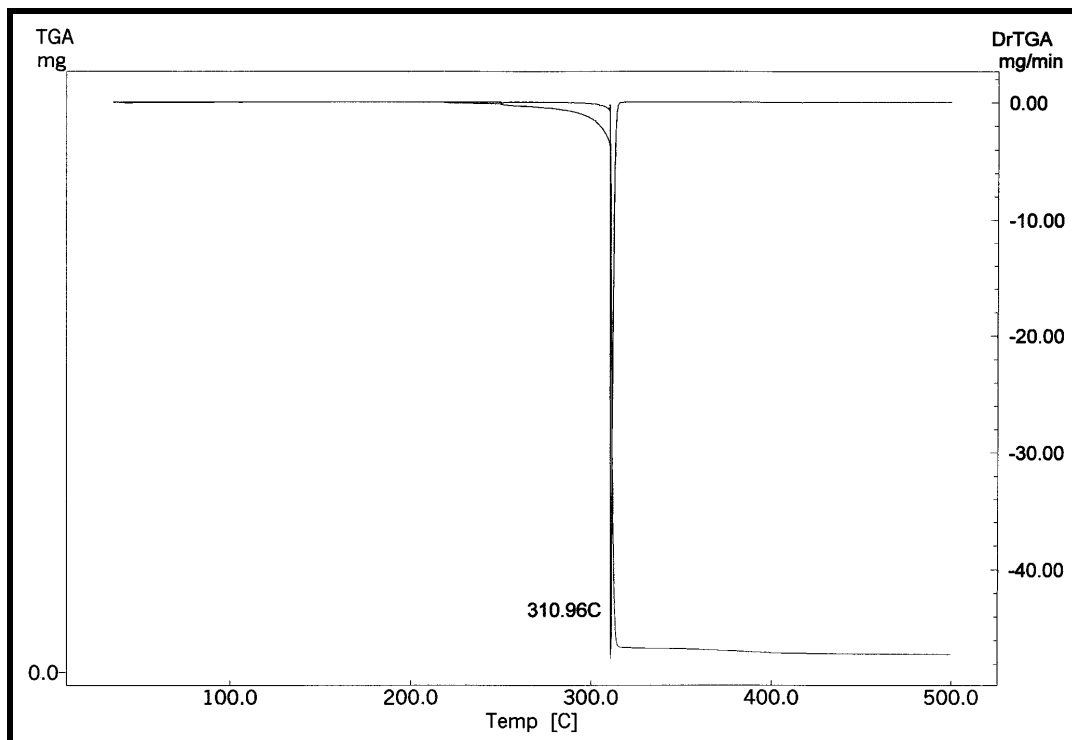
Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{mal})(\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3)][\text{ClO}_4]$  en  $\text{CDCl}_3$



**Espectro de IR de  $[\{\text{Pd}(\text{bipy})(\mu\text{-ftal})\}_2][\text{ClO}_4]_2$  en nújol**



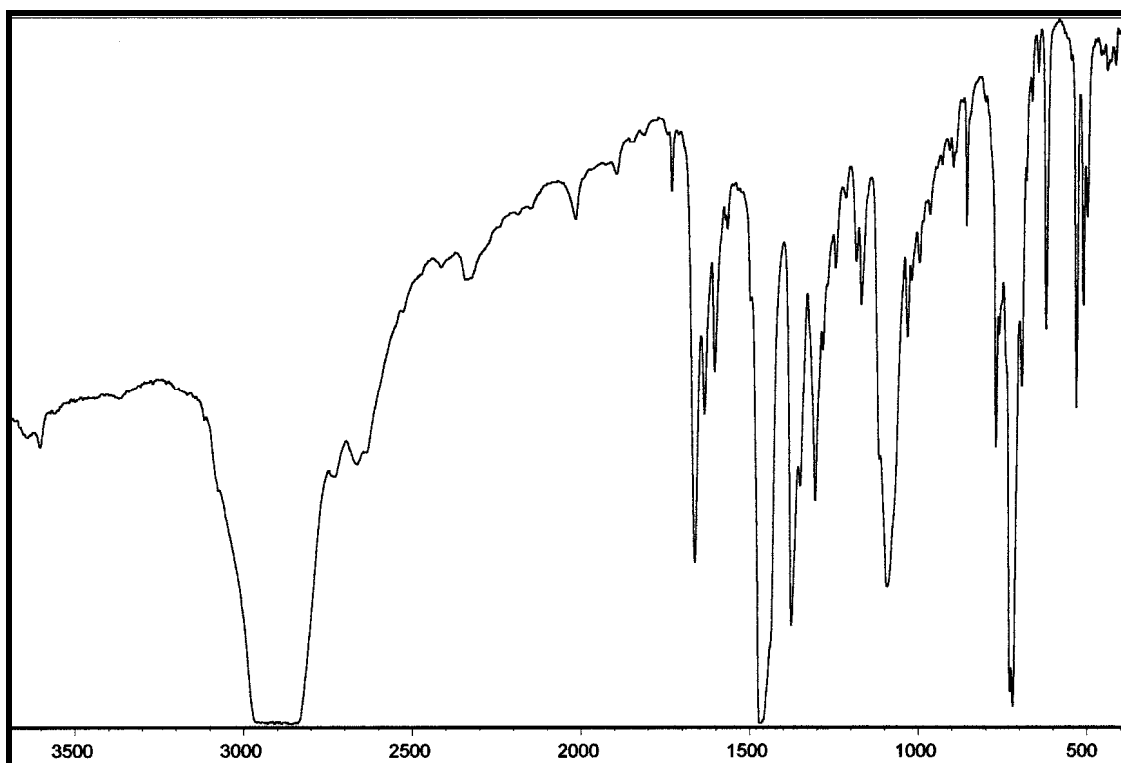
**Espectro de FAB+ de  $[\{Pd(bipy)(\mu-ftal)\}_2][ClO_4]_2$  en NBA**



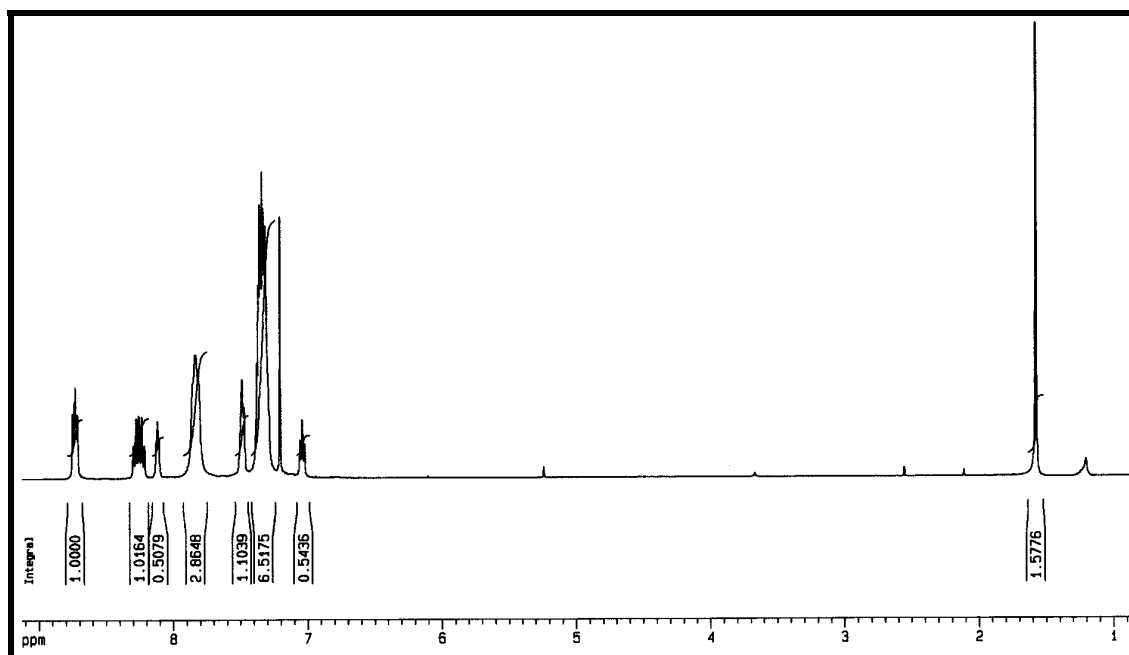
**Termograma de  $[\{Pd(bipy)(\mu-ftal)\}_2][ClO_4]_2$**



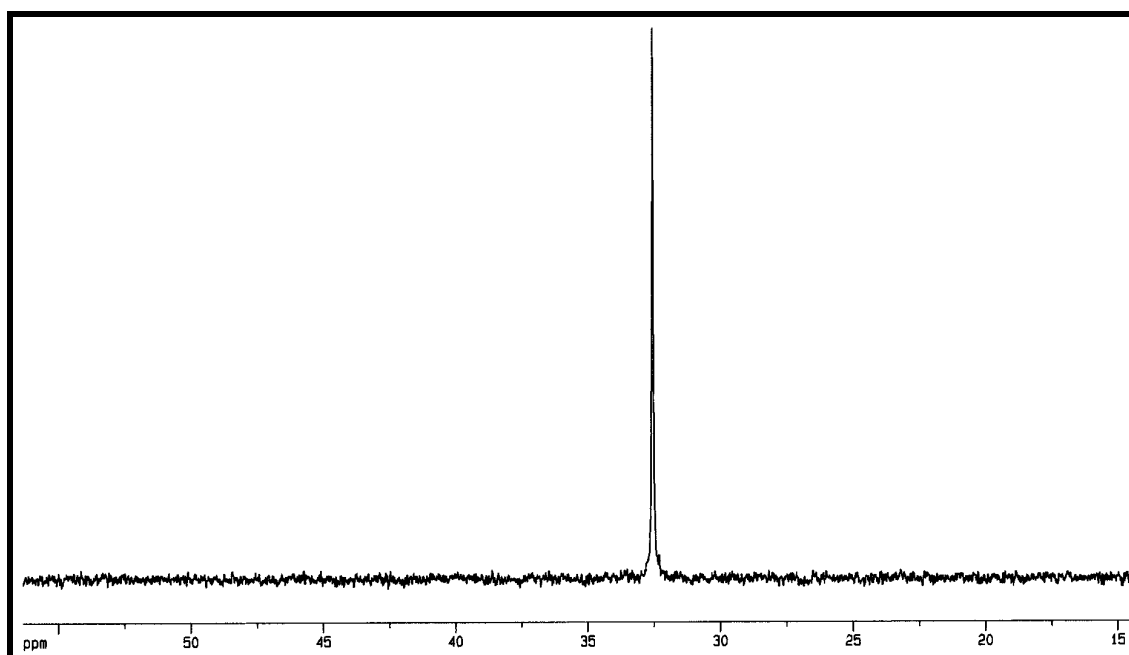
## **[Pd(bipy)(ftal)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(ftal)(PPh<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nújol**

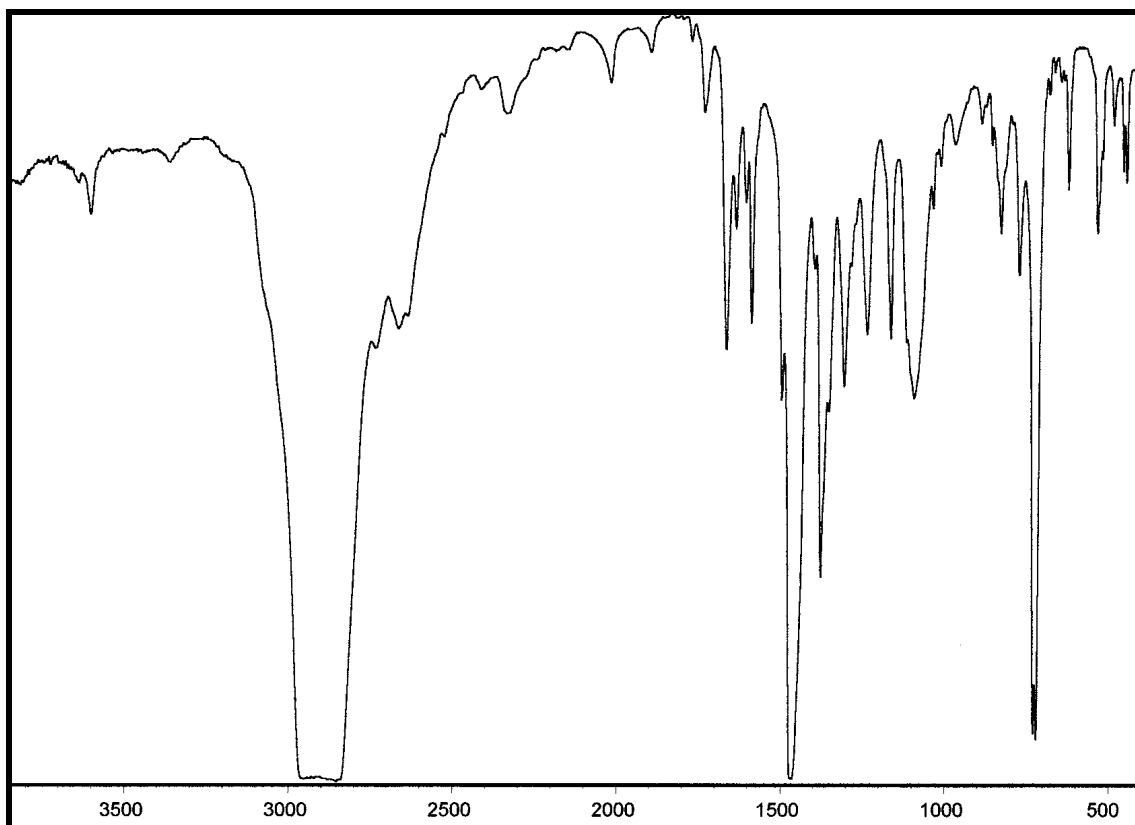


Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$  en  $\text{CDCl}_3$

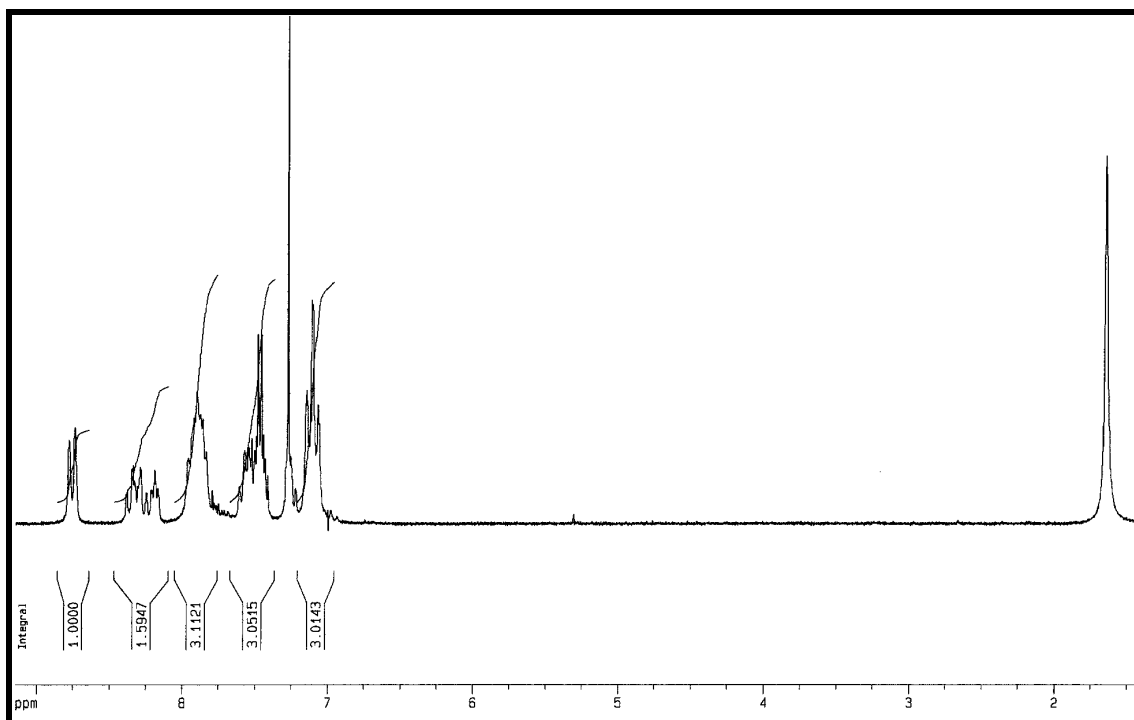


Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{ftal})(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$  en  $\text{CDCl}_3$

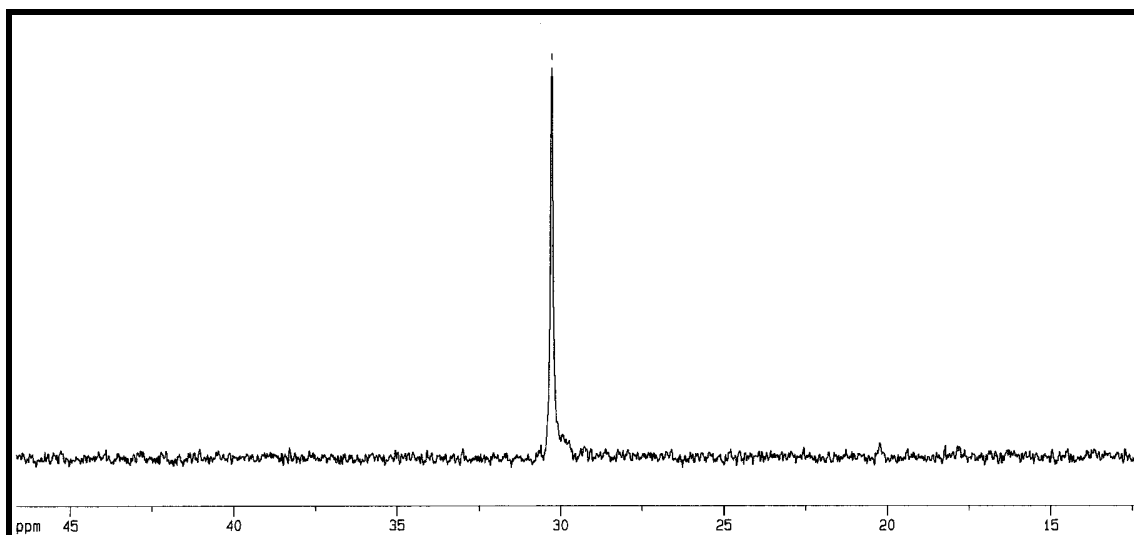
## **[Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nújol**

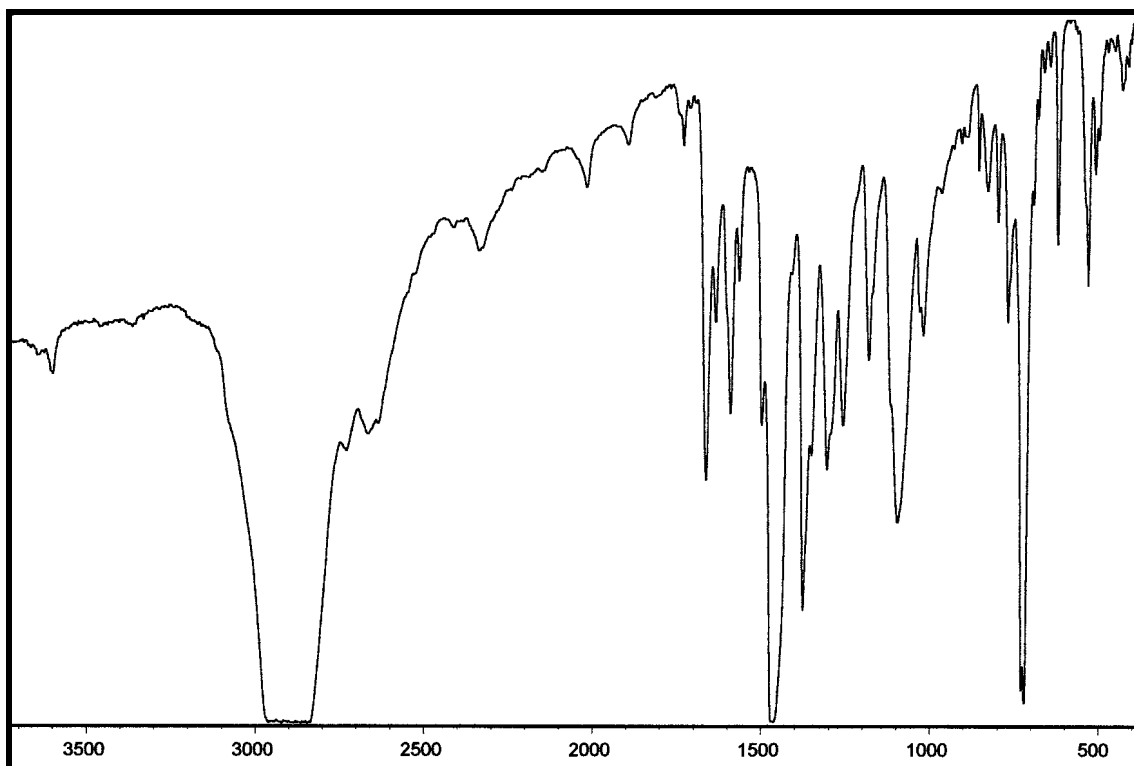


**Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

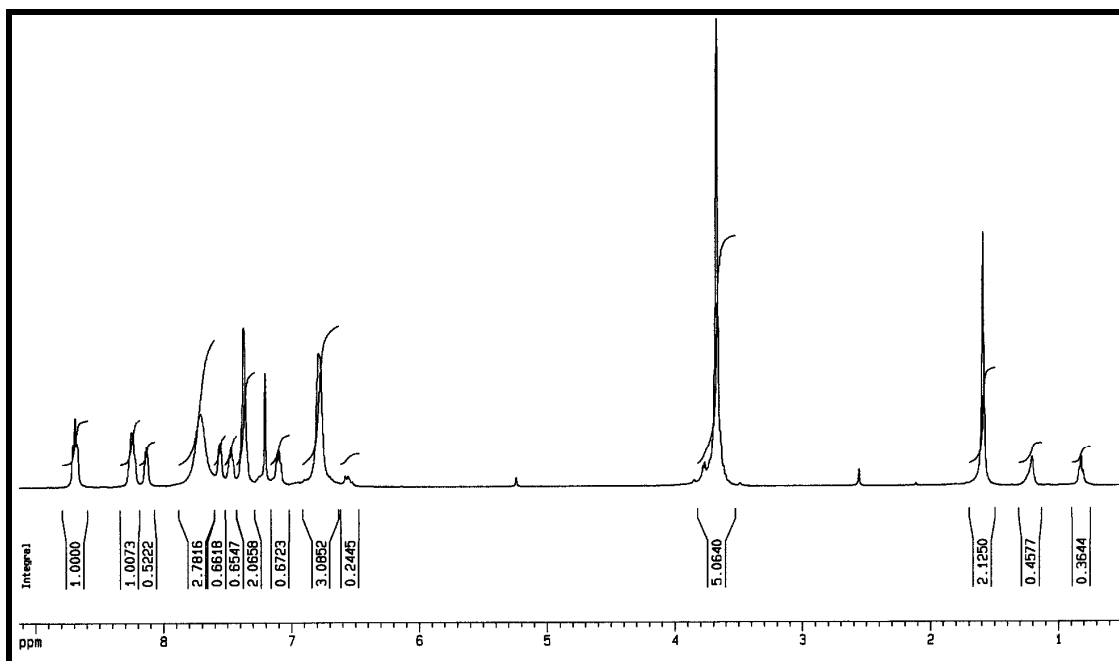


**Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>**

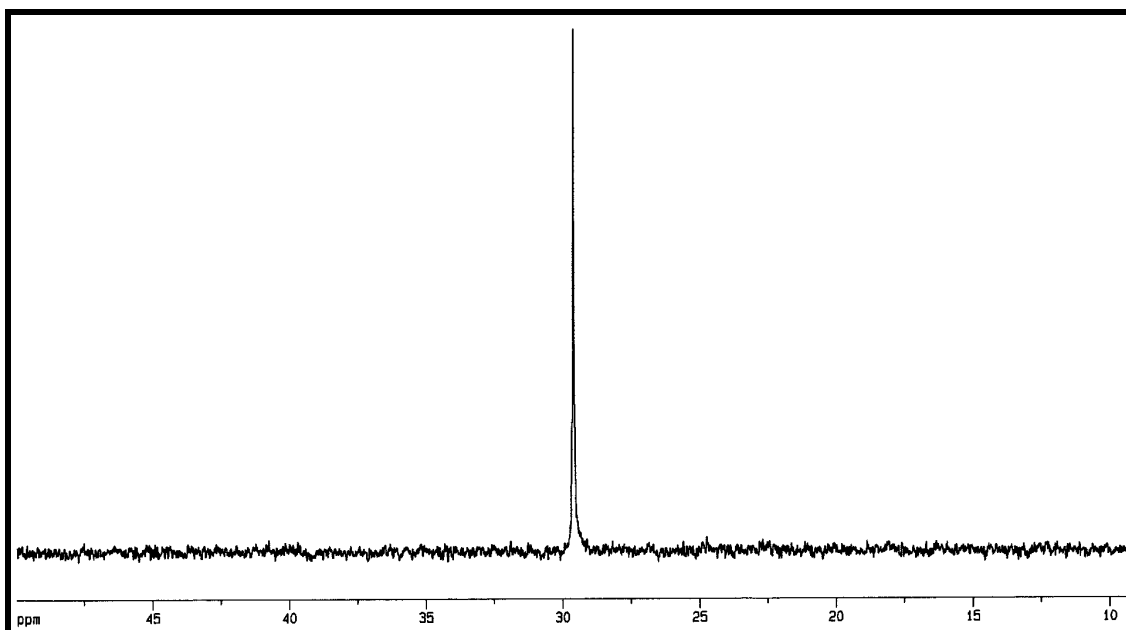
## **[Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]**



**Espectro de IR de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en nújol**



Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>



Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de [Pd(bipy)(ftal)(P(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] en CDCl<sub>3</sub>