

Universidad de Santiago de Compostela

Facultad de Química

Departamento de Química Inorgánica



**Compuestos ciclometalados de paladio y platino con
iminofosforanos: preparación, caracterización y
aplicaciones en catálisis**

Adolfo Fernández Figueiras

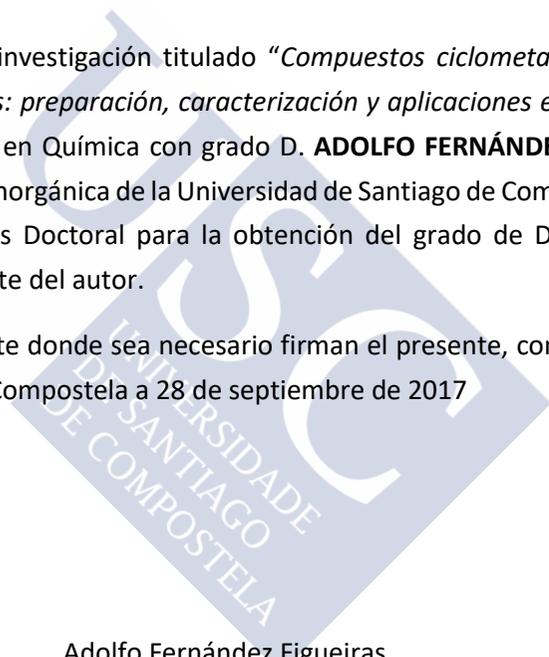


JOSÉ MANUEL VILA ABAD Y MARÍA TERESA PEREIRA LORENZO, CATEDRÁTICOS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

HACEN CONSTAR

Que el trabajo de investigación titulado "*Compuestos ciclometalados de paladio y platino con iminofosforanos: preparación, caracterización y aplicaciones en catálisis*" ha sido realizado por el Licenciado en Química con grado D. **ADOLFO FERNÁNDEZ FIGUEIRAS** en el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela y autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Ciencia y Tecnología Química por parte del autor.

Y para que así conste donde sea necesario firman el presente, conjuntamente con el interesado en Santiago de Compostela a 28 de septiembre de 2017



Adolfo Fernández Figueiras

José Manuel Vila Abad

María Teresa Pereira Lorenzo





Memoria presentada por el Licenciado en Química con grado D. **Adolfo Fernández Figueiras** para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología Química por la Universidad de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela; Septiembre de 2017







ABREVIATURAS

AcO	Acetato
Ar	Arilo
Ar-Pd	Arilo metalado con paladio
Ar-Pt	Arilo metalado con platino
A.E.	Análisis Elemental
Cat.	Catalizador
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
dt	Doblete de tripletes
sp	Septuplete
m	Multiplete
s	Singlete
dppm	Bis(difenilfosfina) metano
dppe	Bis(difenilfosfina) etano
vdpp	Bis(difenilfosfina) etileno
dppp	Bis(difenilfosfina) propano
dppb	Bis(difenilfosfina) butano
dppf	Bis(difenilfosfina) ferroceno
OTf	Triflato
ppm	Partes por millón
TON	Turnover Number
δ	Desplazamiento químico
ν	Número de onda



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
COMPUESTOS CICLOMETALADOS	3
<i>Historia de la química organometálica y origen de los compuestos ciclotmetalados</i>	3
<i>Ligandos</i>	8
<i>Iminofosforanos</i>	10
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS	17
<i>Consideraciones generales</i>	17
<i>Síntesis de compuestos ciclotmetalados de Pd y Pt</i>	19
<i>Reactividad de los compuetos ciclotmetalados</i>	23
<i>Reacciones de intercambio de ligandos</i>	26
APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PD Y PT.....	29
<i>Síntesis y catálisis</i>	29
<i>Aplicaciones en la medicina</i>	30
<i>Otras aplicaciones</i>	31
ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	33
ANTECEDENTES	35
OBJETIVOS	37
<i>Síntesis de ciclotmetalados de Pd y Pt con ligandos con nitrógeno como átomo donador</i>	37
<i>Síntesis de ciclotmetalados de Pd y Pt con ligandos tridentados [C, N, S] y [C, N, O]</i>	38
<i>Estudio de las propiedades catalíticas de los paladaciclos</i>	38
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y REACTIVOS	39
ANÁLISIS ELEMENTAL.....	41
ESPECTROSCOPIA IR.....	42
<i>Banda tensión $\nu(P=N)$</i>	42
<i>Bandas de tensión $\nu(Pd-Cl)$</i>	42
<i>Bandas de tensión $\nu(COO)$ del ligando acetato</i>	43
ESPECTROSCOPIA DE RMN.....	44
<i>RMN de 1H</i>	44
<i>RMN de $^{31}P\{-^1H\}$</i>	46
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	48
<i>Distancias de enlace</i>	49
<i>Interacciones supramoleculares</i>	50
REACTIVOS Y DISOLVENTES	52
<i>Reactivos orgánicos</i>	52
<i>Reactivos inorgánicos</i>	53
<i>Disolventes y ácidos</i>	53

SÍNTESIS DE PALADACICLOS DERIVADOS DE LIGANDOS IMINOFOSFORANO TRIDENTADOS [C,N,S] Y [C,N,O] 55

ANTECEDENTES.....	57
SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS.....	59
<i>Síntesis de las azidas precursoras</i>	60
<i>Datos analíticos</i>	61
<i>Síntesis de ligandos iminofosforano derivados de tioanilinas</i>	62
<i>Caracterización de ligandos mediante espectroscopia de RMN</i>	63
<i>Datos analíticos</i>	65
SÍNTESIS DE LOS PALADACICLOS.....	68
<i>Procedimiento experimental</i>	71
<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados mediante espectroscopia de RMN</i>	71
<i>Datos analíticos</i>	76
<i>Datos cristalográficos</i>	79
SÍNTESIS DE PALADACICLOS CON LIGANDOS FOSFINA.....	89
<i>Características de los ligandos fosfina</i>	89
REACCIÓN DE LOS PALADACICLOS CON LIGANDOS MONOFOSFINA.....	94
<i>Procedimiento experimental</i>	94
<i>Caracterización de los paladacillos con ligandos monofosfina mediante espectroscopia de RMN</i>	96
<i>Datos analíticos</i>	100
REACCIÓN DE LOS PALADACICLOS CON DIFOSFINAS.....	109
<i>Reacción de ciclometalados con dppm y vdpp</i>	111
<i>Caracterización de los paladacillos con ligandos dppm y vdpp mediante espectroscopia de RMN</i>	114
<i>Datos analíticos</i>	118
<i>Datos cristalográficos</i>	124
<i>Reacción de los ciclometalados con dppp, dppb y dppf</i>	128
<i>Caracterización de los paladacillos con ligandos dppp, dppb y dppf mediante espectroscopia de RMN</i>	131
<i>Datos analíticos</i>	134
<i>Datos cristalográficos</i>	143
<i>Reacción de los paladacillos con dppe</i>	147
<i>Procedimiento experimental</i>	148
<i>Datos analíticos</i>	154
<i>Datos cristalográficos</i>	157
SÍNTESIS DE UN PALADACICLO BIMETALADO	162
<i>Síntesis del ligando</i>	162
<i>Síntesis del compuesto ciclometalado</i>	162
<i>Análisis de los compuestos mediante espectroscopia de RMN</i>	164
<i>Datos analíticos</i>	167
<i>Reactividad con fosfinas</i>	168
<i>Datos cristalográficos</i>	170
SÍNTESIS DE PALADACICLOS CON UN LIGANDO TRIDENTADO [C,N,O]	174
<i>Síntesis del ligando</i>	174
<i>Datos analíticos</i>	176
<i>Síntesis del paladacillo</i>	177
<i>Caracterización mediante espectroscopia de RMN</i>	179

<i>Datos analíticos</i>	180
<i>Reactividad frente a fosfinas terminales</i>	180
<i>Análisis de los compuestos mediante espectroscopia de RMN</i>	181
<i>Datos analíticos</i>	182
<i>Reactividad frente a difosfinas</i>	184
<i>Caracterización de los compuestos con difosfinas mediante espectroscopia de RMN</i>	186
<i>Datos analíticos</i>	188
<i>Datos cristalográficos</i>	190
SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO DERIVADOS DE LIGANDOS	
IMINOFOSFORANO TRIDENTADOS [C,N,S].....	199
ANTECEDENTES	201
SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO	204
<i>Procedimiento experimental</i>	205
<i>Datos analíticos</i>	208
<i>Datos cristalográficos</i>	211
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO CON LIGANDOS MONOFOSFINA.....	224
<i>Procedimiento experimental</i>	224
<i>Caracterización de los compuestos ciclotmetalados de platino con ligandos monofosfina mediante espectroscopia de RMN</i>	227
<i>Datos analíticos</i>	230
<i>Datos cristalográficos</i>	239
REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO FRENTE A LIGANDOS DIFOSFINA.	242
<i>Reacción de los compuestos ciclotmetalados de platino con dppm y vdpp</i>	242
<i>Caracterización de los compuestos ciclotmetalados de platino con dppm y vdpp mediante espectroscopia de RMN</i>	245
<i>Datos analíticos</i>	247
<i>Reactividad de los compuestos ciclotmetalados de platino frente a dppp, dppb y dppf</i>	251
<i>Procedimiento experimental</i>	253
<i>Caracterización de los compuestos ciclotmetalados de platino con ligandos dppp, dppb y dppf mediante espectroscopia de RMN</i>	255
<i>Datos analíticos</i>	258
<i>Datos cristalográficos</i>	267
<i>Reactividad de los compuestos ciclotmetalados de platino frente a dppe</i>	271
<i>Procedimiento experimental</i>	272
<i>Caracterización de los compuestos ciclotmetalados con ligandos dppe mediante espectroscopia de RMN</i>	273
<i>Datos analíticos</i>	275
SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO Y PLATINO DERIVADOS DE LIGANDOS	
IMINOFOSFORANO BIDENTADOS [C,N]	277
DESCRIPCIÓN	279
SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS	279
<i>Síntesis de las azidas precursoras</i>	279
<i>Datos analíticos</i>	280
<i>Síntesis de los ligandos iminofosforano</i>	282
<i>Caracterización de los ligandos mediante espectroscopia de RMN</i>	282
<i>Datos analíticos</i>	284

SÍNTESIS DE LOS PALADACICLOS	287
<i>Procedimiento experimental</i>	287
<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados mediante espectroscopia de RMN</i>	289
<i>Datos analíticos</i>	291
<i>Datos cristalográficos</i>	295
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO	301
<i>Procedimiento experimental</i>	301
<i>Caracterización de los compuestos mediante espectroscopia de RMN</i>	301
<i>Datos analíticos</i>	303
REACCIÓN CON FOSFINAS Y DIFOSFINAS	305
ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	307
ANTECEDENTES HISTÓRICOS	309
CICLO CATALÍTICO DE LA REACCIÓN DE SUZUKI	310
<i>Etapa previa: Formación de la especie activa</i>	310
<i>Etapa 1: Adición oxidante</i>	311
<i>Etapa 2: Transmetalación</i>	311
<i>Etapa 3: Eliminación reductora</i>	312
<i>Sustratos empleados en la catálisis de Suzuki</i>	313
<i>Catalizadores empleados en la catálisis de Suzuki</i>	315
APLICACIONES DE LA CATÁLISIS DE SUZUKI.....	319
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	320
<i>Sustratos empleados y condiciones de reacción</i>	320
<i>Material utilizado</i>	321
<i>Procedimiento empleado</i>	322
<i>Actividad catalítica de los paladaciclos derivados de tioanilinas</i>	324
<i>Actividad catalítica de los compuestos derivados de triarilfosfinas</i>	325
<i>Actividad catalítica de los compuestos derivados de dppm</i>	330
<i>Actividad catalítica de los compuestos derivados de vdpp</i>	333
<i>Actividad catalítica de los compuestos derivados de dppp y dppb</i>	334
<i>Actividad catalítica de los compuestos con ligandos dppf</i>	338
CONCLUSIONES.....	341
ESQUEMAS	345
ESQUEMA DE REACCIONES DEL CAPÍTULO 4	347
ESQUEMA DE REACCIONES DEL CAPÍTULO 5	350
ESQUEMA DE REACCIONES DEL CAPÍTULO 6	352

The image features a large, light blue watermark of the USC logo, which is a diamond shape containing the letters 'USC' and the text 'UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA'. The logo is oriented diagonally from the top-left to the bottom-right. Two horizontal lines are positioned above and below the word 'INTRODUCCIÓN', which is centered between them.

INTRODUCCIÓN



COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Historia de la química organometálica y origen de los compuestos ciclometalados

Los primeros compuestos organometálicos de los que se tienen constancia fueron sintetizados por Louis-Claude Cadet en 1757¹, cuando hizo reaccionar una sal de cobalto que contenía arsénico con acetato de potasio. La mezcla resultante fue una sustancia tóxica conocida como “líquido fumante de Cadet”, que contenía una mezcla de cacodilo y de óxido de cacodilo (**Figura 1**).

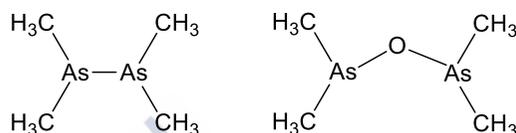


Figura 1. Estructura del cacodilo (izquierda) y del óxido de cacodilo (derecha)

En la década de 1820, Zeise aportó diversos estudios en los que describía la síntesis del primer compuesto organometálico con un metal de transición, conocido como sal de Zeise² (**Figura 2**).

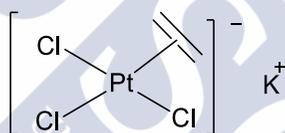


Figura 2. Estructura de la sal de Zeise

Durante las siguientes décadas, se sintetizaron los primeros complejos metal-alquilo (Frankland 1849³), Friedel y Crafts⁴ prepararon organoclorosilanos por la reacción de SiCl_4 con alquilos de cinc (1863) y se sintetizaron los primeros carbonilos metálicos (Schützenberger en 1868 y Mond en 1890⁵), pero fue a principios del siglo XX, cuando el químico francés Grignard sintetizó los primeros magnesianos⁶, cuando se empezó a ver el enorme potencial de la química organometálica (**Figura 3**).



Figura 3. Reactividad de los compuestos magnesianos

No obstante, el compuesto que se puede considerar como el gran impulsor de la química organometálica del siglo XX es el ferroceno. Este compuesto fue publicado en la

¹ D. Seyferth; *Organometallics*, **2001**, 20, 1488

² W. C. Zeise; *Ann. Phys. Chem.*, **1831**, 4, 497

³ E. Q. Frankland; *J. Chem. Soc.*, **1850**, 2, 263

⁴ C. Friedel, J.M. Crafts; *Compt. Rendus.*, **1863**, 56, 590

⁵ L. Mond, C. Langer, F. Quincke; *J. Chem. Soc., Trans.*, **1890**, 57, 749

⁶ V. Grignard; *Compt. Rend.*, **1900**, 130, 1322

revista *Nature* por Keally y Pauson en 1951⁷, quienes describieron acertadamente su estructura tipo *sandwich* y su reactividad, similar a la de otros compuestos aromáticos, el enlace de este compuesto fue descrito por Fischer⁸ Wilkinson y Woodward^{9 10} en 1952. Este hito abrió la puerta a la síntesis y estudio de nuevos compuestos con enlaces π de distintas hapticidades, lo cual no sólo se tradujo en la síntesis de nuevos compuestos, sino también en el estudio de nuevos procesos de catálisis de elevada importancia, como la polimerización de olefinas de Ziegler-Natta con catalizadores basados en titanio en 1955.

En los siguientes años se sintetizaron nuevos tipos de compuestos organometálicos, en 1963 Kleiman y Dubeck¹¹ hicieron reaccionar dicitlopentadienil níquel con azobenceno, obteniendo un compuesto, en el que el átomo metálico estaba quelatado por un carbono sp^2 mediante un enlace σ y un nitrógeno por un enlace covalente coordinando (**Figura 4**), no obstante, en su publicación plantearon erróneamente una estructura en la que el níquel estaba enlazado al sistema π del doble enlace del azobenceno.

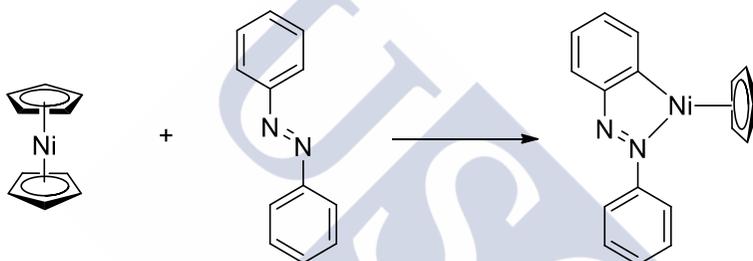


Figura 4. Primer compuesto ciclometalado

Posteriormente Cope y Siekman¹² sintetizaron compuestos similares de paladio y platino, mientras que Heck¹³ sintetizó compuestos similares de manganeso y cobalto (**Figura 5**).



Figura 5. Compuestos ciclometalados derivados del azobenceno

⁷ T.J. Kealy, P.L. Pauson; *Nature (London)*, **1951**, 68, 1039

⁸ E.O. Fischer, W. Pfab; *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7b, 377

⁹ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125

¹⁰ R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3458

¹¹ J. P. Kleiman, M. Dubeck; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544

¹² A. C. Cope, R. W. Siekman; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272

¹³ R. F. Heck; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 45, 313

Estos compuestos sirvieron de base para la investigación con otros ligandos en años posteriores. (**Figura 6**)^{14 15 16 17}

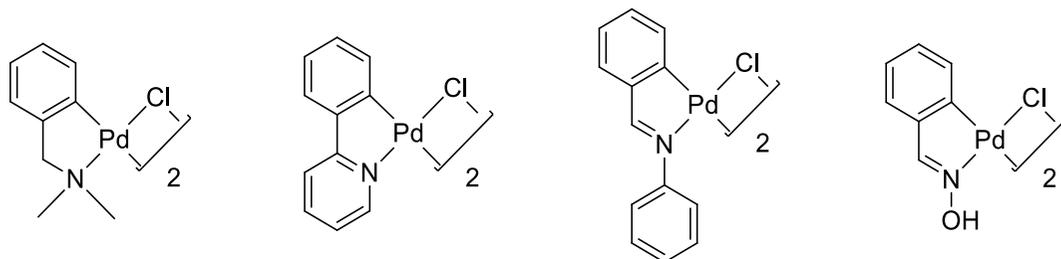


Figura 6. Compuestos ciclometalados con distintos ligandos

Estos compuestos empezaron a llamarse *ciclometalados* a raíz de una publicación de Trofimenko en el que usa el término *ciclopaladación*¹⁸ para referirse a la reacción de metalación de ligandos orgánicos con paladio, en los que el átomo metálico está quelatado por un carbono y un heteroátomo. Esto los diferencia de los quelatos orgánicos, los metalaciclos y otros compuestos metalados (**Figura 7**).



Figura 7. Diferencia entre compuestos ciclometalados y otros compuestos

Se suelen utilizar diversos sinónimos para nombrar a estos compuestos, como metalaciclos, o en el caso concreto de compuestos de paladio, paladadiclos.

Los primeros compuestos ciclometalados se obtuvieron por reacción directa entre una sal metálica y un ligando apropiado para la ciclometalación. Para la reacción de ciclometalación del azobenceno, Parshall, propuso un mecanismo que implica, en primer lugar, la coordinación del ligando al átomo metálico y, posteriormente, del enlace carbono-metal con la eliminación de un protón¹⁹ (**Figura 8**). Este no es el único mecanismo de ciclometalación directa posible, así, cuando una disolución de $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ se calienta, el iridio sufre una reacción de ciclometalación intramolecular mediante un mecanismo de adición oxidante²⁰ (**Figura 9**).

¹⁴ R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 1787

¹⁵ A. Kasahara; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, *41*, 1272

¹⁶ S. P. Molnar, M. Orchin; *J. Organometal. Chem.*, **1969**, *16*, 196

¹⁷ H. Onoue, K. Minami, K. Nakagawa; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1970**, *43*, 3480

¹⁸ S. Trofimenko; *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1215

¹⁹ G. W. Parshall; *Accounts Chem. Res.*, **1970**, *3*, 139

²⁰ M. A. Bennett, D. L. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 6983

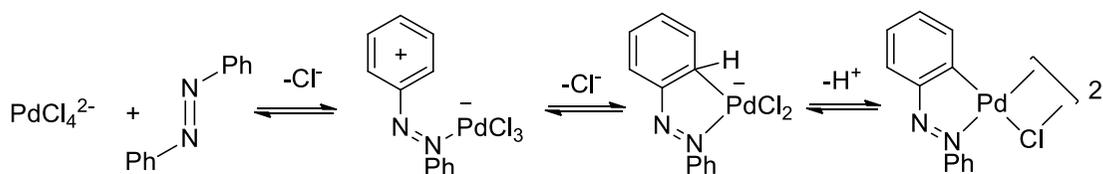


Figura 8. Mecanismo de la reacción de ciclometalación propuesto por Parshall

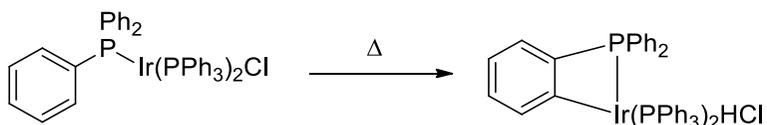


Figura 9. Reacción de ciclometalación intramolecular mediante adición oxidante

Otros mecanismos para la reacción de ciclometalación son la transmetalación^{21, 22} (**Figura 10**) y el intercambio de ligandos²³

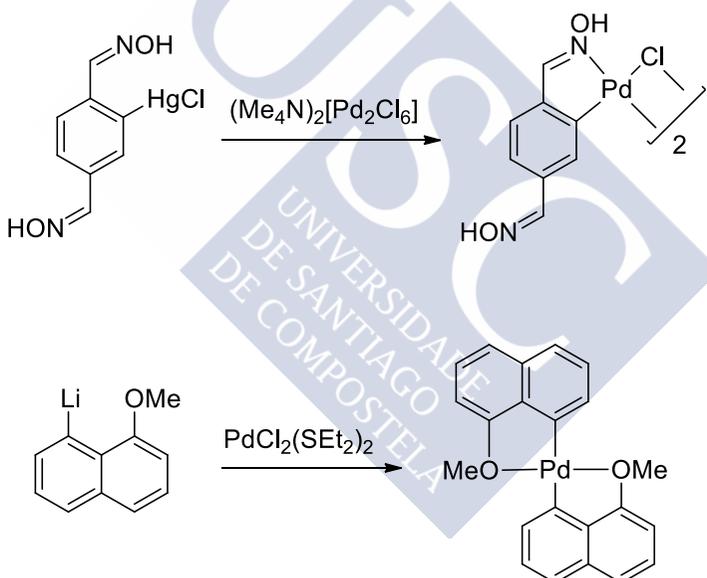


Figura 10. Transmetalación de organomercurícos y organolíticos

Aunque los primeros metales usados para sintetizar compuestos ciclometalados fueron los del grupo 10, pronto se empezó a experimentar con otros metales y en diversos

²¹ J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F. S. Hernández, M. C. Ramírez de Arellano; *Organometallics*, **1997**, *16*, 5269

²² J. Dehand, A. Mauro, H. Ossor, M. Pfeffer, R. H. d. A. Santos, J. R. Lechat; *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, 537

²³ R. M^a. Ceder, M. Gómez, J. Sales; *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *361*, 391

estados de oxidación. Los más comunes son de los grupos 7, 8, 9 y 10, como Mn^{24} , Re^{25} , Fe^{26} , Ru^{27} , Os^{28} , Co^{29} , Rh e Ir^{30} (**Figura 11**).

También se conocen otros metales del bloque d que pueden ser usados, aunque son menos comunes, como Ag^{31} , Au^{32} , Sc , Y^{33} , Ti , Zr^{34} , Hf^{35} , V^{36} , Nb^{37} , Ta^{38} , Cr^{39} , Mo^{40} , W^{41} .

Incluso existen ejemplos de metales no transicionales que forman estos compuestos ciclometalados como Zn^{42} , Hg^{43} , Sn^{44} , lantánidos y actínidos: Sm , Lu , La , Ce , Dy , U y Th^{45} .

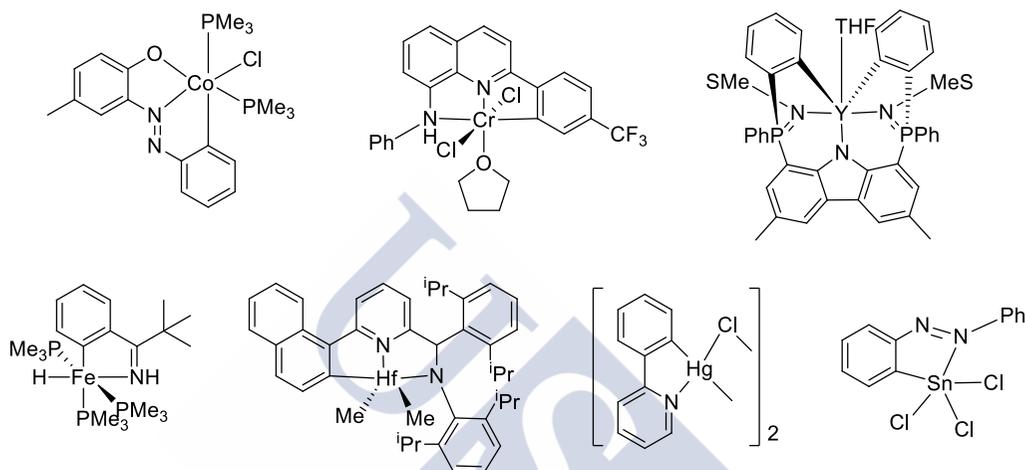


Figura 11. Compuestos ciclometalados de distintos metales

- ²⁴ M. I Bruce, M. J. Liddell, G. N. Pain; *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 171
- ²⁵ F. W. M. Vanhelmont; G. F. Strouse, H. U. Güdel, A. C. Stückl, H. W. Schmalke; *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, 101, 2946
- ²⁶ H-F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, U. Floerke; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 975
- ²⁷ J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 817
- ²⁸ J. A. Cabeza, I. del Rio, V. Riera, M. Suárez; *Organometallics*, **2004**, 23, 1107
- ²⁹ A. Wang, H. Sun, X. Li; *Organometallics*, **2008**, 27, 5434
- ³⁰ D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S. T. Hilton, D. R. Russell; *Dalton Trans.*, **2003**, 21, 4132
- ³¹ H. Furuta, T. Ogawa, Y. Uwatoko, K. Araki; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2676
- ³² Keith Man-Chung Wong, Ling-Ling Hung, Wai Han Lam, Nianyong Zhu, and Vivian Wing-Wah Yam; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 435
- ³³ K. R. D. Johnson, P. G. Hayes; *Inor. Chim. Acta*, **2014**, 422, 209
- ³⁴ M. Sietzen, P. Federmann, C. Sonnenschein, H. Wadepohl, J. Ballmann; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 3013
- ³⁵ K. A. Frazier, R. D. Froese, Y. He, J. Klosin, C. N. Theriault, P. C. Vosejпка, Z. Zhou, K. A. Abboud; *Organometallics*, **2011**, 30, 3318
- ³⁶ T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi, K. Tatsumi; *Inor. Chem.*, **2005**, 44, 175
- ³⁷ M. Sietzen, H. Wadepohl, J. Ballmann; *Inor. Chem.*, **2015**, 54, 4094
- ³⁸ L. R. Chamberlain, A. P. Rothwell, I. P. Rothwell; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1847
- ³⁹ M. Ronellenfisch, H. Wadepohl, M. Enders; *Organometallics*, **2014**, 33, 5758
- ⁴⁰ Y.-C. Tsai, M. J. A. Johnson, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, W. T. Klooster, T. F. Koetzle; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10426
- ⁴¹ F. Lefebvre, M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch, J.-M. Basset; *Polyhedron*, **1995**, 14, 3209
- ⁴² W. Sattler, G. Parkin; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9708
- ⁴³ E. C. Constable, A. M. W. Thompson, L. Cargill, A. Troy, D. G. F. Reese, D. A. Tocher; *Inor. Chim. Acta*, **1991**, 182, 93
- ⁴⁴ J. Vicente, M. T. Chicote, R. M. Carreno, M. C. Ramírez-De-Arellano; *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 368, 263
- ⁴⁵ K. R. D. Johnson, P. G. Hayes; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1947

Ligandos

El primer ligando utilizado en la síntesis de compuestos ciclometalados fue el azobenceno, pero pronto empezó a experimentarse con otros ligandos, como iminas, aminas terciarias y oximas como ya se expuso anteriormente. También se experimentó con ligandos cuyo átomo donador fuese distinto del nitrógeno, como el fósforo⁴⁶.

Uno de los ligandos más populares para este tipo de reacciones son las bases de Schiff, un tipo específico de iminas en las que el nitrógeno no está enlazado a ningún átomo de hidrógeno. Su síntesis suele ser sencilla: una reacción de condensación entre un aldehído o cetona y una amina alifática o aromática. Esta síntesis está favorecida en medios ligeramente ácidos.

Debido a que existen multitud de aminas y compuestos carbonílicos comerciales, existen un enorme número de posibilidades a la hora de sintetizar bases de Schiff con distintos sustituyentes o con múltiples átomos donadores⁴⁷ (**Figura 12**).

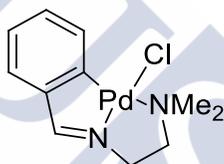


Figura 12. Compuesto ciclometalado con un ligando tridentado

Otros ligandos que se suelen usar son los que tienen una estructura en pinza, en el que dos átomos donadores están unidos a un anillo aromático en el cual se produce la metalación. Los átomos donadores suelen ser nitrógeno⁴⁸ o fósforo⁴⁹ (**Figura 13**).

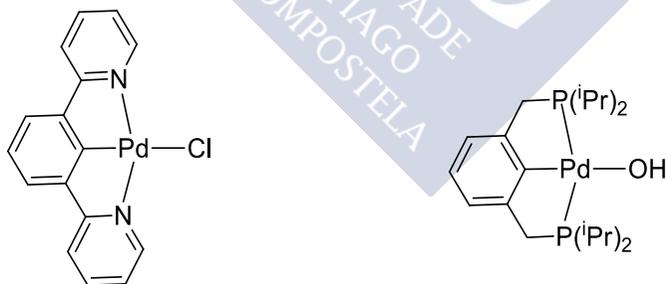


Figura 13. Compuestos ciclometalados con ligandos pinza

⁴⁶ A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade; *J. Chem. Soc.*, **1971**, 3833

⁴⁷ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. L. Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira; *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 171

⁴⁸ B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni; *Organometallics*, **2005**, 24, 53

⁴⁹ J. Campora, P. Palma, D. Del Rio, E. Alvarez; *Organometallics*, **2004**, 23, 1652

Por otro lado, están las tiosemicarbazonas, que son muy versátiles debido a sus múltiples átomos donadores y a la gran variedad de posibilidades a la hora de sintetizarlas (**Figura 14**).

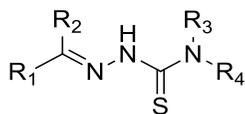


Figura 14. Estructura general de un ligando tiosemicarbazona

Generalmente, en los paladacilos, la metalación se produce sobre un carbono aromático, aunque existen compuestos en los que el paladio se enlaza a un carbono sp^{350} o a un carbono sp^2 no aromático⁵¹. Por otra parte, cabe destacar que, debido a la naturaleza aromática del ferroceno, este también se puede ciclometalar para dar compuestos con, al menos, dos núcleos metálicos⁵² (**Figura 15**).

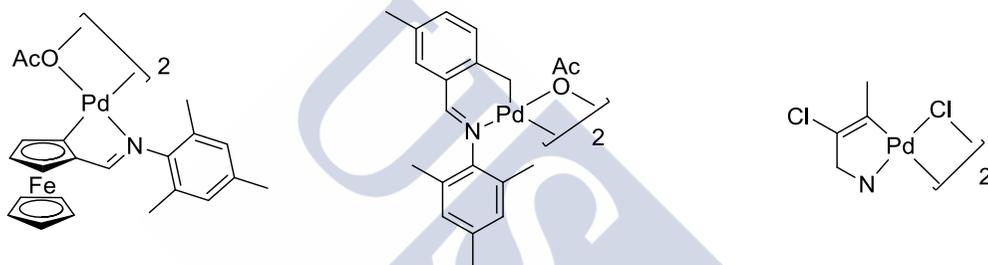


Figura 15. Carbonos metalados de distinta naturaleza

Además del ligando en el que se produce la metalación, puede haber más ligandos en la esfera de coordinación del metal. Suelen ser halogenuros, o acetato, provenientes de la sal que se utilizó para llevar a cabo la reacción de ciclometalación, estos ligandos pueden intercambiarse por otros de distinta naturaleza, con carga neutra o aniónicos. Los más utilizados suelen ser ligandos nitrogenados⁵³ o fosfinas⁵⁴ (**Figura 16**), estos últimos pueden actuar como ligandos mono o multidentados o como ligandos puente entre metales.

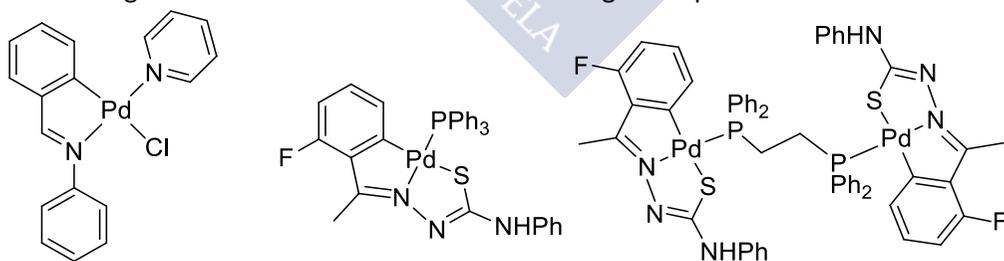


Figura 16. Paladacilos con ligandos piridina y fosfinas

⁵⁰ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Organometallics*, **2010**, 29, 3303

⁵¹ M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger, J. Dupont; *Polyhedron*, **2003**, 22, 1665

⁵² J. Blanco, E. Gayoso, J. M. Vila, M. Gayoso; *Z. Naturforsch.*, **1993**, 48b, 906

⁵³ H. Onoue, I. Moritani; *J. Organometal. Chem.*, **1972**, 43, 431

⁵⁴ L. A. Adrio, A. Amoedo, J. M. Antelo, J. J. Fernández, J. Martínez, J. M. Ortiueira, M. T. Pereira, J. M. Vila; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2204

Iminofosforanos

Los iminofosforanos (también conocidos como fosfacenos o fosfinoiminas) son compuestos que se caracterizan por tener un enlace doble P=N y se pueden considerar como análogos nitrogenados de los iluros de fósforo. Fueron sintetizados por primera vez por Staudinger en 1919⁵⁵ con la síntesis que lleva su mismo nombre y que consiste en la reacción de una fosfina con una azida para formar un iminofosforano con la consecuente liberación de nitrógeno (**Figura 17**).

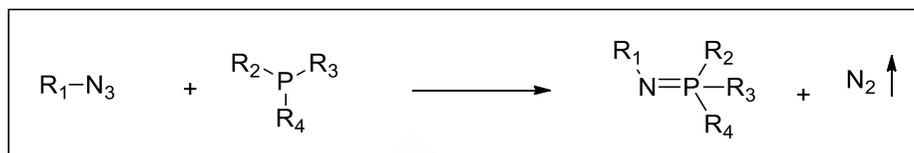


Figura 17: Reacción de Staudinger

Otra forma de síntesis habitual para estos compuestos es mediante la reacción de Kirsanov, que consiste en la reacción de una amina con una halofosfina (**Figura 18**).

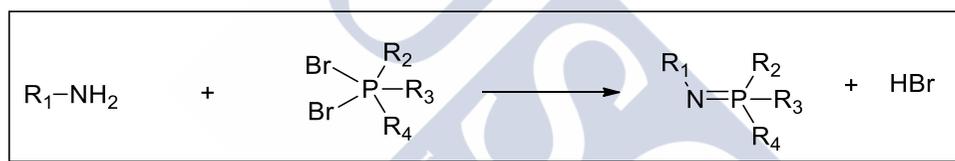


Figura 18. Reacción de Kirsanov

El enlace P=N está altamente polarizado, de forma que el fósforo tiene una carga parcial positiva y el nitrógeno negativa (**Figura 19**). El nitrógeno puede actuar como átomo coordinante y se comporta como un buen donador σ y mal aceptor π , por lo que los enlaces N-metal formados suelen ser débiles y otros ligandos pueden desplazar a los iminofosforanos en compuestos de coordinación⁵⁶.



Figura 19. Estructura resonante de un iminofosforano

Sus aplicaciones han sido ampliamente estudiadas: pueden actuar como superbases⁵⁷, se utilizan en síntesis de polímeros con un esqueleto P=N⁵⁸ y pueden ser utilizados como intermedios en síntesis orgánica; destaca en este aspecto la reacción de Aza-Wittig⁵⁹, que es de gran utilidad para formar enlaces C=N con gran rendimiento y es especialmente útil a la hora de sintetizar heterociclos nitrogenados (**Figura 20**).

⁵⁵ H. Staudinger, J. Meyer; *Helv. Chim. Acta*, **1919**, 2, 635

⁵⁶ M. Fukui, K. Itoh, Y. Ishii; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, 48, 2044

⁵⁷ A. M. Goldys, M. G. Núñez, D. J. Dixon; *Org. Lett.*, **2014**, 16, 6294

⁵⁸ C. H. Honeyman, I. Manners; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7035

⁵⁹ P. H. Lambefi, M. Vaultier, R. Carrie; *Chem. Commun.*, **1982**, 1224

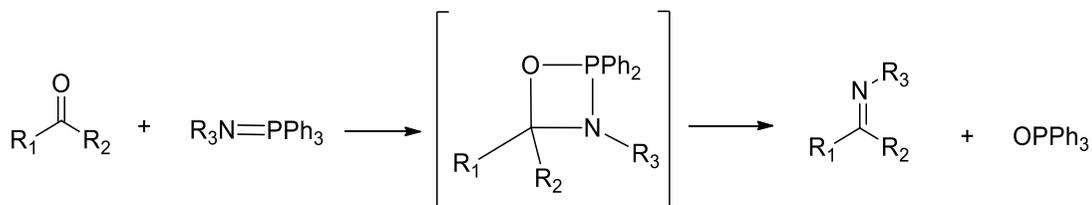


Figura 20: Reacción de Aza-Wittig

Esta misma reacción es útil para la elaboración de compuestos en fase sólida⁶⁰ (**Figura 21**).

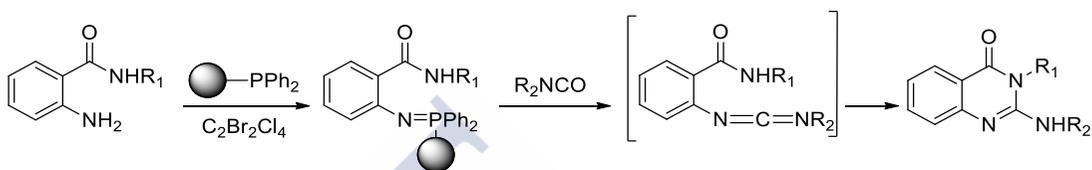


Figura 21. Síntesis en fase sólida de un heterociclo utilizando la reacción de Aza-Wittig

En química inorgánica los iminofosforanos están presentes en varios campos de investigación. Un ejemplo son los polímeros con esqueleto P=N; debido a la versatilidad de los grupos funcionales que pueden estar enlazados al fósforo se han sintetizado polímeros capaces de interactuar con metales de formas muy diversas.

Pueden sintetizarse polímeros con la capacidad de soportar nanopartículas metálicas con aplicaciones en catálisis⁶¹. También existen numerosos ejemplos de polímeros que interactúan con iones metálicos de distinta naturaleza y de distintas formas. Se han sintetizado iminofosforanos poliméricos en los que el fósforo está enlazado a éteres corona de distinto tamaño, capaces de coordinar iones metálicos en el interior de su cavidad, esto concede al polímero capacidades conductoras, por lo que pueden actuar como electrolitos sólidos⁶².

En otros estudios, el fósforo está enlazado a grupos funcionales aniónicos, con esto se pueden formar polímeros que se degradan lentamente en condiciones biológicas cuando se produce un intercambio de los cationes con el medio en el que están expuestos⁶³, teniendo así un uso como potenciales agentes liberadores de fármacos (**Figura 22**).

⁶⁰ W. Zhang, J. P. Mayer, S. E. Hall, J. A. Weigel; *J. Comb. Chem.*, **2001**, 3, 255

⁶¹ A. Spitaleri, P. Pertici, N. Scalera, G. Vitulli, M. Hoang, T. W. Turney, M. Gleria; *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 352, 61

⁶² H. R. Allcock, D. L. Olmeijer, J. M. O'Connor; *Macromolecules*, **1998**, 31, 753

⁶³ A. K. Andrianov, L. G. Payne, K. B. Visscher, H. R. Allcock, R. Langer; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 53, 1573

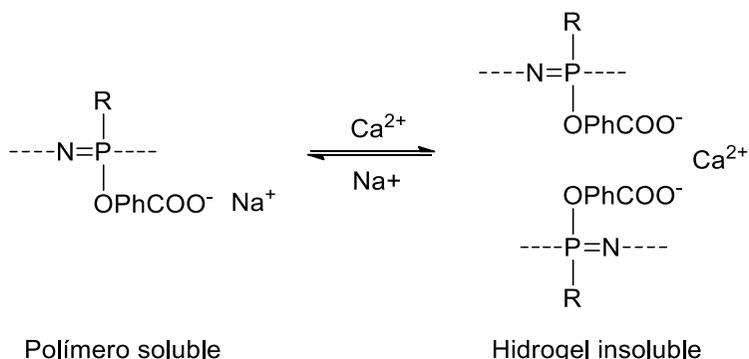


Figura 22. Solubilidad de un polímero mediante intercambio de cationes

Los polímeros basados en iminofosforanos también pueden tener grupos funcionales capaces de coordinar distintos metales de transición, tales como Cr⁶⁴, W⁶⁵ o Ru⁶⁶, la presencia de metales altera de muy diversas formas las propiedades del polímero, tales como la T_g o ser capaces de inducir propiedades magnéticas en el caso de los derivados de Fe⁶⁷, o de inducirle propiedades luminiscentes⁶⁸.

Debido a su amplia versatilidad, también son utilizados como ligandos de compuestos de coordinación, en los iminofosforanos más sencillos el nitrógeno suele ser el átomo coordinante⁶⁹, no obstante, debido a la gran variedad de residuos orgánicos que se pueden enlazar tanto al átomo de fósforo como al de nitrógeno, puede haber distintos grupos funcionales capaces de coordinar al metal, tales como aminas o fosfinas⁷⁰, incluso existen ejemplos en los que el fósforo, en estado de oxidación V, es el que se enlaza al ión metálico⁷¹ (**Figura 23**).

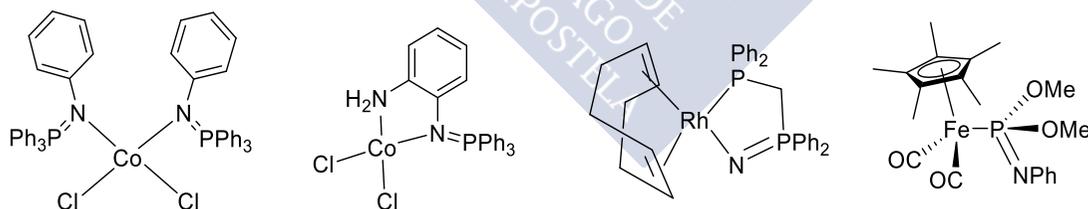


Figura 23. Compuestos de coordinación derivados de iminofosforanos

⁶⁴ C. Diaz; P. Castillo; *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2001**, *11*, 183

⁶⁵ G. A. Carriedo, F. J. G. Alonso, J. L. G. Alvarez, C. D. Valenzuela, N. Y. Saez; *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2587

⁶⁶ G. A. Carriedo, F. J. G. Alonso, A. Presa; *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2004**, *14*, 29

⁶⁷ H. R. Allcock, E. N. Silverberg, C. J. Nelson, W. D. Coggio; *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1307

⁶⁸ E. W. Ainscough, H. R. Allcock, A. M. Brodie, K. C. Gordon, M. D. Hindenlang, R. Horvath, C. A. Otter; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3691

⁶⁹ E. M. Briggs, G. W. Brown, J. Jiricny; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, *41*, 667

⁷⁰ J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, V. Cadierno; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *751*, 792

⁷¹ K. Kubo, H. Nakazawa, H. Inagaki, K. Miyoshi; *Organometallics*, **2002**, *21*, 1942

También son capaces de formar compuestos de coordinación con una gran variedad de metales y en distintos estados de oxidación, aquí se exponen algunos ejemplos (**Figura 24**):

Ag (I)⁷², Li (I)⁷³, Rh (I), Ir (I)⁷⁴

Ni (II), Pd (II)⁷⁵, Zn (II), Fe (II)⁷⁶

Au⁷⁷ (III), lantánidos en estado de oxidación (III)⁷⁸

Ru (IV)⁷⁹, Ti (IV), Zr(IV), Hf(IV)⁸⁰

Nb (V), Ta (V)⁸¹

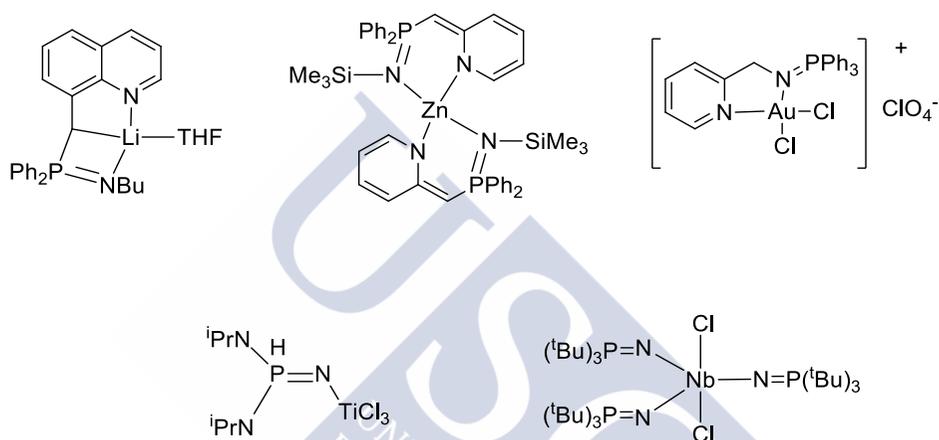


Figura 24. Compuestos de coordinación derivados de iminofosforanos con distintos metales

Los compuestos de coordinación, al ser tan variados, pueden tener distintas aplicaciones; un ejemplo muy común es la catálisis, dependiendo de la naturaleza del metal, los complejos pueden actuar como catalizadores de reacciones químicas de gran interés industrial. Se han estudiado las propiedades como catalizadores de iminofosforanos de paladio y níquel en la reacción de Suzuki-Miyaura⁸² o la de Sonogashira⁸³. Otro ejemplo es su uso en la síntesis de catalizadores de plata, basados en polímeros con esqueleto P=N que

⁷² J. García-Alvarez, J. Diez, C. Vidal, C. Vicent; *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 6533

⁷³ K.-S. Feichtner, V. H. Gessner; *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 14399

⁷⁴ P. Imhoff, S. C. A. Nefkens, C. J. Elsevier; *Organometallics*, **1991**, *10*, 1421

⁷⁵ T.-P.-A. Cao, S. Labouille, A. Auffrant, Y. Jean, X. F. Le Goff, P. Le Floch; *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10029

⁷⁶ A. Murso, D. Stalke; *Eu. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *21*, 4272

⁷⁷ D. Aguilar, M. Contel, R. Navarro, T. Soler, S. P. Urriolabeitia; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 486

⁷⁸ W. Rong, D. Liu, H. Zuo, Y. Pan, Z. Jian, S. Li, D. Cui; *Organometallics*, **2013**, *32*, 1166

⁷⁹ V. Cadierno, P. Crochet, J. Diez, J. García-Alvarez, S. E. García-Garrido, S. García-Granda, J. Gimeno, M. A. Rodríguez; *Dalton Trans.*, **2003**, *16*, 3240

⁸⁰ M. Raab, A. Sundermann, G. Schick, A. Loew, M. Nieger, W. W. Schoeller, E. Niecke; *Organometallics*, **2001**, *20*, 1770

⁸¹ K. Weber, K. Korn, M. Schulz, K. Korth, J. Sundermeyer; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1315

⁸² A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch; *Organometallics*, **2008**, *27*, 4380

⁸³ M. Alajarin, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, R. Raja, D. Bautistab, R.-A. Orenes; *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12259

pueden reordenar alcoholes propargílicos mediante la catálisis de Meyer-Schuster en medio acuoso⁸⁴.

También tienen aplicaciones en el campo de la medicina, en este aspecto tienen especial importancia los compuestos solubles en agua, como el siguiente compuesto de rutenio con propiedades anticancerígenas⁸⁵ (**Figura 25**).

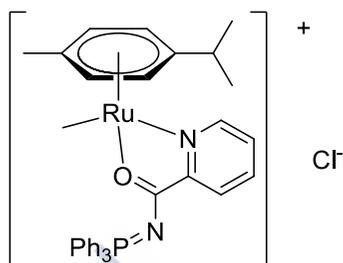


Figura 25. Compuesto coordinado soluble en agua

Al igual que otros muchos compuestos orgánicos, los iminofosforanos pueden ser ciclometalados. Los primeros iminofosforanos ciclometalados datan de 1977⁸⁶, casi 15 años después de que se publicara la primera reacción de ciclometalación. Se sintetizaron una serie de paladacilos mediante la síntesis directa de una sal de paladio con el ligando orgánico, obteniéndose los nuevos compuestos con rendimientos que oscilaban desde el 50 % hasta más del 90 % (**Figura 26**).

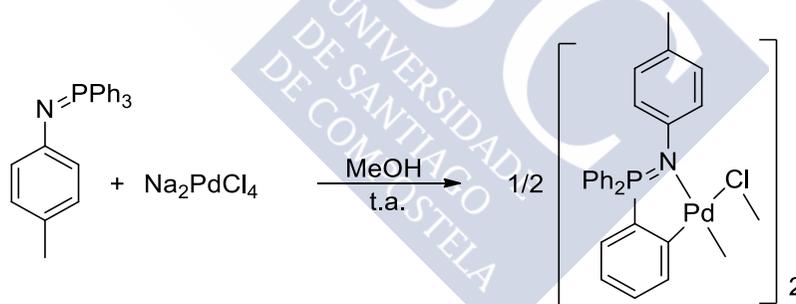


Figura 26. Ciclometalación de iminofosforanos

Según forme o no el átomo de fósforo parte del anillo quelato se denominan *endo* y *exo* respectivamente. Aunque los más comunes son los compuestos *endo*⁸⁷, existen ejemplos de compuestos *exo*⁸⁸ (**Figura 27**).

⁸⁴ J. García-Álvarez, J. Díez, C. Vidal, C. Vicent; *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6533

⁸⁵ M. Frik, A. Martínez, B. T. Elie, O. Gonzalo, D. Ramírez de Mingo, M. Sanaú, R. Sánchez-Delgado, T. Sadhukha, S. Prabha, J. W. Ramos, I. Marzo, M. Contel; *J. Med. Chem.*, **2014**, 57, 9995

⁸⁶ H. Alper; *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 127, 385

⁸⁷ R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1724

⁸⁸ D. Aguilar, R. Bielsa, M. Contel, A. Lledós, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Organometallics*, **2008**, 27, 2929

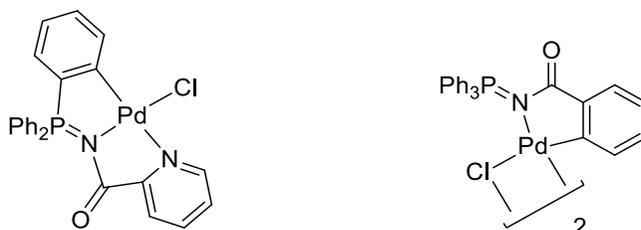


Figura 27. Compuesto *endo* (izquierda) y compuesto *exo* (derecha)

El paladio (II) suele ser el metal más utilizado en la ciclometalación de iminofosforanos, aunque también se han descrito otros compuestos derivados de paladio en los que el estado de oxidación del metal no es el habitual⁸⁹ (**Figura 28**).

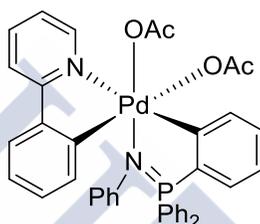


Figura 28. Paladaciclo con Pd (IV)

En los últimos años ha cobrado interés el estudio de la síntesis y la reactividad de iminofosforanos ciclometalados con oro (III)⁹⁰, esto se debe fundamentalmente a las posibles propiedades anticancerígenas⁹¹ de estos compuestos.

Los iminofosforanos son ligandos interesantes desde el punto de vista de la bioquímica debido a que cuando se hidrolizan se descomponen en óxidos de fosfina y en aminas que tienen baja toxicidad. Un ejemplo que sigue esta línea de investigación son una serie de compuestos derivados de azúcares⁹² (**Figura 29**).

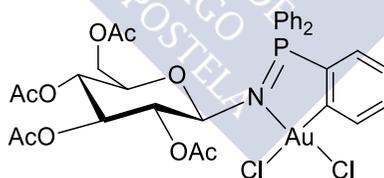


Figura 29. Iminofosforano ciclometalado derivado de un azúcar

También se han sintetizado ciclometalados y complejos de Au (III), Pd (II), y Pt (II), que no sólo actúan como anticancerígenos, sino que también presentan propiedades luminiscentes⁹³ (**Figura 30**), por lo que se puede estudiar su distribución intracelular en células vivas mediante espectroscopia de fluorescencia.

⁸⁹ D. Aguilar, G. González, P. Villuendas, E. P. Urriolabeitia; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 767, 27

⁹⁰ K. J. Kilpin, W. Henderson, B. K. Nicholson; *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3669

⁹¹ M. Frik, J. Fernández-Gallardo, O. Gonzalo, V. Mangas-Sanjuán, M. González-Alvarez, A. Serrano del Valle, C. Hu, I. González-Alvarez, M. Bermejo, I. Marzo, M. Contel; *J. Med. Chem.*, **2015**, 58, 5825

⁹² B. P. Jarman, B. K. Nicholson; *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 702, 1

⁹³ M. Frik, J. Jiménez, V. Vasilevski, M. Carreira, A. de Almeida, E. Gascón, F. Benoit, M. Sanaú, A. Casini, M. Contel; *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, 1, 231

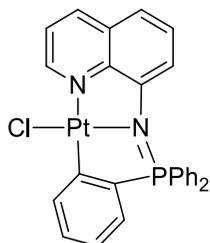


Figura 30. Compuesto ciclometalado de Pt con propiedades luminiscentes

Otra ventaja que presentan los ciclometalados con estos ligandos es que, a pesar de que el enlace P=N tiene tendencia a la hidrólisis, se han logrado sintetizar iminofosforanos ciclometalados solubles en agua (**Figura 31**), o en mezclas de agua con trazas de DMSO, que presentan un elevado interés en bioquímica.

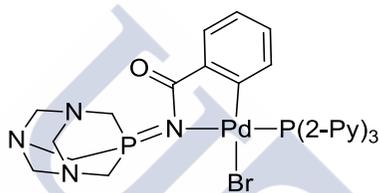


Figura 31. Paladaciclo soluble en agua

Aunque los compuestos derivados de Au y Pd, son los más comunes, también se han descrito otras estructuras ciclometaladas con metales tales como Re (II), Mn (II)⁹⁴, Ga (III), Al (III)⁹⁵, Rh, Ir⁹⁶, Ru (II)⁹⁷, Li (I), Mg (II) o Zn(II)⁹⁸ (**Figura 32**).

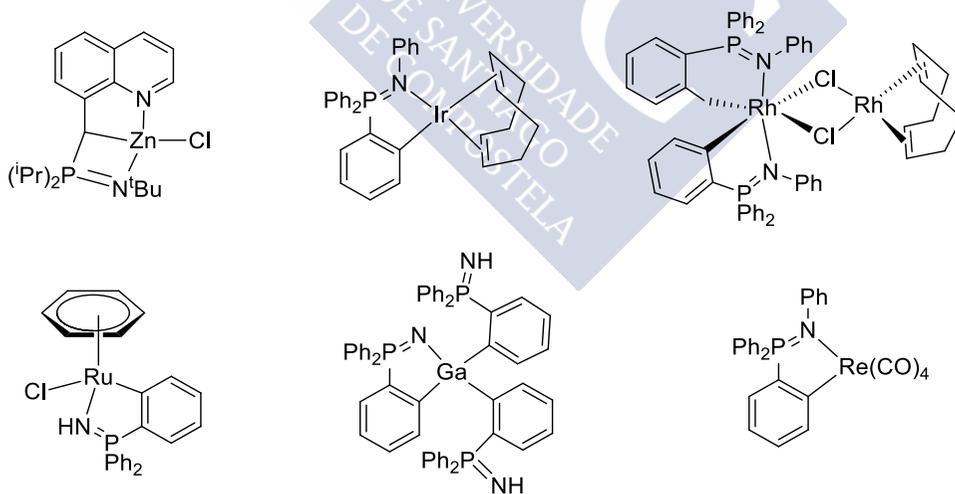


Figura 32. Iminofosforanos ciclometalados con diversos metales

⁹⁴ M. A. Leeson, B. K. Nicholson, M. R. Olsen; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579, 243

⁹⁵ P. Wei, K. T. K. Chan, D. W. Stephan; *Dalton trans.*, **2003**, 3804

⁹⁶ K. T. K. Chan, L. P. Spencer, J. D. Masuda, J. S. J. McCahill, P. Wei, D. W. Stephan; *Organometallics*, **2004**, 23, 381

⁹⁷ D. Aguilar, R. Bielsa, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Organometallics*, **2011**, 30, 642

⁹⁸ Z.-X. Wang, C.-Y. Qi; *Organometallics*, **2007**, 26, 2243

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Consideraciones generales

Como ya se expuso anteriormente, existen distintos tipos de reacciones y mecanismos para lograr la ciclometalación y el método que se vaya a usar depende fundamentalmente del tipo de ligando y de la naturaleza del átomo metálico.

En 1968, Cope y Friedrich⁹⁹, publicaron una serie de factores que favorecen la ciclometalación de ligandos en los que el átomo donador es un nitrógeno:

- *El compuesto ciclometalado debe formar un anillo de 5 miembros.*

En caso de que se trate de ciclometalar un anillo de menor o mayor número de miembros se obtendrá el compuesto coordinado de fórmula general ML_2Cl_2 . Hoy en día se han logrado sintetizar compuestos con anillos de 3¹⁰⁰, 4¹⁰¹, 6¹⁰² y más miembros¹⁰³.

- *El átomo de nitrógeno debe ser terciario.*

El nitrógeno debe estar trisustituído, de otra forma se formará el compuesto de coordinación. En realidad, se conocen compuestos ciclometalados con aminas primarias¹⁰⁴ (**Figura 33**).

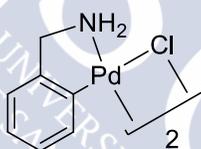


Figura 33. Paladaciclo con un ligando amina primaria

- *En la ciclometalación, el átomo de hidrógeno debe ser sustituido por un ataque electrófilo.*

En paladaciclos suele ser el mecanismo más habitual, no obstante, la metalación de carbono puede suceder mediante un ataque nucleófilo¹⁰⁵ (**Figura 34**).

⁹⁹ A. C. Cope, E. C. Friedrich; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 909

¹⁰⁰ M. Sluis, V. Beverwijk, A. Termaten, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek; *Organometallics*, **1999**, *18*, 1402

¹⁰¹ A. M. S., Dowling-Mitchell, W. Henderson, E. R. T. Tiekink, J. Petrakopoulou, M. P. Sigalas; *Organometallics*, **2012**, *31*, 4662

¹⁰² S. Lentijo, J. A. Miguel, P. Espinet; *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 7602

¹⁰³ M.-J. Oliva-Madrid, J.-A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente; *Organometallics*, **2014**, *33*, 6420

¹⁰⁴ J. Albert, R. Bosque, M. Crespo, G. García, J. Granel, C. López, M. V. Lovelle, R. Qadir, A. Gonzalez, A. Jayaraman, E. Mila, R. Cortes, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badia, L. Baldoma, M. Cascante; *Eu. J. Med. Chem.*, **2014**, *84*, 530.

¹⁰⁵ Y. Takahashi, A. Tokuda, S. Sakai, Y. Ishii; *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *35*, 415

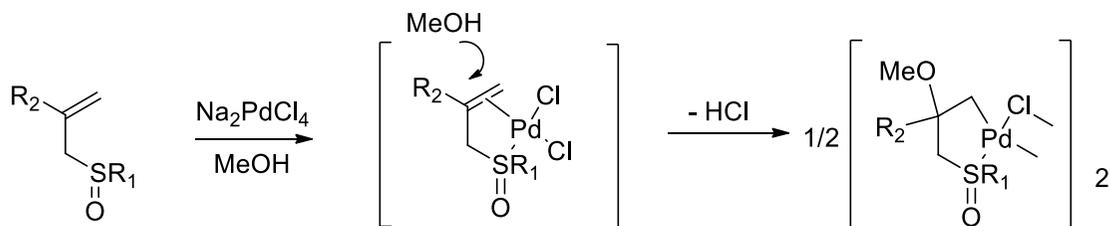


Figura 34. Mecanismo de metalación mediante ataque nucleófilo

Existen otros factores además de los expuestos en el estudio de Cope y Friedrich, como el tipo de ligando, el disolvente empleado, la temperatura y tiempo de reacción, el agente metalante, etc. En la ciclometalación de carbonos aromáticos, la metalación se produce con mayor facilidad si el anillo aromático está activado por un grupo sustituyente que aumente la carga electrónica de este (-OMe, -Me) y está desfavorecida por la presencia de grupos aceptores de carga (-NO₂, -Cl, -F)⁹⁹, debido a que estos dificultan la activación C-H.

La naturaleza de los sustituyentes también puede determinar la regioselectividad de la reacción, ya sea por impedimento estérico o porque un carbono esté más favorecido que otro para la metalación por motivos electrónicos¹⁰⁶ (**Figura 35**).

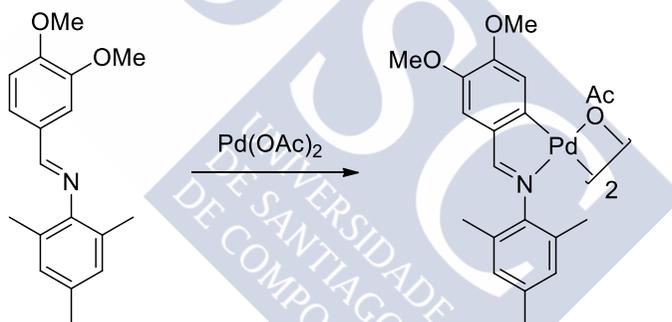


Figura 35. Ciclometalación regioselectiva

Si existe un ligando que pueda ciclometalarse de forma *endo* o *exo*, la forma *endo* suele ser la más favorecida debido a la metaloaromaticidad del compuesto formado¹⁰⁷, de hecho, este efecto suele prevalecer sobre el efecto de los sustituyentes de los anillos aromáticos, aunque hay excepciones⁸⁸.

¹⁰⁶ J.M. Vila, A. Suárez, M.T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso; *Polyhedron*, **1987**, 6, 1003

¹⁰⁷ H. Masui; *Coor. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221, 957

Síntesis de compuestos ciclometalados de Pd y Pt

Síntesis directa

Es el método más habitual a la hora de sintetizar compuestos ciclometalados y consiste en la reacción de un ligando con una sal o complejo de Pd o Pt (II).

En el caso de paladio, las sales más empleadas son $M_2[PdCl_4]$ (M= Li, Na, K), $PdCl_2$ y $Pd(AcO)_2$. El agente metalante debe escogerse según el caso, ya que puede condicionar el producto final de la reacción¹⁰⁸ (**Figura 36**).

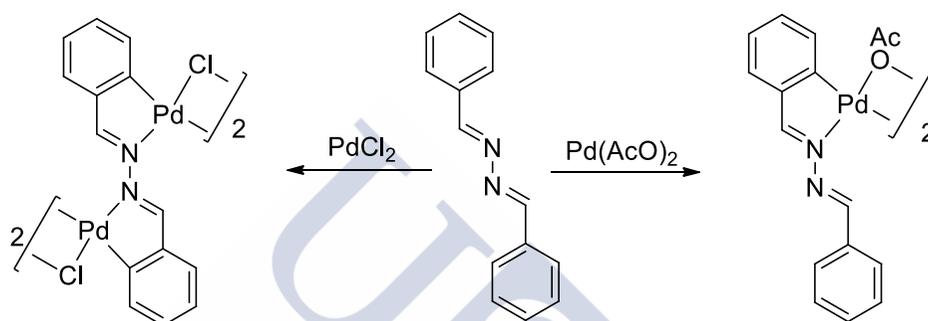


Figura 36. Obtención de un compuesto monociclometalado o diciclometalado en función de la sal empleada

Para ciclometalar Pt (II) se suele utilizar el $K_2[PtCl_4]$, el $PtCl_2$, $[Pt(COD)Cl_2]$ o $[PtCl_2(DMSO)_2]$.

Los disolventes a utilizar pueden ser diversos, siendo el metanol uno de los más utilizados, debido a que puede crear posiciones vacantes en la esfera de coordinación del paladio como resultado de la solvatación. Se pueden utilizar otros disolventes también, como etanol, ácido acético, benceno, tolueno, diclorometano, etc.

Otro factor de importancia es la presencia o ausencia de una base en el medio de reacción. El mecanismo de la ciclometalación implica la formación de un compuesto coordinado en primera instancia, seguido con la formación del enlace metal-carbono, con la consecuente pérdida de un protón. Este protón suele irse enlazado con uno de los ligandos del compuesto utilizado en la metalación (HCl, HOAc), pero el uso de una base puede facilitar la metalación¹⁰⁹ (**Figura 37**), aunque, también puede provocar la reducción de Pd (II) a Pd (0). La base más utilizada es el acetato sódico y se suelen evitar bases con capacidad coordinante, como las aminas, debido a que pueden enlazarse al átomo metálico.

¹⁰⁸ R. M. Ceder, J. J. Sales; *Organomet. Chem.*, **1984**, 276, 31

¹⁰⁹ X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, E. Freisinger, M. Willermann, B. Lippert; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 629, 97

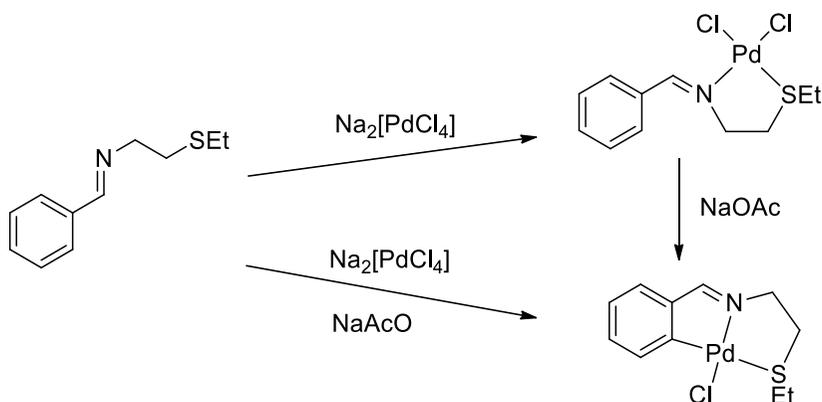


Figura 37. Influencia de una base en la reacción de ciclometalación

El tiempo de reacción y la temperatura también son muy variables. Un tiempo de reacción corto puede provocar que se obtenga el compuesto coordinado, y uno demasiado largo, que se descomponga el compuesto ciclometalado por la reducción del paladio a Pd (0). Las temperaturas altas aceleran la formación del compuesto ciclometalado, pero también pueden acelerar la reducción del paladio. El platino suele necesitar temperaturas mucho más altas y tiempos de reacción más largos que el paladio; la primera ciclometalación de platino tardó dos semanas frente a las dos horas de reacción de su análogo de paladio¹².

Adición oxidante

Aunque el método de ciclometalación deseado suele ser el de la síntesis directa, en ocasiones no se puede lograr la activación C–H por diversos factores, por lo que la adición oxidante puede ser una buena alternativa. Esta reacción implica que el átomo metálico se inserte entre un enlace C–X aumentando su estado de oxidación en +2 (**Figura 38**). Como la química dominante de Pd es la de los estados de oxidación 0 y +2, se utilizan agentes metalantes derivados de Pd (0) para obtener compuestos de Pd (II) plano-cuadrados⁴⁷.

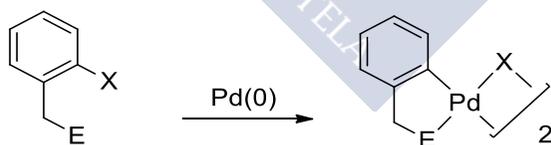


Figura 38. Representación de la adición oxidante

Para favorecer la metalación, el carbono debe estar enlazado a un sustituyente que favorezca la adición oxidante¹¹⁰, los más empleados son los haluros, sobre todo yoduros debido a su alta reactividad, aunque también se utilizan sulfonatos (**Figura 39**).



Figura 39. Reactividad de haluros de arilo frente a la adición oxidante

¹¹⁰ A. M. Roy, J.F. Hartwig; *Organometallics*, **2000**, 23, 194

La adición oxidante es especialmente útil por su regioselectividad, la metalación sólo se produce en el carbono sustituido, así es fácil sintetizar compuestos ciclometalados *exo* o *endo* si se funcionaliza el carbono en el cual se quiere que se produzca la ciclometalación. En el caso de que dos carbonos presenten los mismos sustituyentes prevalece la formación del compuesto *endo*¹¹¹ (**Figura 40**).



Figura 40. Formación de paladacilos *endo* y *exo* mediante adición oxidante

Transmetalación

La transmetalación es otro método usado para formar enlaces metal-carbono¹¹². Esta reacción consiste en la transferencia de un ligando metalado de un metal M a otro metal M' a la vez que un ligando X (que suele ser un halogenuro) se transfiere de M' a M (**Figura 41**). Esta reacción es un equilibrio, y para que la transmetalación se lleve a cabo M debe ser menos electronegativo que M', por lo que M suele ser un metal alcalino, siendo el más empleado el Li¹¹³.



Figura 41. Representación general de una reacción de transmetalación

Los organolíticos suelen ser los reactivos más empleados para la transmetalación debido a su elevada reactividad, no obstante, esto a veces es un grave inconveniente, ya que pueden ser incompatibles con algunos grupos funcionales o dar lugar a reacciones secundarias

¹¹¹ P.W. Clark, S.F. Dyke, G. Smith, C. H. L. Kennard; *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 330, 447

¹¹² K. Osakada, T. Yamamoto; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 379

¹¹³ J. M. Valk, F. Maasarani, P. van der Sluis; *Organometallics*, **1994**, 13, 2320

indeseadas, por ese motivo es común sustituir el litio por otro elemento menos electropositivo, como el Si¹¹⁴ o incluso un metal del bloque d (Sn¹¹⁵, Hg¹¹⁶, Au¹¹⁷, Zn¹¹⁸).

Síntesis mediante otras vías sintéticas

En las síntesis vistas anteriormente, la metalación directa, la adición oxidante y la transmetalación, se parte de un ligando ya formado al que se le introduce el metal en cuestión (Pd o Pt) para formar un ciclometalado.

Existen métodos sintéticos en los que el esqueleto del ligando es formado *in situ* durante la reacción de ciclometalación. Uno de estos métodos consiste en formar el compuesto ciclometalado mediante una reacción de inserción en el enlace M–C de un compuesto metalado. En el siguiente ejemplo se produce una triple inserción de un alquino, seguida de una ciclación en la que se forma un paladaciclo con un anillo de 5 miembros¹¹⁹ (Figura 42).

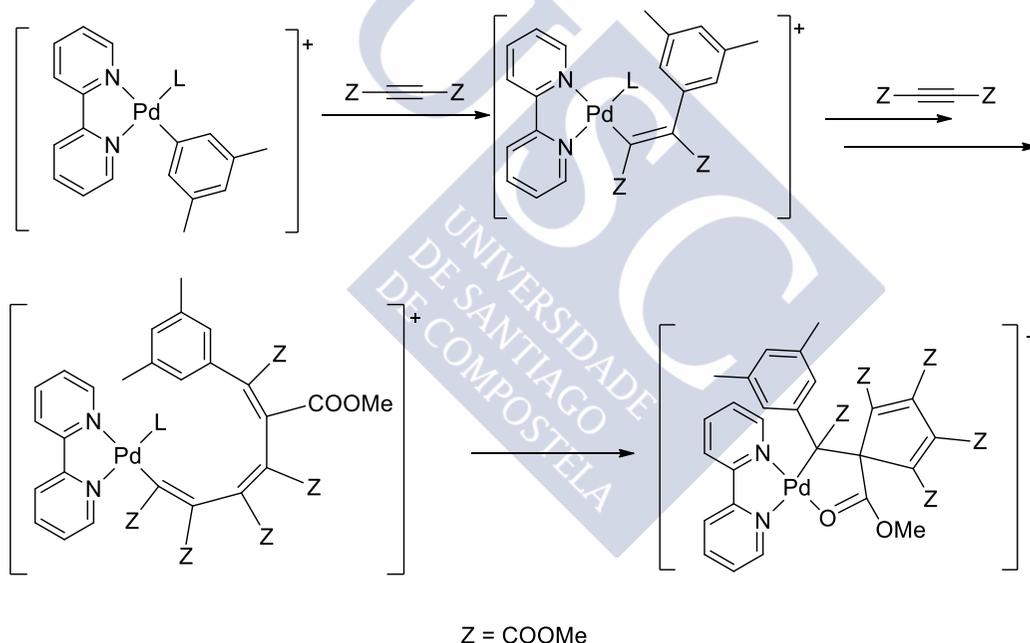


Figura 42. Síntesis de un paladaciclo mediante una reacción de inserción triple

¹¹⁴ J.-M. Valk, R. van Belzen, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 15, 2293

¹¹⁵ W. D. Cotter, L. Barbour, K. L. McNamara, R. Hechter, R. J. Lachicotte; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11016

¹¹⁶ J. P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne; *Organometallics*, **2004**, 23, 5757

¹¹⁷ M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. Van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. Van Koten; *Organometallics*, **2002**, 21, 4556

¹¹⁸ J.M. Valk, J. Boersma, G. van Koten; *Organometallics*, **1996**, 15, 4366

¹¹⁹ T. Yagyu, K. Osakada, M. Brookhart; *Organometallics*, **2000**, 19, 2125

Otro método sintético es el ataque de un nucleófilo a una olefina o alquino coordinado al átomo metálico para formar un compuesto ciclometalado. Existen distintos tipos de situaciones:

- cuando el átomo donador del ciclometalado forma parte del compuesto de coordinación inicial. En este caso el nucleófilo suele ser un alcóxido¹²⁰, un carbanión¹²¹ o un haluro¹²² (**Figura 43**).

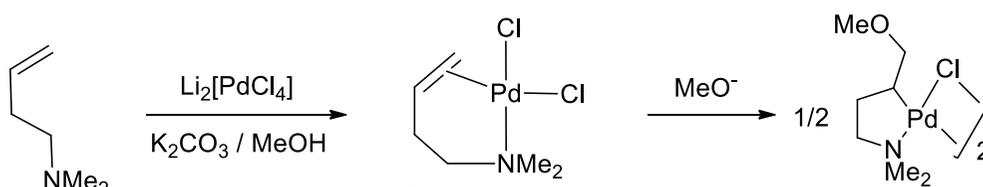


Figura 43. El metóxido actúa como un nucleófilo sobre la olefina

- cuando el átomo donador se añade durante el ataque nucleófilo¹²³ (**Figura 44**).

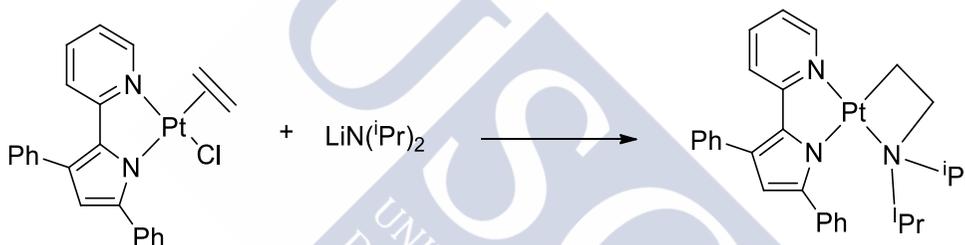


Figura 44. El nitrógeno actúa como un nucleófilo sobre la olefina

Reactividad de los compuestos ciclometalados

La reactividad de los compuestos ciclometalados depende de varios factores: de la naturaleza del metal, de la naturaleza del ligando ciclometalado y de los demás ligandos unidos al metal.

Reacciones de inserción

En los compuestos ciclometalados destaca la reactividad del carbono metalado, que a pesar de ser un enlace relativamente estabilizado debido al efecto quelato, puede dar lugar a reacciones de inserción, a veces eliminando el átomo metálico del compuesto ciclometalado. Estas reacciones son particularmente útiles en síntesis química debido a su potencial para funcionalizar carbonos aromáticos. No obstante, también existen ejemplos en los que la reacción de inserción se produce en el enlace metal-heteroátomo¹²⁴.

¹²⁰ R. A. Holton, R. A. Kjonaas; *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *142*, C15

¹²¹ R. A. Holton, J. R. Zoeller; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2124

¹²² J.-E. Baeckvall, Y. I. M. Nilsson, R. G. P. Gatti; *Organometallics*, **1995**, *14*, 4242

¹²³ J. L. McBee, T. D. Tilley; *Organometallics*, **2010**, *29*, 184

¹²⁴ J. Wu, P. R. Sharp; *Organometallics*, **2008**, *27*, 4810

- **Inserción de CO**

Se puede insertar CO en el enlace C–Pd de los paladacilos con relativa facilidad, incluso a temperatura ambiente y presión atmosférica.¹²⁵ Esta reacción además depende del átomo donador que quelata al metal¹²⁶(**Figura 45**).

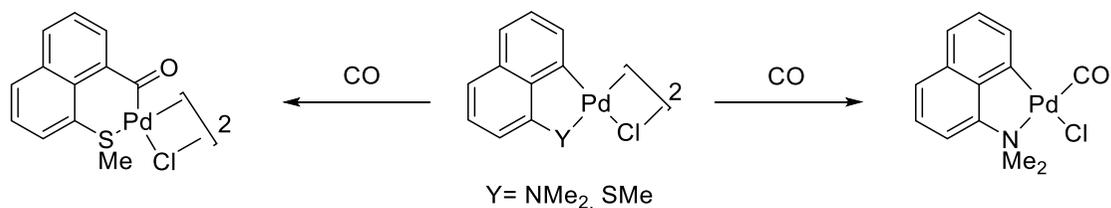


Figura 45. Reactividad del CO frente a paladacilos con distintos heteroátomos donadores

- **Inserción de alquenos**

Los paladacilos pueden reaccionar con olefinas en relación 1:1 siempre que se trate de una olefina terminal, no obstante, la reacción está gobernada más por la naturaleza del compuesto ciclometalado que por el tipo de alqueno. Las reacciones con estireno son de las más estudiadas con derivados ciclometalados con ligandos de distintos heteroátomos donantes como N¹²⁷ o S¹²⁸(**Figura 46**).

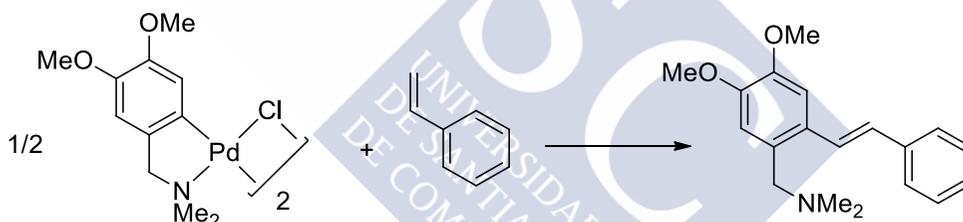


Figura 46. Inserción de estireno

- **Inserción de alquinos**

La inserción de alquinos en paladacilos ha sido ampliamente estudiada, a diferencia de la inserción de olefinas, se pueden insertar varios alquinos consecutivamente entre el enlace C–Pd¹²⁹, esto es debido a que pueden estabilizar intramolecularmente al átomo metálico al coordinarse mediante enlaces π . Debido a esto se pueden sintetizar nuevos compuestos insertando alquinos entre el metal y el carbono metalado (**Figura 47**).

¹²⁵ H. Takahashi, J. Tsuji; *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 10, 511

¹²⁶ J. Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran, Y. Jeannin; *Organometallics*, **1987**, 6, 899

¹²⁷ K. Hiraki, Y. Fuchita, S. Takakura; *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 210, 273

¹²⁸ Y. Fuchita, K. Hiraki, T. Yamaguchi, T. Maruta; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 2405

¹²⁹ J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín; *Organometallics*, **2009**, 28, 4175

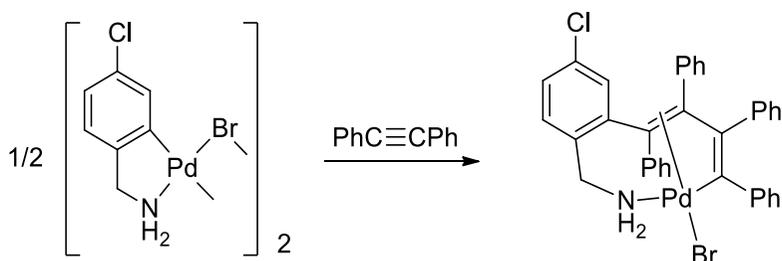


Figura 47. Inserción múltiple de alquinos

- **Inserción de isocianuros**

Los isocianuros pueden coordinarse al átomo metálico o insertarse en el enlace C-M dependiendo de las condiciones de reacción¹³⁰ (**Figura 48**).

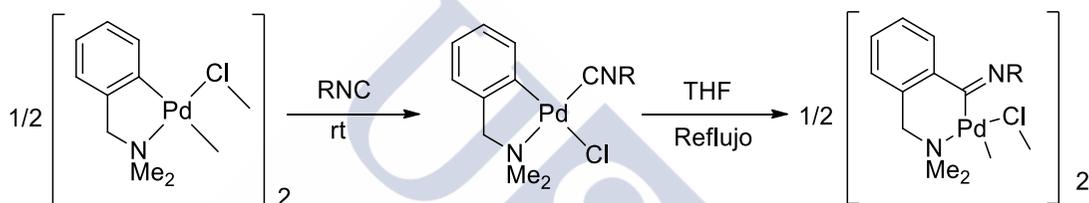


Figura 48. Coordinación e inserción de isocianuros

- **Inserción de haluros de acilo**

Los haluros de acilo se enlazan al carbono metalado en reacciones con rendimientos químicos elevados (**Figura 49**). La presencia de grupos desactivantes en el anillo metalado puede reducir la velocidad de la reacción, pero no su regioselectividad¹³¹.

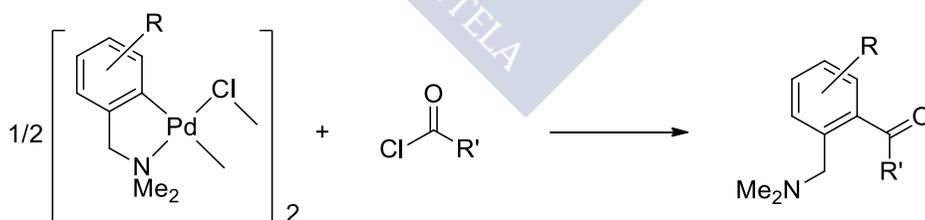


Figura 49. Inserción de haluros de acilo

- **Inserción de halógenos**

La reacción de halógenos con compuestos aromáticos suele dar compuestos *para*-sustituídos, mientras que con la reacción de reactivos halogenantes con compuestos

¹³⁰ Y. Yamamoto, H. Yamazaki; *Inor.Chim. Acta*, **1980**, *41*, 229

¹³¹ R. A. Holton, K. J. Natalie; *Tetrahedron Letters*, **1981**, *22*, 267

ciclometalados se consigue funcionalizar el carbono que estaba metalado (generalmente en posición *orto*) (**Figura 50**), por este motivo se pueden utilizar paladadiclos como intermedio para obtener compuestos *orto*-halogenados¹³². Esta reacción no es favorable en complejos ciclometalados de platino.

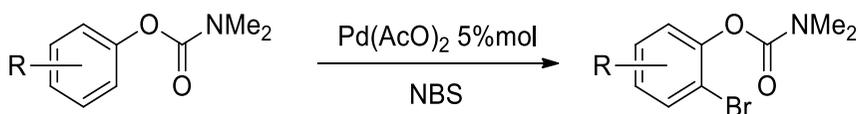


Figura 50. Halogenación del carbono metalado

Reacciones de intercambio de ligandos

Generalmente, cuando se sintetiza un compuesto ciclometalado, el metal suele estar enlazado además de al ligando metalado a otros ligandos, frecuentemente haluros, acetato, o ligandos orgánicos como el COD, provenientes del agente metalante empleado. Estos ligandos se pueden sustituir por otros que proporcionen al compuesto final propiedades más interesantes en el ámbito de la investigación.

- **Intercambio de ligandos puente**

Muchos compuestos ciclometalados están formados por subunidades repetidas unidas por ligandos tipo puente, generalmente se manifiestan como dímeros en el caso de los compuestos con puentes halogenuro o acetato, o tetrámeros en el caso de compuestos con ligandos tiosemicarbazona. Los ligandos acetato se pueden intercambiar fácilmente por halogenuros y viceversa¹³³ (**Figura 51**). Por otra parte, también es posible cambiar un ligando halogenuro por otro¹³⁴ (**Figura 52**).

¹³² A. John, K. M. Nicholas; *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 5600

¹³³ C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. Gonzalez, J. M. Pérez, A. Alvarez-Valdes, A. Martin, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181

¹³⁴ A. Nesrullajev, B. Bilgin-Eran, N. Kazanci; *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, 76, 7

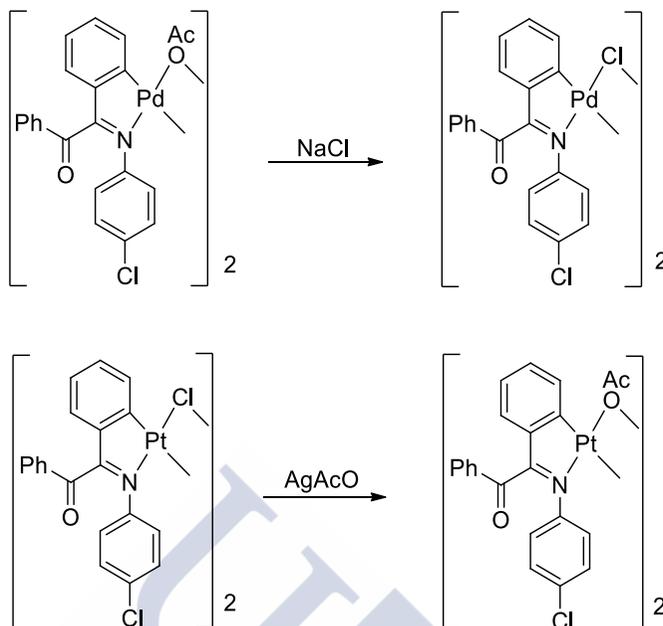


Figura 51. Intercambio de ligandos acetato y haluro

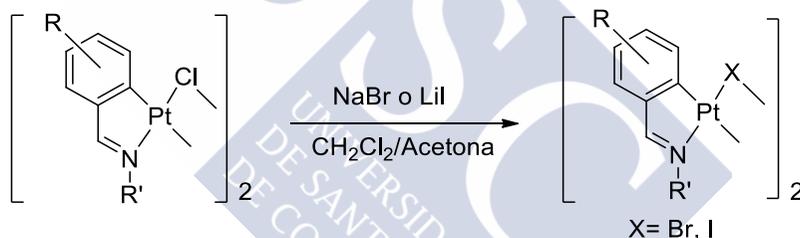


Figura 52. Intercambio de ligandos entre haluros

Otras reacciones habituales son con ligandos neutros, tales como fosfinas o aminas¹³⁵. En estas reacciones se suelen romper los puentes halogenuro o acetato para dar un monómero (**Figura 53**). En el caso de diaminas capaces de quelatar al metal, se necesita eliminar el halógeno unido al metal, generalmente con sales de plata u otros agentes precipitantes¹³⁶ (NH₄PF₆, por ejemplo) (**Figura 54**). El compuesto resultante será catiónico, debido a que los compuestos más estables de paladio cumplen la regla de los 16 electrones.

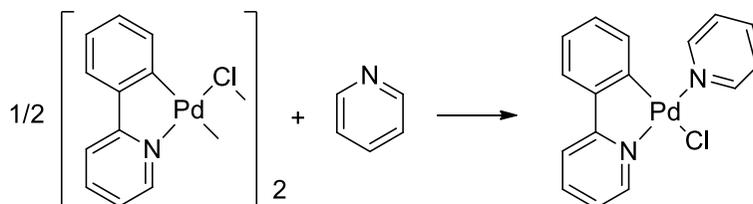


Figura 53. Formación de un monómero ciclometalado con un ligando piridina

¹³⁵ J. D. Higgins, L. Neely, S. Fricker; *J. Inor. Biochem.*, **1993**, 49, 149

¹³⁶ K. Karami, M. H. Kharat, C. Rizzoli, J. Lipkowski; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 728, 16

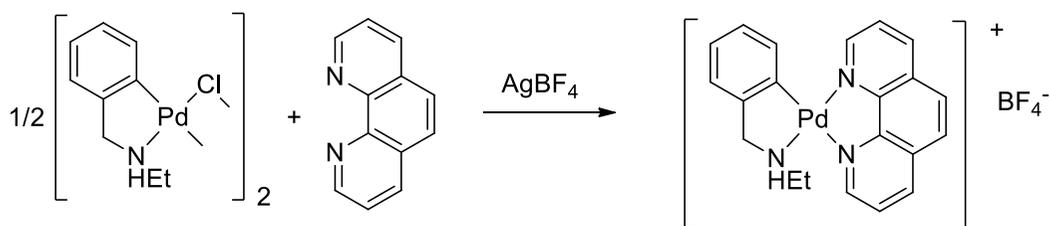


Figura 54. Formación de un paladaciclo con un ligando quelato

Las fosfinas son ligandos neutros enormemente versátiles, esto es debido a que pueden tener múltiples átomos de fósforo u otros átomos coordinantes. La reacción con monofosfinas romperá los puentes del compuesto ciclometalado y dará el correspondiente compuesto con una fosfina coordinada¹³⁷ (**Figura 55**).

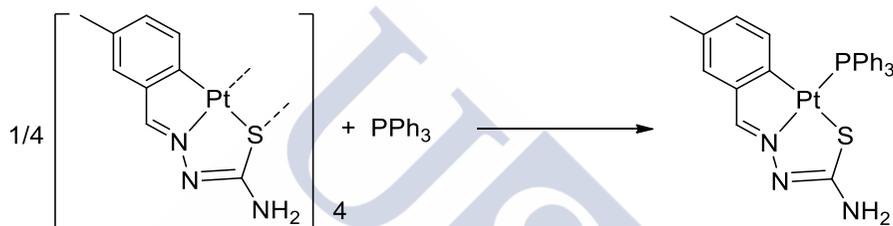


Figura 55. Formación de un monómero con un ligando fosfina

Por otra parte, las difosfinas pueden reaccionar como ligandos terminales al igual que las monofosfinas¹³⁸, como ligandos puente¹³⁹ o como quelatos¹⁴⁰ (**Figura 56**), dependiendo de diversos factores: como la estequiometría de los reactivos, la longitud de la cadena de la difosfina, del compuesto ciclometalado de partida o del uso de agentes precipitantes de halógenos.

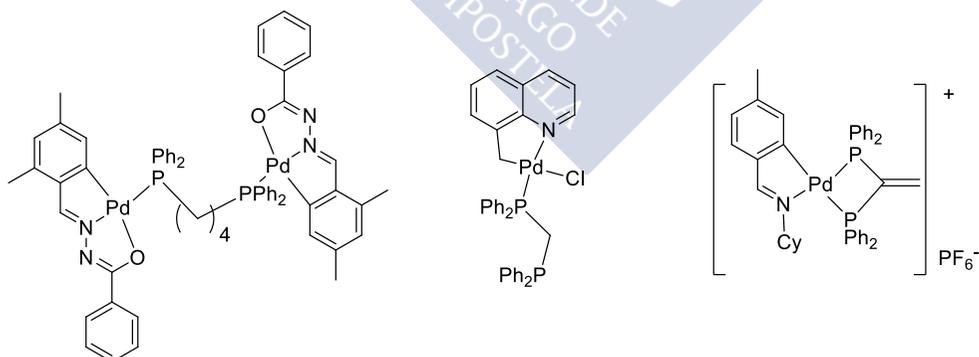


Figura 56. Distintos tipos de coordinación de ligandos difosfina

¹³⁷ D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199

¹³⁸ J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia; *Polyhedron*, **1988**, 7, 2659

¹³⁹ G. N. Babu, S. Pal; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 805, 19

¹⁴⁰ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309

APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE Pd Y Pt

Síntesis y catálisis

Como ya se expuso anteriormente, los compuestos ciclometalados pueden dar reacciones de inserción con compuestos de distinta naturaleza en el enlace C–M, aprovechando esta característica, se pueden usar compuestos ciclometalados como intermedio químico para la síntesis de otras moléculas orgánicas¹⁴¹.

Sin embargo, la mayor aplicación química de los ciclometalados es la catálisis. En el caso de los de los compuestos de paladio, son capaces de actuar como catalizadores en un gran número de las denominadas reacciones de acoplamiento, en las que se forman enlaces C–C o C–Heteroátomo de elevada importancia en síntesis (**Figura 57**).

Las reacciones de acoplamiento más destacadas en las que se usan catalizadores de paladio son las de Suzuki-Miyaura¹⁴², Mizoroki-Heck¹⁴³, Negishi¹⁴⁴, Stille¹⁴⁵, Hiyama¹⁴⁶, Sonogashira¹⁴⁷, Kumada¹⁴⁸ y Buchwald-Hartwig¹⁴⁹ (**Tabla 1**).



Figura 57. Esquema general de una reacción de acoplamiento

Tabla 1. Reacciones de acoplamiento

Catálisis	R ₁	X	Y	R ₂
<i>Suzuki-Miyaura</i>	Arilo o vinilo	Br, I, Cl, OTf	Borato	Arilo o Vinilo
<i>Mizoroki-Heck</i>	Arilo o vinilo	Br, I, Cl, OTf	H	Vinilo
<i>Negishi</i>	Alquilo, arilo, vinilo, alquino	Br, I, Cl, OTf	Haluro-Zn	Alquilo, arilo, vinilo, alquino
<i>Stille</i>	Alquilo, arilo, vinilo, alquino	Br, I, Cl, OTf	Sn	Alquilo, arilo, vinilo, alquino
<i>Hiyama</i>	Alquilo, arilo, vinilo, alquino	Br, I, Cl, OTf	Si(R) ₃ R= F, Cl, alquilo	Arilo, vinilo, alquino
<i>Sonogashira</i>	Arilo, vinilo	Br, I, Cl, OTf	H	Alquino
<i>Kumada</i>	Arilo, vinilo	Br, I, Cl, OTf	Haluro-Mg	Arilo, vinilo
<i>Buchwald-Hartwig</i>	Arilo	Br, I, Cl, OTf	H	Amina

¹⁴¹ J. Vicente, I. Saura-Llamas, J.-A. García-López; *Organometallics*, **2010**, 29, 4320

¹⁴² N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki; *Tetrahedron Letters*, **1979**, 20, 3437

¹⁴³ R. F. Heck, J. P. Nolley; *J. Org. Chem.*; **1972**, 37, 2320

¹⁴⁴ A. O. King, N. Okukado, E. Negishi; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 683

¹⁴⁵ D. Milstein, J. K. Stille; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4992

¹⁴⁶ Y. Hatanaka, T. Hiyama; *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 918

¹⁴⁷ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara; *Tetrahedron Letters*, **1975**, 16, 4467

¹⁴⁸ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374

¹⁴⁹ A. S. Guram, S. L. Buchwald; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7901

Los compuestos de platino también tienen aplicaciones catalíticas, aunque no tantas como los de paladio. La reacción de catálisis más destacada que pueden realizar los ciclometalados de Pt (II) es la hidrosililación¹⁵⁰ (**Figura 58**), reacción muy importante para la elaboración de compuestos orgánicos de silicio. También pueden catalizar otras reacciones como la de hidroaminación¹⁵¹ de alquinos o la cicloisomerización de eninos¹⁵².

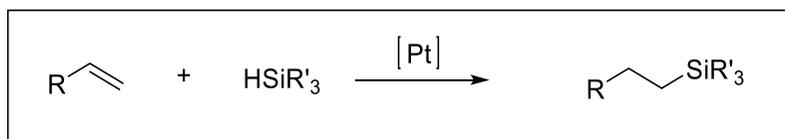


Figura 58. Esquema general de la hidrosililación catalizada

Cabe destacar la importancia de estos compuestos ciclometalados en el ámbito de la química verde, pues también se han descrito compuestos que catalizan la descomposición de pesticidas organofosforados¹⁵³.

Aplicaciones en la medicina

En los últimos 40 años, el *cis*-platino y derivados han demostrado ser poderosos agentes anticancerígenos contra tumores de tejido blando. Se enlazan a residuos de guanina adyacentes de la misma hebra del ADN provocando la apoptosis celular; no obstante, presentan problemas como una elevada toxicidad (sobre todo en riñones) o que los tumores adquieran resistencia contra el fármaco después de varios ciclos¹⁵⁴.

Por ese motivo se han estudiado alternativas que presenten una actividad antitumoral similar presentando toxicidades inferiores. Se han publicado estudios de paladaciclos en los que se demuestra su actividad contra tumores por diferentes mecanismos de acción distintos al del *cis*-platino, como puede ser el de inducir cambios en el ADN al intercalarse entre sus hebras¹⁵⁵, enlazar dos hebras de ADN distintas¹⁵⁶ o mediante interacciones con las mitocondrias¹⁵⁷.

Por otra parte, el ligando que ciclometala o coordina al metal también influye en su toxicidad. Se han realizado estudios de compuestos de platino (II) que son significativamente

¹⁵⁰ M. Poyatos, A. Maisse-Francois, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade; *Organometallics*, **2006**, *25*, 2634

¹⁵¹ J. C. Bernhammer, H. V. Huynh; *Organometallics*, **2014**, *33*, 172

¹⁵² D. Brissy, M. Skander, H. Jullien, P. Retailleau, A. Marinetti; *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2137

¹⁵³ G. M. KazanKov, V. S. Sergeeva, E. N. Efremenko, L. Alexandrova, S. D. Varfolomeev, A. D. Ryabov; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3117

¹⁵⁴ L. Kelland; *Nat. Rev. Cancer*, **2007**, *7*, 573

¹⁵⁵ F. Zamora, V.M. González, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger; *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, *11*, 659

¹⁵⁶ A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger; *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 1399

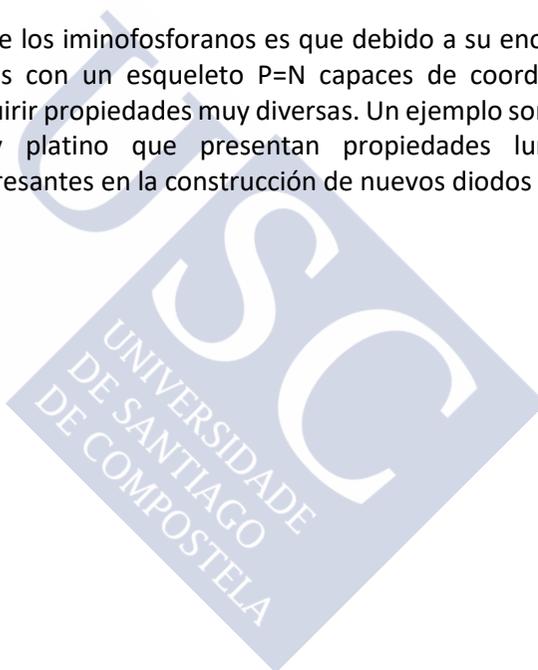
¹⁵⁷ F. A. Serrano, A. L. Matsuo, P. T. Monteforte, A. Bechara, S. S. Smaili, D. P. Santana, T. Rodrigues, F. V. Pereira, L. S. Silva, J. Machado, E. L. Santos, J. B. Pesquero, R. M. Martins, L. R. Travassos, A. C. F. Caires, E. G. Rodrigues; *BMC Cancer*, **2011**, *11*, 296

menos nefrotóxicos que el *cis*-platino¹⁵⁸. En este aspecto los iminofosforanos destacan porque son ligandos poco tóxicos y son capaces de formar compuestos ciclometalados y coordinados de diversos metales, algunos de ellos solubles en agua o en mezclas de agua con pequeñas cantidades de DMSO¹⁵⁹. Además, las propiedades luminiscentes de algunos de estos compuestos se han aplicado para estudiar la distribución del compuesto en células mediante microscopía de fluorescencia¹⁶⁰.

Otras aplicaciones

Algunos compuestos ciclometalados se comportan como metalomesógenos¹⁶¹, es decir, a determinadas presiones y temperaturas presentan un comportamiento intermedio entre el estado sólido y el líquido, por este motivo se han estudiado paladaciclos con distintos ligandos que puedan comportarse como cristales líquidos¹⁶².

Una característica de los iminofosforanos es que debido a su enorme versatilidad se pueden sintetizar polímeros con un esqueleto P=N capaces de coordinar o ciclometalar metales y, por lo tanto, adquirir propiedades muy diversas. Un ejemplo son los ciclometalados poliméricos de paladio y platino que presentan propiedades luminiscentes, cuyas características resultan interesantes en la construcción de nuevos diodos OLED¹⁶³.



¹⁵⁸ D. Fregonaa, L. Giovagninia, L. Ronconia, C. Marzanob, A. Trevisanc, S. Sitrand, B. Biondie, F. Bordin; *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, *93*, 181

¹⁵⁹ N. Lease, V. Vasilevski, M. Carreira, A. Almeida, M. Sanau, A. Casini, M. Contel; *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 5806

¹⁶⁰ M. Frik, J. Jiménez, V. Vasilevski, M. Carreira, A. Almeida, E. Gascón, F. Benoit, M. Sanaú, A. Casini, M. Contel; *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 231

¹⁶¹ R. Gimenez, D. P. Lydon, J. L. Serrano; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, *6*, 527.

¹⁶² T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzt, C. Tschierske; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 887.

¹⁶³ E. W. Ainscough, H. R. Allcock, A. M. Brodie, K. C. Gordon, M. D. Hindenlang, R. Horvath, C. A. Otter; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3691



ANTECEDENTES Y OBJETIVOS





ANTECEDENTES

Como se describió en la introducción de este trabajo, la química de los compuestos ciclometalados destaca por ser extensa y con importantes aplicaciones en los distintos ámbitos científicos, teniendo así un lugar destacado en el campo de la química organometálica.

En este contexto, el Grupo de Química Macrocíclica y Organometálica de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela (USC) ha estudiado ampliamente la química de los compuestos ciclometalados, centrándose en su síntesis, caracterización, reactividad con distintos ligandos y aplicaciones en catálisis.

Así, en este grupo de investigación, existen antecedentes de ciclometalados formados a partir de ligandos tiosemicarbazona, tanto de paladio¹⁶⁴ como de platino¹⁶⁵ y bases de Schiff¹⁶⁶, también de ambos metales¹⁶⁷. Se han sintetizado, además, compuestos heterodinucleares en los cuales, el carbono metalado pertenece a un ciclopentadienilo de un derivado del ferroceno¹⁶⁸ y otros compuestos, en los cuales, el ligando es un éter corona funcionalizado capaz de encapsular iones metálicos¹⁶⁹. También se han realizado estudios computacionales de la estabilidad relativa de los distintos conformeros posibles de algunos ciclometalados¹⁷⁰.

Así mismo se ha estudiado la reactividad de estos compuestos frente a ligandos neutros: aminas, arsinas¹⁷¹ y fosfinas¹⁷². Algunos de estos compuestos con fosfinas pueden coordinar a un segundo metal, convirtiéndose en metaloligandos¹⁷³ (**Figura 59**).

¹⁶⁴ J. M. Antelo, L. Adrio, B. Bermudez, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 740, 83

¹⁶⁵ D. Lata, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermudez, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2012**, 41, 30

¹⁶⁶ L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, J. M. Vila, N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 685

¹⁶⁷ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 566, 93

¹⁶⁸ M. Marino, J. Martínez, M. Caamano, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, A. Fernández, J. M. Vila; *Organometallics*, **2012**, 31, 890

¹⁶⁹ F. Lucio-Martínez, B. Bermudez, J. M. Ortigueira, H. Adams, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Vila; *Chem. Europ. J.*, **2017**, 23, 6255

¹⁷⁰ J. Martínez, E. M. Cabaleiro-Lago, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, P. Frieiro, F. Lucio, J. M. Vila; *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 449, 20

¹⁷¹ R. Ares, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, J. J. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3655

¹⁷² D. Lata, M. T. Teresa, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermudez, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2012**, 41, 30

¹⁷³ J. Martínez, M. T. Pereira, I. Buceta, G. Alberdi, A. Amoedo, J. J. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila; *Organometallics*, **2003**, 22, 5581

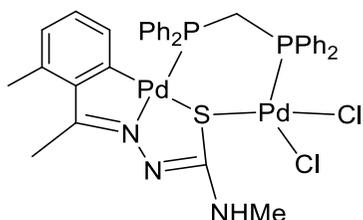


Figura 59. Paladaciclo actuando como un metaloligando para un segundo metal

Durante la investigación se consiguieron sintetizar compuestos con estructuras poco usuales, por ejemplo, el de un ciclometalado en que el Pd es parte de un anillo de 6 miembros metalado por un carbono sp^3 y que forma una estructura trinuclear¹⁷⁴.

En este grupo de investigación también se estudiaron aplicaciones en síntesis de los ciclometalados, como la de funcionalizar difosfinas coordinadas mediante la adición de Michael¹⁷⁵ (Figura 60) o las aplicaciones de los paladacilos en la catálisis de Suzuki-Miyaura¹⁷⁶.

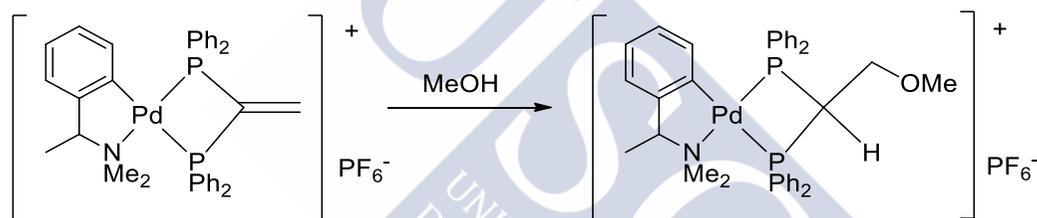


Figura 60. Adición de Michael a un ligando disfosfina

La investigación de compuestos ciclometalados a nivel mundial es amplia y variada. Si nos centramos solo en los compuestos de paladio y platino, veremos que en los paladacilos se investigan sus capacidades como catalizadores en reacciones de *orto* activación C-H: entre las que se encuentran: alquilación¹⁷⁷, fluoración estereoselectiva¹⁷⁸, funcionalización de alcoholes bencílicos¹⁷⁹ o funcionalización de carbonos sp^3 ¹⁸⁰. Los ciclometalados de platino se investigan principalmente por sus propiedades luminiscentes; así se han sintetizado compuestos con propiedades ópticas no lineales¹⁸¹ o ciclometalados con propiedades

¹⁷⁴ L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 747

¹⁷⁵ R. Mosteiro, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez-Castro, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 11, 1824

¹⁷⁶ F. Lucio-Martínez, L. A. Adrio, P. Polo-Ces, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, H. Adams, M. T. Pereira, J. M. Vila; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 17598

¹⁷⁷ S.-Y. Zhang, Q. Li, G. He, W. A. Nack, G. Chen; *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 531

¹⁷⁸ Q. Zhang, X.-S. Yin, K. Chen, S.-Q. Zhang, B.-F. Shi; *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 8219

¹⁷⁹ K. Guo, X. Chen, M. Guan, Y. Zhao; *Org. Lett.*, **2015**, 17, 1802

¹⁸⁰ J.-W. Xu, Z.-Z. Zhang, W.-H. Rao, B.-F. Shi; *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10750

¹⁸¹ J. Boixel, V. Guerchais, H. Le Bozec, D. Jacquemin, A. Amar, A. Boucekkine, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Marinotto, D. Roberto, S. Righetto, R. De Angelis; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5367

luminiscentes de gran interés para la construcción de sensores u OLEDs¹⁸². También se investigan sus propiedades biológicas: como citostáticos¹⁸³ o sus usos como marcadores fosforescentes para el estudio de tejidos vivos¹⁸⁴.

Por otra parte, si observamos la investigación química de los iminofosforanos de los últimos años veremos que destacan sus usos como ligandos de compuestos inorgánicos con el fin de adecuar al metal a determinados propósitos, como la catálisis^{185 186}. En el campo de la química orgánica se estudian sus propiedades como *superbases*¹⁸⁷.

OBJETIVOS

Debido a que nuestro grupo tiene una amplia experiencia en la síntesis de compuestos ciclometalados de paladio y platino, en estudiar su reactividad con otros ligandos y en evaluar sus propiedades como catalizadores en reacciones de acoplamiento, el objetivo de este trabajo fue estudiar la síntesis, reactividad y propiedades como catalizadores de ciclometalados de paladio y platino derivados de iminofosforanos. Para llevar a cabo este objetivo se siguieron las siguientes estrategias:

Síntesis de ciclometalados de Pd y Pt con ligandos con nitrógeno como átomo donador

Los iminofosforanos que tienen sólo al nitrógeno como átomo donador son estructuralmente similares a las *bases de Schiff* (**Figura 61**), ampliamente estudiadas en nuestro grupo, y también suelen formar compuestos dinucleares con ligandos puente. Por este motivo, se sintetizaron una serie de ciclometalados derivados de anilinas sustituidas y se estudió su reactividad con fosfinas.



Figura 61. Similitud estructural entre paladadiclos derivados de iminofosforanos y bases de Schiff

¹⁸² A. M. Rokhorov, T. Hofbeck, R. Czerwieniec, A. F. Suleymanova, D. N. Kozhevnikov, H. Yersin; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 9637

¹⁸³ R. Cortes, M. Tarrado-Castellarnau, D. Talancon, C. López, W. Link, D. Ruiz, J. J. Centelles, J. Quirante, M. Cascante; *Metallomics*, **2014**, *6*, 622

¹⁸⁴ Y.-M. Ho, N.-P. B. Au, K.-L. Wong, C. T.-L. Chan, W.-M. Kwok, G.-L. Law, K.-K. Tang, W.-Y. Wong, C.-H. E. Ma, M. H.-W. Lam; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4161

¹⁸⁵ C. Bakewell, A. J. P. White, N. J. Long, C. K. Williams; *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2204

¹⁸⁶ M. J. Rodríguez-Alvarez, C. Vidal, J. Diez, J. García-Alvarez; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12927

¹⁸⁷ H. Krawczyk, M. Dziegielewski, D. Deredas, A. Albrecht, L. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 10268

Síntesis de ciclometalados de Pd y Pt con ligandos tridentados [C, N, S] y [C, N, O]

Se sintetizaron una serie de ligandos cuyos heteroátomos coordinantes eran el nitrógeno y el azufre u oxígeno. A diferencia de las tiosemicarbazonas, en estos compuestos, el azufre es un ligando neutro, por lo que no forman estructuras tetraméricas (**Figura 62**). El estudio de la reactividad de estos compuestos con fosfinas es interesante debido a que forman compuestos catiónicos, así como la estructura de los compuestos con difosfinas, ya que tienen distintas posibilidades de coordinación: terminal, puente y quelato.

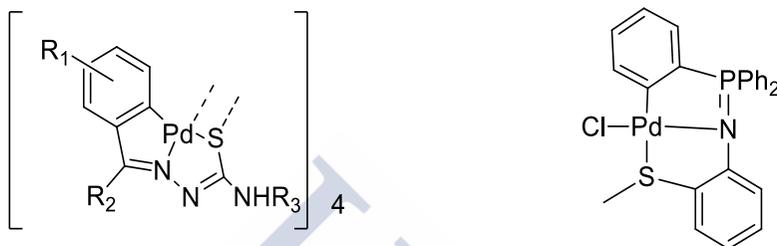


Figura 62. Azufre actuando como un ligando aniónico (izquierda) o neutro (derecha)

Estudio de las propiedades catalíticas de los paladacilos

Para los compuestos de paladio cuyas estructuras estuviesen bien caracterizadas y tuviesen un nivel de pureza adecuado, se estudiaron las propiedades catalíticas en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura. La catálisis se realizó en distintos intervalos de tiempo y temperatura y su porcentaje de conversión se determinó por RMN.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y REACTIVOS



ANÁLISIS ELEMENTAL

Se llevó a cabo en un analizador LECO, modelo CHNS-932; FISIONS modelo EA 1108 o THERMO FINNIGAN, modelo FLASH 1112.

La comparación entre los datos teóricos y los datos obtenidos en un análisis elemental permite determinar si se ha obtenido el compuesto deseado o si está puro; en los compuestos ciclometalados o de coordinación es bastante habitual que se produzca contaminación con Pd (0) o Pt (0), estas impurezas no se detectan con otras técnicas como RMN o IR, pero sí con el análisis elemental. Además, esta técnica puede ayudar a determinar, junto con otras técnicas de caracterización, si un compuesto está ciclometalado o coordinado (**Figura 63**).



Figura 63. Diferencias entre el análisis elemental de un compuesto ciclometalado y un coordinado

ESPECTROSCOPIA IR

Los espectros de absorción de infrarrojo se registraron en un espectrómetro JASCO FT/IR-4600 equipado con un ATR, modelo ATR-PRO ONE y en un espectrómetro VARIAN FT-IR 670.

Se han estudiado las siguientes bandas de vibración con el objetivo de ayudar a caracterizar los nuevos compuestos obtenidos^{188 189 190}.

Banda tensión $\nu(P=N)$

La banda de tensión $\nu(P=N)$ suele ser una señal de intensidad media-fuerte y se sitúa entre los 1100 y los 1500 cm^{-1} ¹⁹¹; al ser un intervalo tan amplio pueden solaparse o confundirse con otras bandas vibracionales como $\nu(C-C)$ aromático. No obstante, otros trabajos han determinado que la banda de tensión del enlace $P=N$ del iminofosforano derivado de anilina y trifenilfosfina está en 1330 cm^{-1} y que podía desplazarse a números de onda más bajos si la anilina se sustituía con grupos desactivantes del anillo aromático¹⁹².

Si el iminofosforano se coordina por el nitrógeno se podrá observar un desplazamiento en la banda de vibración. En los iminofosforanos, el átomo de nitrógeno actúa principalmente como dador σ pero también tiene un leve comportamiento como aceptor π , por lo que, cuando se produce el enlace nitrógeno-metal, este puede retrodonarle carga a los orbitales π^* , disminuyendo la fortaleza del enlace $P=N$. Este hecho se observará en el espectro de infrarrojo como un desplazamiento de la banda de vibración a números de onda inferiores.

Bandas de tensión $\nu(Pd-Cl)$

En los compuestos ciclometalados es habitual ver a los ligandos cloruro actuando como ligandos puente entre dos centros metálicos o como ligandos terminales. Las dos situaciones se pueden comparar en un espectro de infrarrojo lejano^{193 194}.

En el caso de los compuestos con cloros puenteados dos centros metálicos aparecen dos bandas $\nu(Pd-Cl)$ diferentes. La posición de las bandas vendrá determinada por el átomo en posición *trans* al cloro. Los átomos que produzcan mayor *efecto trans* debilitarán más el enlace $Pd-Cl$ y la banda vibracional aparecerá a números de onda inferiores. Otro factor a tener en cuenta es si el compuesto dimérico es *cisoides* o *transoides* (este último suele ser la situación más habitual) (**Figura 64**).

¹⁸⁸ K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Theory and applications in Inorganic Chemistry*. 6th Ed, New Jersey, WILEY, 2009

¹⁸⁹ B. Stuart; *Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications*, WILEY, 2004

¹⁹⁰ R. M. Silverstein, F. X. Webster; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., WILEY, 1997

¹⁹¹ G. Socrates; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Ed., WILEY, 2001

¹⁹² T. P. Braun, P. A. Gutsch, H. Zimmer; *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.*, 1999, 54, 858

¹⁹³ M.T. Pereira, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, 1986

¹⁹⁴ J.M. Vila, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, 1985

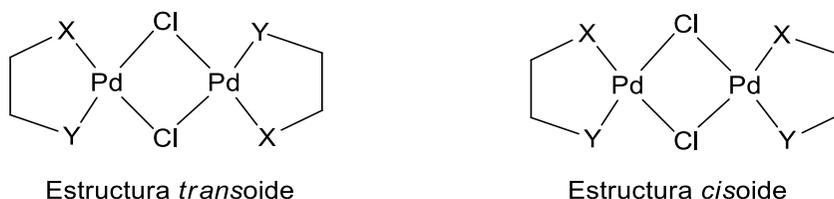


Figura 64. Estructuras *transoide* y *cisoide*

Los átomos habituales en posición *trans* al cloro son el nitrógeno y el carbono. El carbono produce un efecto *trans* más acusado, lo que desplaza la banda de vibración al intervalo de 200-270 cm^{-1} , en el caso del nitrógeno la banda de vibración aparece entre 300 y 370 cm^{-1} .

En el caso de los compuestos con ligando cloro terminal, aparecerá una única banda de vibración $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$, una vez más, el efecto *trans* determinará la situación de la banda: la banda $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ aparecerá en el intervalo 270-310 cm^{-1} para ligandos cloro *trans* a carbono y entre 300-360 cm^{-1} si es a nitrógeno (**Tabla 2**).

Tabla 2. Situación de las bandas de vibración $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$

Tipo de coordinación	<i>trans N</i>	<i>trans C</i>
Terminal	300-360	270-310
Puente	300-370	200-270

Los compuestos ciclometalados de platino presentan bandas de vibración a números de onda muy similares a sus análogos de paladio¹⁹⁵.

Bandas de tensión $\nu(\text{COO})$ del ligando acetato

El ligando acetato se puede coordinar de tres formas al metal; como ligando terminal, quelato o puente (**Figura 65**).

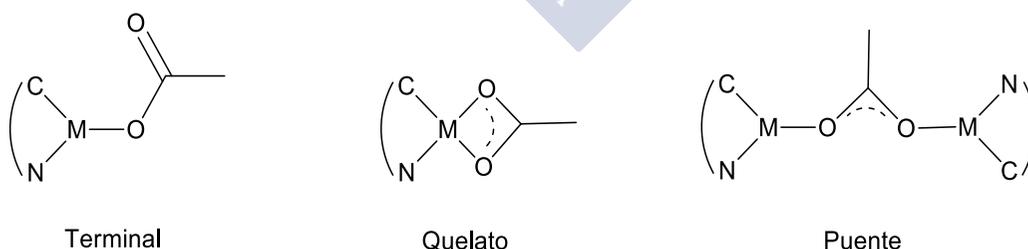


Figura 65. Modos de coordinación del ligando acetato

En este ligando se pueden observar dos bandas de vibración, la de tensión simétrica y la de tensión asimétrica. Mediante la diferencia de número de onda entre las dos bandas se

¹⁹⁵ P. Ranatunge-Bandarage, R. Ramani, B. H. Robinson, J. Simpson; *Organometallics*, **1994**, *13*, 500

puede determinar el modo de coordinación del ligando al metal, como se observa en la **Tabla 3**¹⁹⁶.

Tabla 3. Bandas de vibración del ligando acetato

Ligando	$\nu_{as}(COO)/cm^{-1}$	$\nu_s(COO)/cm^{-1}$	$\Delta = \nu_{as}(COO) - \nu_s(COO)/cm^{-1}$
Libre	1560	1416	144
Terminal	>1560	<1416	290-230
Quelato	<1560	>1416	80-40
Puente	>1560	<1416	170-140

ESPECTROSCOPIA DE RMN

La espectroscopia de RMN es una de las técnicas de determinación estructural más útiles en química, sus grandes ventajas son el ser una técnica rápida, sencilla de realizar, barata y que no implica necesariamente la destrucción de la muestra analizada. La espectroscopia de ¹H es la más utilizada, también es muy habitual registrar el espectro de RMN de otros núcleos como ¹³C o ³¹P.

Los espectros de RMN fueron llevados a cabo en el servicio de RIAIDT (Rede de Infraestructuras de Apoio á Investigación e ao Desenvolvemento Tecnolóxico) de la Universidad de Santiago de Compostela. Los equipos utilizados fueron un Bruker DPX 250 y un equipo Inova 400. Para el procesado se utilizó el programa MestreNova¹⁹⁷.

RMN de ¹H

La espectroscopia de RMN de ¹H fue el método más usado para caracterizar compuestos debido a la sencillez de la técnica y a la gran información aportada por esta. En un espectro de RMN ¹H se pueden distinguir las señales pertenecientes a los protones de los distintos grupos funcionales de una molécula y también la conectividad entre estos analizando los acoplamiento ¹H-¹H o ¹H-³¹P y, en algunos casos ¹H-¹⁹⁵Pt.

Después de la metalación, los espectros de ¹H del ligando y del compuesto ciclometalado difieren significativamente. Estas diferencias proporcionan una valiosa información acerca del compuesto formado mediante la comparación de los espectros de ambos. En el ejemplo que se muestra ahora se detallan los cambios espectrales más significativos que se producen después de la metalación (**Figura 66**).

¹⁹⁶ P. J. Frieiro, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, 2015

¹⁹⁷ C. Cobas *et al.* Mestre Lab Research S.L.

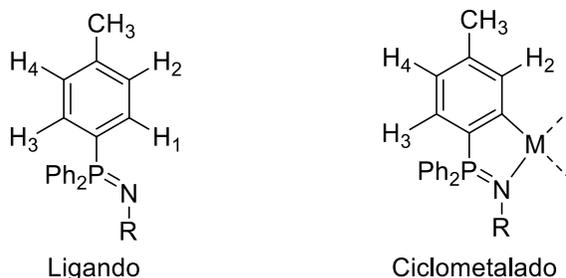


Figura 66. Diferencias entre los protones de un arilo antes y después de la metalación

En el espectro del ligando los tres anillos aromáticos unidos al fósforo producen señales idénticas en el espectro. Los protones H1 y H3 son químicamente equivalentes y aparecen como un doblete de dobletes, debido a su acoplamiento con el fósforo y con los protones H2 y H4; estos a su vez también son equivalentes entre ellos y aparecen como un único doblete al acoplarse con H1 y H3. Sin embargo, en el compuesto ciclometalado, el anillo metalado origina señales distintas a los otros dos arilos unidos al fósforo. H2 aparece como un singlete y, en general, se desplaza a campo bajo. H3 y H4 suelen aparecer a desplazamientos químicos distintos, generalmente se apantallan.

Al enlazarse un ligando fosfina al metal ciclometalado el espectro de ^1H se suele complicar de forma significativa, debido que aparecen las señales de un gran número de protones en un intervalo de apenas 2 ppm. Además, los anillos aromáticos generan campos magnéticos locales que pueden apantallar o desapantallar las señales de otros protones que estén físicamente cerca (**Figura 67**).

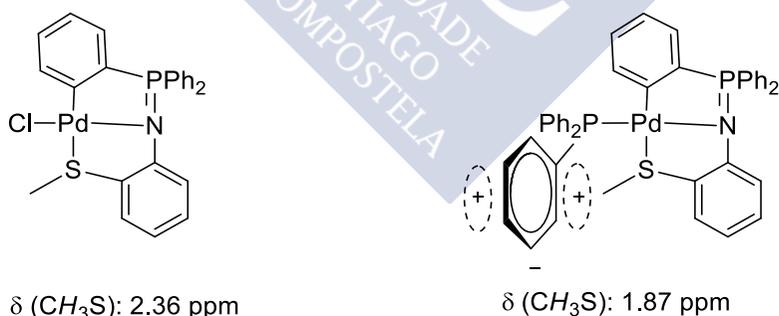


Figura 67. Apantallamiento de un metilo por un campo magnético local

RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

En los derivados de iminofosforanos ciclometalados y sustituidos con ligandos fosfina, debido al gran número de protones aromáticos, la técnica de RMN de ^{31}P se convierte en una herramienta muy útil y casi imprescindible. La ventana espectral de los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ es significativamente más grande que la de los espectros de ^1H ¹⁹⁸, y suele haber muy pocas señales presentes y bien diferenciadas, por lo que suelen ser fáciles de asignar^{199 200 201} (**Tabla 4**).

 Tabla 4. Desplazamientos químicos de distintas fosfinas en espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

Fosfina	δ/ppm
PPh_3	-4.7
$\text{P}(p\text{-tol})_3$	-8.0
$\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	-10.8
PPh_3O	27.0
$\text{P}(p\text{-tol})_3\text{O}$	29.9
$\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{O}$	29.9
dppm	-21.3
dppe	-12.1
dppp	-16.6
dppf	-19.8
$\text{cis-}[\text{PdCl}_2\text{dppm}]$	-53.7
$\text{cis-}[\text{PtCl}_2\text{dppm}]$	-63.9

Además de que permite determinar si el compuesto está contaminado con un exceso de fosfina o si se ha producido la oxidación de una fosfina, la gran utilidad de la espectroscopia de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en estos compuestos es la de determinar el modo de coordinación de las fosfinas al metal (**Figura 68**).

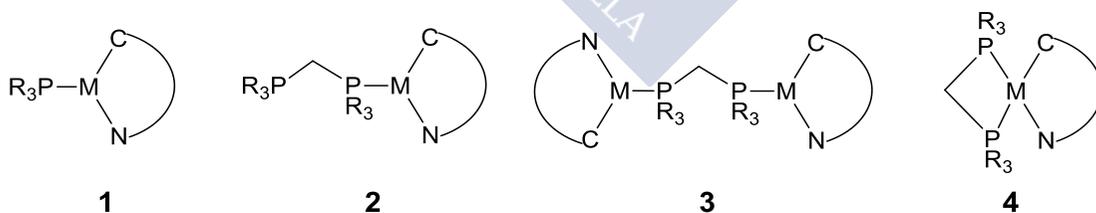


Figura 68. Modos de coordinación de los ligandos fosfina

¹⁹⁸ Olaf Kühn; “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*”, Berlin, SPRINGER, 2008

¹⁹⁹ M. N. Chevykalova, L. F. Manzhukova, N. V. Artemova, Yu. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev; *Russ. Chem. Bull., In. Ed.*, 2003, 52, 78

²⁰⁰ S. A. Al-Jibori, A. I. Abdullah, T. A. K. Al-Allaf; *Transition Met. Chem.*, 2007, 32, 398

²⁰¹ A. S. J. Bomfim, F. P. de Souza, C. A. L. Filgueiras, A. G. de Sousa, M. T. P. Gambardella; *Polyhedron*, 2003, 22, 1567

Caso 1, ligando fosfina terminal. Su señal aparecerá en el espectro como un singlete.

Caso 2, ligando difosfina terminal. Los dos fósforos no son equivalentes, el que está enlazado al metal aparecerá más desapantallado. Si la cadena que une ambos fósforos es corta, como en el ejemplo mostrado, las señales aparecerán como dos dobletes con idénticas constantes de acoplamiento.

Caso 3, ligando difosfina bidentado puente. Si ambos fósforos son magnéticamente equivalentes aparecerá un único singlete.

Caso 4, ligando difosfina bidentado quelatando al metal. Los fósforos son distintos debido al efecto *trans*, la señal correspondiente al fósforo *trans* al carbono será la que aparezca más apantallada. Las señales serán dos dobletes con idéntica constante de acoplamiento.

En el caso de los compuestos ciclotmetalados de platino, se obtiene incluso más información en estos espectros. Esto es debido a que el platino tiene un isótopo activo en RMN, el ^{195}Pt , cuya abundancia es del 33.8%, por lo que se pueden observar los acoplamientos ^{31}P - ^{195}Pt , apareciendo estos como *satélites* de las señales (**Figura 69**). Midiendo la constante de acoplamiento de los satélites se puede averiguar por cuantos enlaces están separados el fósforo del platino.

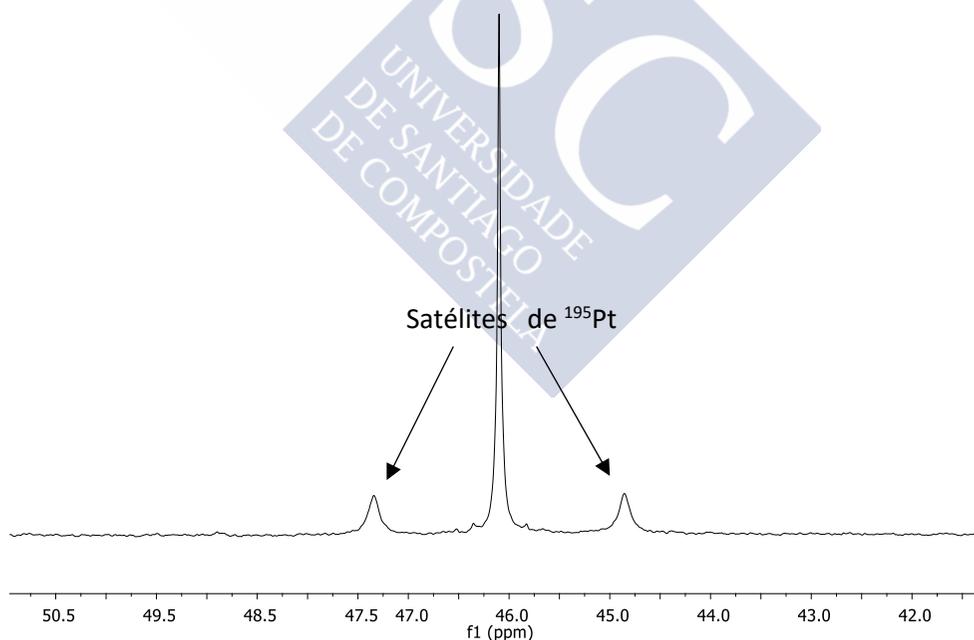


Figura 69. Satélites de ^{195}Pt

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para algunos de los compuestos sintetizados en este trabajo se han obtenido cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X. Los datos de difracción de rayos X fueron recogidos en un difractómetro automático ENRAF-NONIUS modelo MACH3, en un BRUKERSMART 1000 CCD, en Bruker KAPPA-APEX II y en un NONIUS FR591-KAPPACCD2000. Para el control de los difractómetros se emplearon los programas CAD4-Express Software (Nonius, 1994), BRUKER SMART²⁰² y Nonius Collect-HKL2000. Los efectos Lorebtz y la polarización fueron corregidos en la totalidad de las reflexiones medidas²⁰³. Se efectuó, además, una corrección de absorción empleando un método semiempírico (SADABS)²⁰⁴ basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa de F₂. Los átomos de hidrógeno se incorporaron en los modelos en posiciones calculadas geoméricamente y se refinaron vinculados al átomo al que estaban unidos. Se continuó el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides. Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas SHELXS-86²⁰⁵, SHELXL-97²⁰⁶, SIR-92²⁰⁷, SIR-97, SIR-2004²⁰⁸ y DIRDIF-99²⁰⁹, todos ellos incluidos en el paquete del software winGX²¹⁰, para las representaciones se emplearon los programas Ortep3v2²¹¹, PLUTON²¹², Mercury 3.6 y POVRay v3.62. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las International Tables for X-ray Crystallography²¹³.

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización extremadamente útil que permite determinar la estructura de un compuesto en estado sólido si se ha obtenido un monocristal adecuado de este para analizar. Para lograr la cristalización, el método más empleado en este trabajo fue la evaporación lenta de una muestra disuelta en cloroformo, aunque en algunos casos se emplearon mezclas de disolventes (cloroformo/etanol, cloroformo/diclorometano, etc.). Otra alternativa empleada fue el provocar la difusión de

²⁰² SMART diffractometer control software; Bruker Analytical X-Ray Instruments: Madison, WI, **1998**

²⁰³ SAINT integration software; Bruker-AXS Inc.: Madison, WI, **2004**

²⁰⁴ G.M. Sheldrick; SADABS: *A program for absorption correction with the Siemens SMART system*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **2003**

²⁰⁵ G.M. Sheldrick; Shelxs-86. *Program for the solution of crystal structures from X-Ray diffraction data*. University of Göttingen, Alemania, **1986**

²⁰⁶ G.M. Sheldrick; *Acta. Cryst. A.* **1990**, *46*, 467

²⁰⁷ A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi; *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343

²⁰⁸ M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori R. Spagna; *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381

²⁰⁹ P.T. Beurskens *et al.* The DIRDIF program system, Crystallographic Lab, University of Nijmegen, The Netherlands

²¹⁰ L.J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837

²¹¹ L.J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565

²¹² A.L. Speck; *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7

²¹³ *International Tables for X-Ray Cryst.* Kluwer Academic Publishers: Holanda, vol. C, **1995**

vapor de hexano en una disolución de cloroformo que contenía la muestra con el fin de cristalizar el compuesto.

La resolución de una estructura cristalina aporta valiosos datos tales como la conectividad de los átomos, las distancias, ángulos de enlace e interacciones supramoleculares.

Distancias de enlace

El estudio de las distancias de enlace de una estructura cristalina sirve para obtener información sobre el tipo y orden de enlace entre los átomos. Para realizar este estudio se deben conocer los radios covalentes de los átomos implicados, obtenidos tanto de forma directa a partir del correspondiente enlace homonuclear sencillo, o de forma indirecta por la diferencia del radio covalente en un enlace heteronuclear. En la **Tabla 5** se recogen los radios covalentes de los átomos correspondientes a los compuestos sintetizados en este trabajo²¹⁴.

Tabla 5. Radios covalentes de distintos átomos

Elemento	Radio covalente/Å
H	0.37
C	0.77
N	0.75
P	1.10
O	0.73
S	1.02
Cl	0.99
Pd	1.31
Pt	1.28

La relación entre los radios covalentes de dos átomos y sus distancias de enlace se puede determinar por la siguiente ecuación²¹⁵:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 9\Delta X$$

En esta ecuación r representa los radios covalentes en pm y ΔX la diferencia de electronegatividades de los átomos A y B en unidades de Pauling. Posteriormente se estableció una ecuación más precisa²¹⁶:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 7(\Delta X)^2$$

²¹⁴ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication N° 11; Supplement 1956-1959, Special Publication N°18, Chemical Society London, **1958**

²¹⁵ V. Schomaker, D.P. Stevenson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 37

²¹⁶ W.W. Poterfield; *Inorganic Chemistry*, Addison-Wesley, **1984**, 167

No obstante, en muchos casos se puede establecer, sin cometer un gran error, que la distancia interatómica es igual a la suma de los radios covalentes de los átomos.

Interacciones supramoleculares

Hasta el nacimiento de la química supramolecular, se estudiaban las moléculas como entes individuales y no se le concedía importancia a como se organizaban entre ellas. Jean Marie Lehn, definió la química supramolecular como la química de los enlaces intermoleculares²¹⁷, la que estudia las estructuras y funciones de entidades formadas por dos o más especies químicas. Las interacciones son débiles y no covalentes, dos de las más importantes son los enlaces de hidrógeno y las interacciones π - π .

El enlace de hidrógeno ha sido ampliamente estudiado debido a su importancia en sistemas biológicos^{218 219}, es el responsable de las estructuras secundarias y terciarias de las proteínas. Existen distintos tipos de enlaces de hidrógeno^{220 221} y dependen del ángulo de enlace, cuando es de 180° la interacción es fuerte y el hidrógeno está a una distancia casi equidistante del átomo donador y del aceptor. Si la interacción es débil, el ángulo de enlace será distinto de 180° y el hidrógeno se situará más cerca del átomo donador (**Figura 70**).

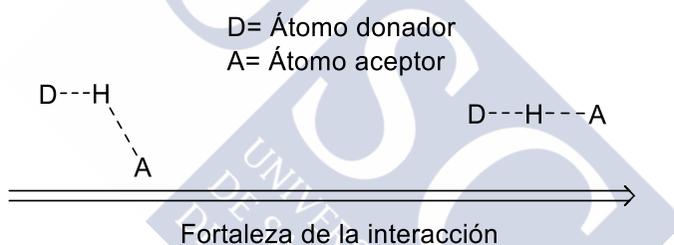


Figura 70. Enlaces de hidrógeno

Las interacciones π - π o aromáticas-aromáticas se definen como fuerzas intermoleculares no covalentes. Estas fuerzas explican la formación de algunas estructuras moleculares en compuestos tan importantes como los ácidos nucleicos. Se considera que este tipo de interacciones son fuerzas electrostáticas y de van der Waals, existiendo en los sistemas aromáticos un “armazón σ ” y una “nube π ”. La atracción electrostática σ - π favorece este tipo de interacciones y determina la mejor geometría para que estas interacciones tengan lugar. Se conocen dos tipos de interacciones, las de tipo T y las interacciones “cara a cara” (**Figura 71**).

²¹⁷ J. M. Lehn; *Science*, **1985**, 227, 849

²¹⁸ L.F. Lindoy, I. Atkinson; “*Self-Assembly in Supramolecular Systems. The Royal Society of Chemistry*”, Gran Bretaña, **2000**

²¹⁹ G.A. Jeffrey; “*An Introduction to hydrogen bonding*”, Oxford University Press, E.E.U.U. **1997**

²²⁰ J. E. Huhhey, E.A. Keiter, R.L. Keiter; “*Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*”, Oxford University Press, **2003**, 318

²²¹ W.C. Hamilton, J.A. Ibers; “*Hydrogen Bonding in Solids*”, *J. Appl. Cryst.* **1968**

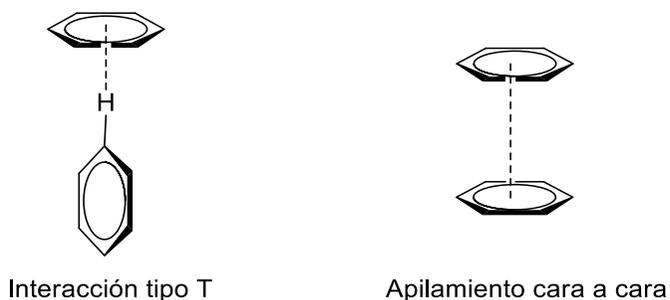


Figura 71. Interacciones entre anillos aromáticos

Las interacciones cara a cara pueden ser entre los dos anillos superpuestos lo que comúnmente se conoce como tipo sándwich, o bien entre dos anillos paralelos desplazados entre sí²²². Este desplazamiento relativo de un anillo sobre otro puede medirse con los ángulos β , γ , y la distancia entre planos (Figura 72). En función de los valores de estos parámetros puede considerarse que existen interacciones π - π de mayor o menor fortaleza²²³. Para mayor sencillez en la presente memoria se considera que la interacción π - π existe cuando la distancia entre centroides ($d_{Cg(J)-Cg(I)}$) es menor a 4.0 Å y los ángulos β y γ son inferiores a 40°.

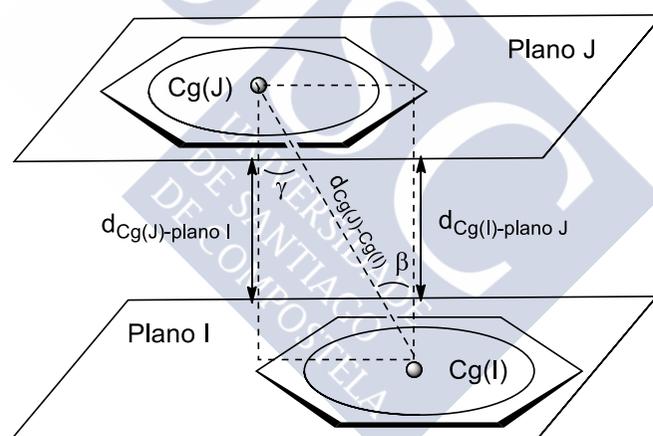


Figura 72. Parámetros de interacción π - π

²²² M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887

²²³ C. Janiak; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885

REACTIVOS Y DISOLVENTES

Reactivos orgánicos

Se utilizaron directamente sin necesidad de purificación previa.

- **Anilinas**

- 2-(feniltio)anilina (Fluka 98%)
- 2-Hidroxianilina (Aldrich 99%)
- 2-(metiltio)anilina (Avocado 98%)
- 2,4,6-Timetilanilina (Aldrich 98%)
- 3-Bromoanilina (ABCR 98%)
- 3-Nitroanilina (Carlo Erba 98.5%)
- 4-Bromoanilina (Aldrich 97%)
- 4-Cloroanilina (ABCR 98%)

- **Fosfinas**

- Trifenilfosfina (Avocado 99%)
- Tris-(4-metilfenil)fosfina (Aldrich 98%)
- Tris-(4-metoxifenil)fosfina (Aldrich 95%)
- 1,1'-Bis(difenilfosfina)metano (Fluka 97%)
- 1,1'-Bis(difenilfosfina)etano (Aldrich 97%)
- 1,1'-Bis(difenilfosfina)etileno (Aldrich 98%)
- 1,1'-Bis(difenilfosfina)propano (Aldrich 97%)
- 1,1'-Bis(difenilfosfina)butano (Aldrich 98%)
- 1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno (Aldrich 97%)

- **Otros**

- Ácido fenilborónico (Fluka 97%)
- 4-Bromoacetofenona (Aldrich 98%)

Reactivos inorgánicos

Acetato de paladio (Fluka 98%)

Tetracloropaladato de sodio (Aldrich 98%)

Tetracloropaladato de potasio (Aldrich 98%)

Cloruro de paladio (ABCR 97%)

Tetracloroplatinato de potasio (Pressure)

[Pt(DMSO)₂Cl₂] Sintetizado según métodos bibliográficos

Acetato sódico anhidro (Panreac 99%)

Cloruro de litio (Aldrich 99%)

Fosfato de potasio (Aldrich 98%)

Hexafluorofosfato amónico (Aldrich 99.5%)

Nitrito sódico (Probus 97%)

Azida sódica (Aldrich 99%)

Sulfato sódico anhidro (Panreac)

Disolventes y ácidos

En los casos en los que se trató o purificó previamente el disolvente se indicó en la parte experimenta, en los demás casos se emplearon sin purificación previa.

Acetona (Panreac 99.5%)

Acetato de etilo

Cloroformo (Scharlau)

Cloroformo deuterado (Aldrich)

Diclorometano (Scharlau)

Éter dietílico (Technical)

Etanol absoluto (Scharlau)

Hexano

Metanol (Scharlau)

Tetrahidrofurano (Aldrich)

Ácido clorhídrico 37 %



SÍNTESIS DE PALADACICLOS
DERIVADOS DE LIGANDOS
IMINOFOSFORANO
TRIDENTADOS [C,N,S] Y [C,N,O]



ANTECEDENTES

Para que un compuesto ciclometalado sea tal debe de tener un enlace σ metal-carbono y otro metal-heteroátomo formando un ciclo. La naturaleza del carbono metalado puede ser variada, lo más común es que se trate de un carbono sp^2 aromático, pero también puede ser un carbono sp^2 no aromático²²⁴, perteneciente a un iluro de fósforo²²⁵, un carbeno²²⁶, un carbono²²⁷ sp^3 e incluso el carbono de un ciclopentadienilo²²⁸.

En cuanto al heteroátomo, en los paladaciclos la situación más habitual es que se trate de un nitrógeno imínico, pero se debe tener en cuenta que el nitrógeno no forma enlaces particularmente fuertes con el Pd (II). Según la teoría ácido-base de Pearson²²⁹⁻²³⁰, el nitrógeno se clasificaría como una base *dura* y el paladio como un ácido *blando*, lo que implica que formarían compuestos de coordinación relativamente poco estables. Por este motivo, a pesar de que el efecto quelato estabiliza al compuesto ciclometalado, a veces se produce un intercambio de ligandos, rompiéndose el enlace N-Pd, al reaccionar con otros ligandos²³¹ (**Figura 73**).



Figura 73. Ruptura del enlace N-Pd

Pueden existir más heteroátomos que coordinen al metal, estabilizándolo u otorgándole determinadas propiedades. El azufre es un átomo que se coordina con facilidad al paladio ya que es una *base de Pearson blanda*, ya sea como un ligando neutro²³² o como

²²⁴ S. Tenreiro, G. Alberdi, J. Martínez, M. López-Torres, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. M. Vila; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 145

²²⁵ S. J. Sabounchei, A. Sedghi, A. Hashemi, M. Hosseinzadeh, M. Bayat, R. W. Gable; *Appl Organometal Chem.* **2017**, 3850

²²⁶ M. C. Korukcu, N. Coskun; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *832*, 47

²²⁷ L. Dang, J. Guo, H. Song, B. Liu, B. Wang; *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 17177

²²⁸ C. J. Richards; *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*, **2010**

²²⁹ R. G. Pearson; *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581

²³⁰ R. G. Pearson; *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 643

²³¹ R. Bosque, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardía, X. Solans; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *453*, 147

²³² D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y.-S. Liu; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9531

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

uno aniónico, como es el caso de las tiosemicarbazonas²³³. Por estos motivos es habitual verlo en ciclometalados con ligandos tipo *pinza*^{234 235} (**Figura 74**).

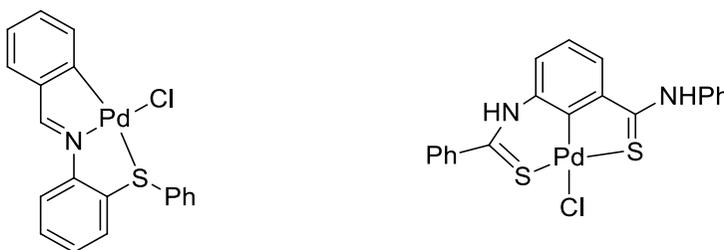


Figura 74. Ligandos tridentados con azufre

Si nos centramos en los compuestos de coordinación de paladio con iminofosforanos, encontraremos varios ejemplos de ligandos multidentados^{236 237}, pero en la mayoría de los casos son compuestos quelato que carecen del enlace metal-carbono y no se pueden clasificar como ciclometalados (**Figura 75**).

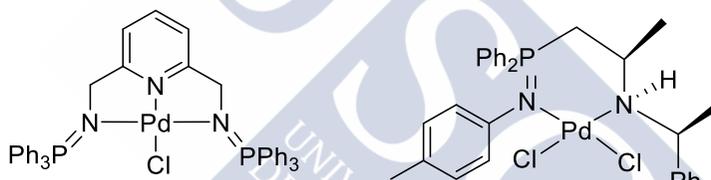


Figura 75. Compuestos de coordinación de paladio

En el grupo de investigación en el que se llevó a cabo este trabajo existen numerosos precedentes de síntesis de paladacilos con ligandos multidentados $[C,N,S]$ ²³⁸ $[C,N,O]$ ²³⁹ o $[C,N,N]$ ²⁴⁰ aunque no se habían sintetizado hasta ahora compuestos ciclometalados con ligandos iminofosforano. Debido a esto se decidió aprovechar la amplia experiencia del grupo de investigación para sintetizar nuevos compuestos con ligandos iminofosforano tridentados, y explorar su reactividad frente a fosfinas.

²³³ M. Adams, C. de Kock, P. J. Smith, K. Chibale, G. S. Smith; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 736, 19

²³⁴ D. V. Aleksanyan, Z. S. Klemenkova, A. A. Vasil'ev, A. Y. Gorenberg, Y. V. Nelyubina, V. A. Kozlov; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 3216

²³⁵ C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardía; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 258

²³⁶ T. Cheisson, A. Auffrant; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 2069

²³⁷ M. Alajarin, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, R. Raja, D. Bautista, R.-A. Orenes; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 12259

²³⁸ M. T. Pereira, J. M. Antelo, L. A. Adrio, J. Martínez, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, J. M. Vila; *Organometallics*, **2014**, 33, 3265

²³⁹ A. Fernández, M. López-Torres, J. J. Fernández, D. Vázquez-García, J. M. Vila; *J. Chem. Ed.* 2012, **89**, 156

²⁴⁰ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, A. Varela, M. T. Pereira, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Organometallics*, **2011**, 30, 396

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

Como se explicó en la introducción, los iminofosforanos pueden ser sintetizados principalmente por dos vías:

- La reacción de Staudinger, que implica la oxidación de una fosfina con una azida orgánica para dar el correspondiente iminofosforano.
- La reacción de Kirsanov, que se basa en la reacción de un dihaluro de fosfina (generalmente un dibromuro) con una amina, para formar el iminofosforano con la consecuente liberación de un ácido hidrácido.

La elección de que reacción es la más adecuada para la síntesis del ligando depende de varios factores.

La síntesis de Staudinger es rápida, de buen rendimiento y muy “limpia”, no genera productos de reacción secundarios y existen multitud de fosfinas comerciales con las que sintetizar iminofosforanos muy variados. La limitación de esta reacción es, básicamente, que antes hay que sintetizar una azida orgánica adecuada y que estas pueden ser explosivas.

Las ventajas de la reacción de Kirsanov son que se puede sintetizar un gran número de iminofosforanos variando únicamente la amina de partida. Las desventajas son que el dibromuro de trifenilfosfina es muy reactivo frente al agua, por lo que debe manejarse en caja seca y utilizar disolventes anhidros, también es muy reactivo frente a otros nucleófilos y es incompatible con algunos grupos funcionales.

En este trabajo se decidió optar por la reacción de Staudinger, debido a que es muy sencillo obtener azidas a partir de aminas aromáticas con alto rendimiento y a que, mediante esta síntesis, se podían sintetizar numerosos ligandos con fosfinas de distintos sustituyentes. Aunque las azidas pueden ser explosivas, se consideran seguras a las azidas orgánicas que contengan más átomos de carbono que de nitrógeno²⁴¹.

²⁴¹ S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5188

Síntesis de las azidas precursoras

Las azidas orgánicas se pueden sintetizar con facilidad mediante la reacción de una azida inorgánica con una sal de diazonio sintetizada *in situ*. El mecanismo de esta reacción es más complejo de lo que puede parecer (**Figura 76**), en ningún momento se produce la ruptura del enlace nitrógeno-carbono, sino que la azida ataca al diazonio formándose un pentazol, este a su vez evoluciona isomerizándose de distintas formas y acaba descomponiéndose liberando nitrógeno y formándose la azida orgánica²⁴².

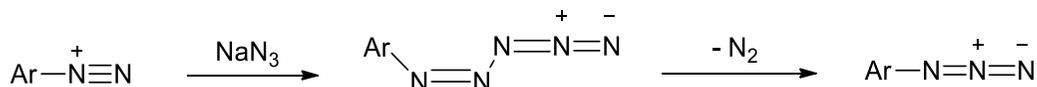
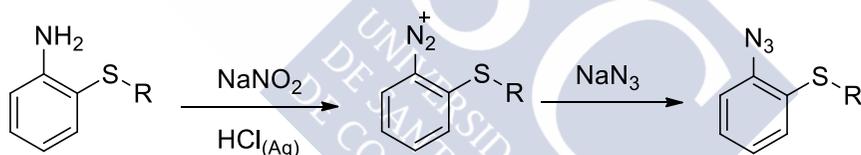


Figura 76. Mecanismo de formación de una azida

Procedimiento experimental

La síntesis de las azidas precursoras se realiza por una reacción de diazotización de las anilinas con nitrito sódico en medio ácido para dar lugar a una sal de diazonio, que es inestable, por lo que la reacción debe hacerse entre 0 y 5 °C. Inmediatamente después de formarse se hace reaccionar con azida sódica para obtener la azida aromática.



En un balón de 100 mL se introdujeron 1000 mg de anilina a la que se añadieron 2 cm³ de agua, 3 cm³ de HCl concentrado y 15 cm³ de acetato de etilo. El balón se enfrió en un baño de hielo hasta que la temperatura bajó de los 5 °C. A la mezcla de la reacción se le añadió lentamente y sin que la temperatura rebasase los 5 °C una disolución acuosa fría de NaNO₂ con un exceso molar del 70 % y se agitó durante 30 minutos hasta la formación del diazonido. Después se le añadió lentamente un exceso molar del 70 % de NaN₃ disuelto en agua para formar la azida. Después de 30 minutos de agitación entre una temperatura de 0-5 °C la azida orgánica se extrajo con acetato de etilo, a continuación la fase orgánica se lavó con agua, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a vacío obteniéndose la azida orgánica correspondiente.

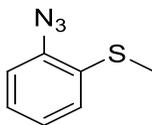
Tabla 6. Azidas sintetizadas y reactivos empleados

Azida	R	Anilina/mg	NaNO ₂ /mg	NaN ₃ /mg
A1	Me	1000	850	794
A2	Ph	1000	585	550

²⁴² R. Huisgen I. Ugi, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 705

Datos analíticos

A1



Fórmula molecular: C₇H₇N₃S

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.9; H, 4.3; N, 25.4; S, 19.4

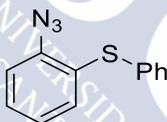
% Experimental: C, 51.0; H, 4.3; N, 25.3; S, 19.3

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.45 (s 3H, CH₃S); 7.09-7.24 (m 4H, H-Ar)

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 86.0 %

A2



Fórmula molecular: C₁₂H₉N₃S

Análisis elemental: % Calculado: C, 63.4; H, 3.5; N, 18.5; S, 14.1

% Experimental: C, 63.6; H, 3.5; N, 18.5; S, 14.2

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.00-7.37 (m, 9H, H-Ar)

Aspecto: Líquido amarillo

Rendimiento: 95.8 %

Síntesis de ligandos iminofosforano derivados de tioanilinas

La reacción de Staudinger es una síntesis para producir iminofosforanos a partir de azidas orgánicas y fosfinas con rendimientos casi cuantitativos. El mecanismo de reacción implica el ataque nucleófilo de la fosfina a la azida, formándose una fosfazida, que se descompone en nitrógeno y el correspondiente iminofosforano mediante un mecanismo que implica un estado de transición con un anillo de cuatro miembros²⁴³ (**Figura 77**).

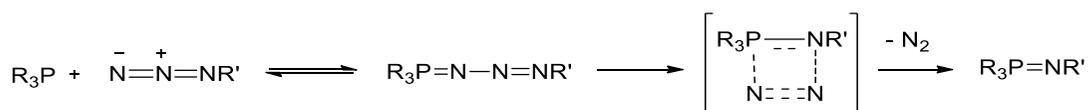


Figura 77. Mecanismo de la reacción de Staudinger

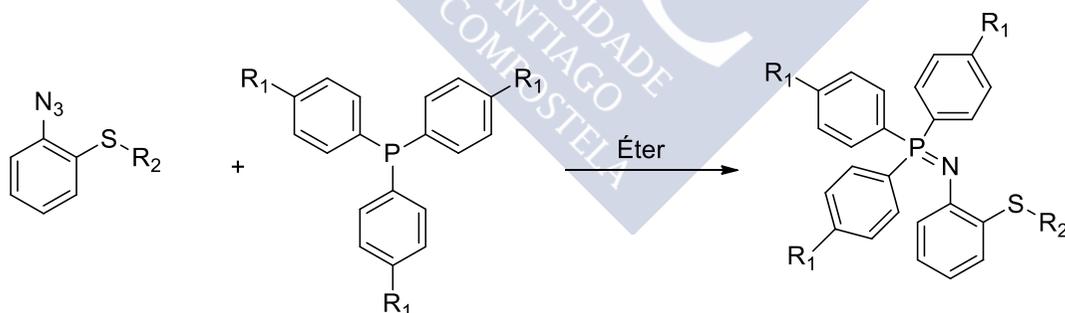
Se puede llevar a cabo en numerosos disolventes, en este trabajo se ha utilizado éter. Se debe evitar el uso de disolventes con alto contenido en agua, porque los iminofosforanos se hidrolizan fácilmente en presencia de la misma para formar la correspondiente amina y óxido de fosfina²⁴⁴ (**Figura 78**).



Figura 78. Hidrólisis de un iminofosforano

Procedimiento experimental

La síntesis de los ligandos iminofosforano se llevó a cabo mediante la reacción entre una azida y la fosfina en dietil éter.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares de la azida y de la fosfina correspondiente y se les añadieron 15 cm³ de dietil éter. La reacción se agitó durante 18 horas observándose la liberación de nitrógeno, posteriormente se evaporó a vacío, incluso en los casos en los que apareció algún precipitado debido a la baja solubilidad del producto, obteniéndose el correspondiente iminofosforano.

²⁴³ S. Liu, K. J. Edgar; *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 2556

²⁴⁴ Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhim; *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 1353

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Tabla 7. Ligandos sintetizados y reactivos utilizados

Ligando	R_1	R_2	Azida/mg	Fosfina/mg
L1	H	Me	400	635
L2	CH ₃	Me	163	300
L3	OMe	Me	300	640
L4	H	Ph	300	346
L5	CH ₃	Ph	300	402
L6	OMe	Ph	300	640

Caracterización de ligandos mediante espectroscopia de RMN

Se pueden caracterizar los ligandos sintetizados mediante espectroscopia de RMN de ^1H y de ^{31}P ; dado que son compuestos con similitudes estructurales, a continuación, se analizarán algunas pautas que se repiten en los datos obtenidos de por resonancia magnética.

En todos los compuestos, los tres grupos arilo unidos al fósforo son equivalentes en RMN de ^1H , y sus protones darán lugar en el espectro a 3 señales (o 2 en caso de estar *para*-sustituídos). Los protones en posición *orto*, se acoplan al ^{31}P con una constante de acoplamiento que se suele situar entre 11.5 y 12.3 Hz y a los protones en posición *meta* con una constante de acoplamiento comprendida entre 7.4 y 8.7 Hz, observándose en el espectro de RMN de ^1H como un *doble de dobletes*. Los protones *meta* también se pueden acoplar con el fósforo a 4 enlaces, pero como la constante de acoplamiento es pequeña (2-3 Hz) pocas veces se puede apreciar (**Figura 79**).

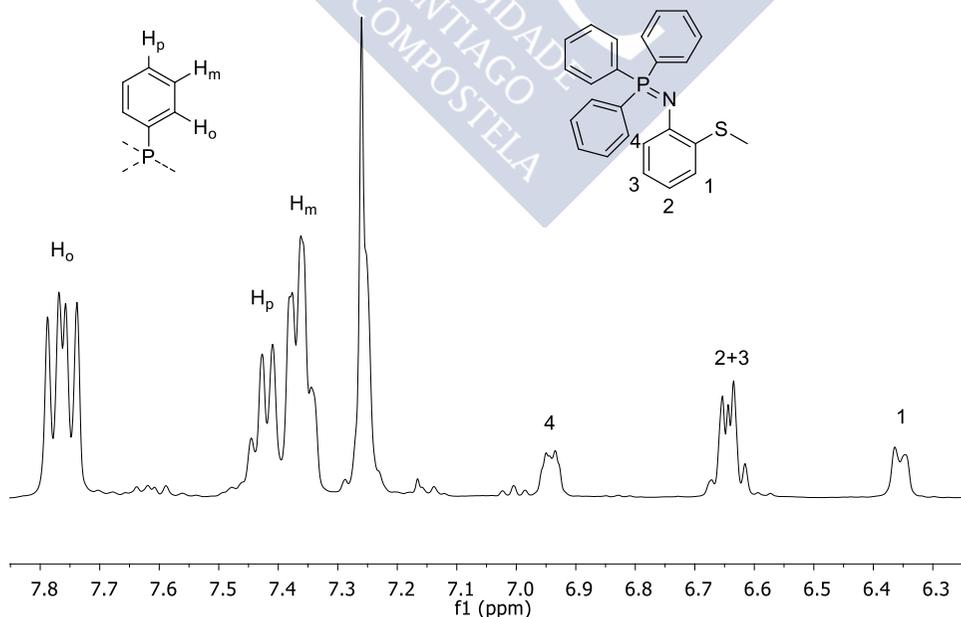


Figura 79. Asignación de las señales del compuesto L1 en el espectro de RMN de ^{31}P

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ los iminofosforanos muestran todos un único singlete que aparece entre -0.5 y 0.5 ppm (**Figura 80**).

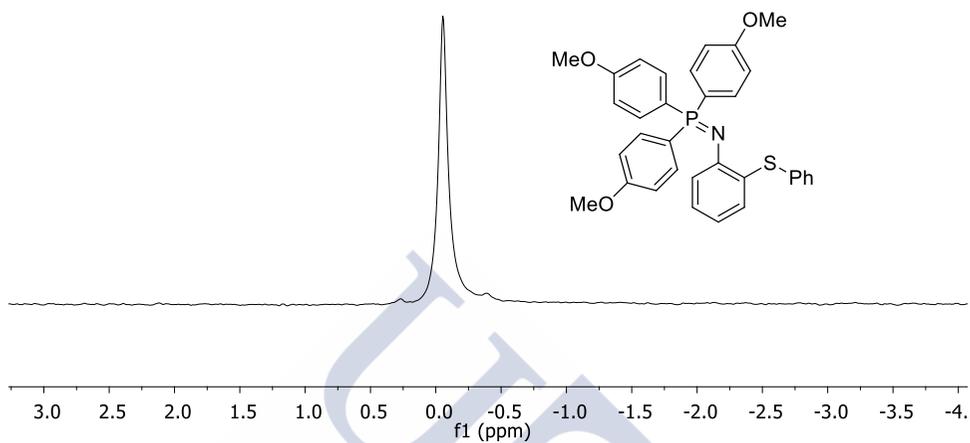
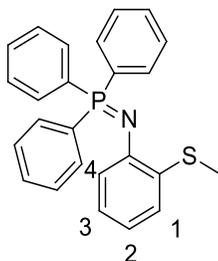


Figura 80. Espectro de RMN de ^{31}P del ligando L6

Datos analíticos

L1



Fórmula molecular: C₂₅H₂₂NPS

Análisis elemental: % Calculado: C, 75.2; H, 5.6; N, 3.5; S, 8.0

% Experimental: C, 75.5; H, 5.8; N, 3.5; S, 7.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.36 (s 3H, CH₃S) 6.36 (d, 1H ³J^{H-H} 7.0 Hz, H4) 6.64 (m 2H, H2, H3) 6.94 (d, 1H ³J^{H-H} 6.6 Hz, H1) 7.21 (m 6H, m-Ar) 7.42 (m 3H, p-Ar) 7.76 (dd, 6H, ³J^{H-H} 7.60, ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar).

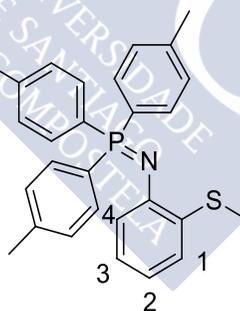
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.76 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1326 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 95.7 %

L2



Fórmula molecular: C₂₈H₂₈NPS

Análisis elemental: % Calculado: C, 76.2; H, 6.4; N, 3.2; S, 7.3

% Experimental: C, 76.2; H, 6.5; N, 3.2; S, 7.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.36 (s 9H, CH₃Ar) 2.40 (s, 3H, CH₃S) 6.39 (m, 1H, H4) 6.67 (m 2H, H2, H3) 6.97 (m, 1H, H1) 7.36 (m 6H, m-Ar) 7.68 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 11.8 Hz, o-Ar).

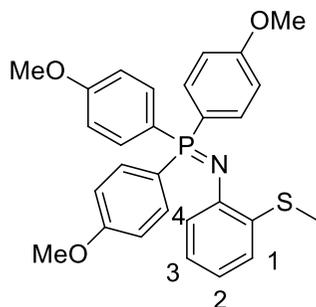
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.05 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1327 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 91.5 %

L3



Fórmula molecular: C₂₈H₂₈NO₃PS

Análisis elemental: % Calculado: C, 68.7; H, 5.8; N, 2.7; S, 6.6

% Experimental: C, 68.7; H, 5.9; N, 2.7; S, 6.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.35 (s 3H, CH₃S) 3.74 (s 9H, CH₃O) 6.35 (m, 1H, H₄) 6.63 (m 2H, H₂, H₃) 6.87 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7, ³J^{H-P} 1.9 Hz, m-Ar) 6.92 (m 1H, H₁) 7.66 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.5 Hz, o-Ar)

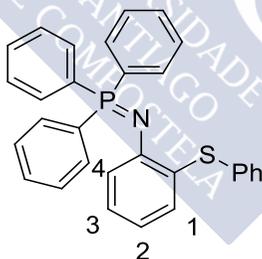
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -0.14 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1333 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 83.1 %

L4



Fórmula molecular: C₃₀H₂₄NPS

Análisis elemental: % Calculado: C, 78.1; H, 5.2; N, 3.0; S, 7.0

% Experimental: C, 78.2; H, 5.3; N, 2.9; S, 6.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.48 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H₁) 6.56 (m, 1H, H₂) 6.79 (m, 1H, H₃) 6.96 (d, 1H ³J^{H-H} 7.7 Hz, H₄) 7.18 (m, 1H, p-PhS) 7.24 (m, 2H, m-PhS) 7.42 (m, 8H, m-Ar + o-PhS) 7.51 (m, 3H, p-Ar) 7.72 (dd, 6H, ³J^{H-P} 12.1, ³J^{H-H} 7.4 Hz, o-Ar)

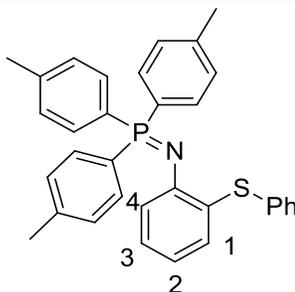
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -0.57 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1338 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 80.0%

L5



Fórmula molecular: C₃₃H₃₀NPS

Análisis elemental: % Calculado: C, 78.7; H, 6.0; N, 2.8; S, 6.4

% Experimental: C, 78.9; H, 6.1; N, 2.7; S, 6.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.38 (s, 9H, CH₃-Ar) 6.48 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H1) 6.53 (m, 1H, H2) 6.78, (m, 1H, H3) 6.95 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, H4) 7.22 (m, 9H, *m*-Ar, *m*-PhS, *p*-PhS) 7.41 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-PhS) 7.61 (dd, 6H, ³J^{H-P} 11.9, ³J^{H-H} 8.0 Hz, *o*-Ar)

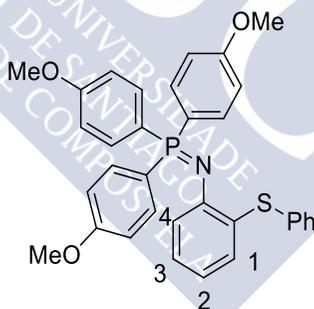
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.25 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1335 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 88.4 %

L6



Fórmula molecular: C₃₃H₃₀NO₃PS

Análisis elemental: % Calculado: C, 71.9; H, 5.5; N, 2.5; S, 5.8

% Experimental: C, 72.0; H, 5.7; N, 2.4; S, 5.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.82 (s, 9H, CH₃O) 6.54 (m, 2H, H1, H2) 6.80 (m, 1H, H3) 6.92 (dd, 6H, ³J^{H-P} 2.0, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *m*-Ar) 6.96 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, H4) 7.19 (m, 1H, *p*-PhS) 7.26 (m, 2H, *m*-PhS) 7.43 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.4 Hz, *o*-PhS) 7.66 (dd, 6H, ³J^{H-P} 11.5, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -0.05 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1341 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 82.5 %

SÍNTESIS DE LOS PALADACILOS

En los iminofosforanos el enlace nitrógeno-fósforo está altamente polarizado y el ligando actúa como un buen dador σ y mal aceptor π , se pueden considerar ligandos análogos a las bases de Schiff y partiendo de esta premisa, pueden realizarse reacciones de ciclometalación con iminofosforanos por los mismos procedimientos empleados para las bases de Schiff.

La reacción directa con sales metálicas es el procedimiento más sencillo y más utilizado. Las sales de Pd más utilizadas para ciclometalar bases las de Schiff son el $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ ²⁴⁵ ²⁴⁶ ²⁴⁷ y los tetracloropaladatos, $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$ (M= Li, Na, K)²⁴⁸ ²⁴⁹ ²⁵⁰. La primera reacción de ciclopaladación se realizó a temperatura ambiente en metanol, utilizando $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ como agente metalante y sin emplear ninguna base.

En este trabajo se utilizó el mismo disolvente y la misma sal de paladio, pero se decidió emplear condiciones de reacción más drásticas, y utilizar una base para favorecer la reacción de ciclometalación. El motivo de esto se debe a que existen precedentes de otros compuestos estructuralmente similares que forman compuestos de coordinación estables si las condiciones de reacción del ligando con la sal metálica son suaves²⁵¹ (**Figura 81**).

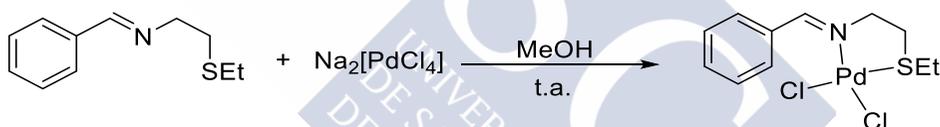


Figura 81. Formación de un compuesto coordinado

Sin embargo, al incrementar la temperatura y añadiendo una base a la mezcla de la reacción se favorece la metalación del ligando mediante la activación del enlace C-H (**Figura 82**).

²⁴⁵ M. Ilis, M. Micutz, V. Cîrcu; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 836, 81

²⁴⁶ J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso, M. Gayoso; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1986**, 16, 499

²⁴⁷ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 165

²⁴⁸ Y. Jiang, Y. Guo, X. Zhu, D. Song, Y. Wang, X. Song, F. Verpoort, X. Chang; *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 376, 144

²⁴⁹ B. Tejjido, A. A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, R. Mosteiro, J. J. Fernández; *Organometallics*, **2002**, 21, 1304

²⁵⁰ Y. J. Wu, Y. H. Liu, K. L. Ding, H. Z. Yuan, X. A. Mao; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 505, 37

²⁵¹ X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, E. Freisinger, M. Willermann, B. Lippert; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 629, 97

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

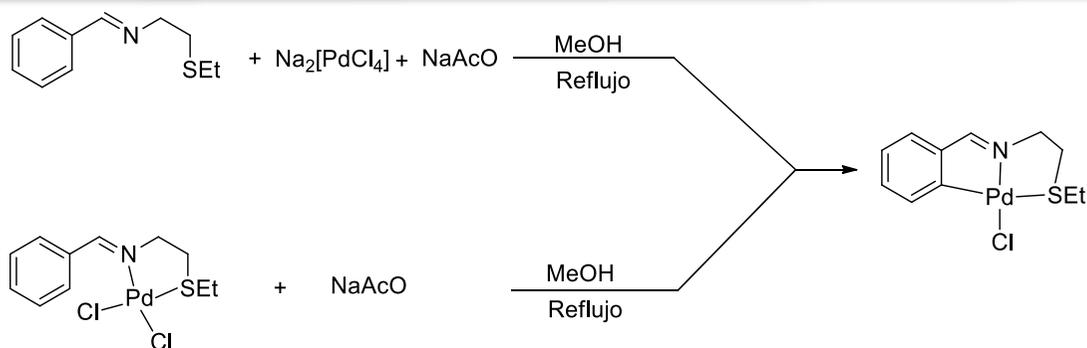


Figura 82. La presencia de base conduce a la formación del compuesto ciclometalado

Estos hechos experimentales concuerdan con el mecanismo propuesto para las reacciones de ciclometalación, que implica primero la coordinación del heteroátomo del ligando al paladio y posteriormente se produce la metalación²⁵², en este paso el paladio se comporta como un electrófilo²⁵³ (**Figura 83**). La propuesta de este mecanismo también explica otra evidencia experimental hallada en la síntesis de paladaciclos: los anillos aromáticos²⁵⁴ y vinilos²⁵⁵ activados por grupos dadores de carga electrónica son más reactivos en reacciones de ciclometalación. Esta situación sería debida a que grupos donantes de carga electrónica, como el metoxilo, estabilizarían al carbocatión presente en el estado de transición durante la metalación; por el contrario, grupos desactivantes, como el nitro, producirían el efecto contrario.

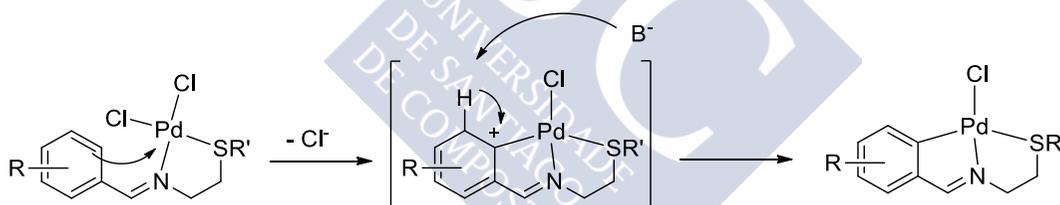


Figura 83. Ataque nucleófilo del anillo aromático al átomo Pd

Existen otros precedentes bibliográficos en los que se describe la síntesis de compuestos ciclometalados de paladio con ligandos que poseen azufre y nitrógeno como átomos donadores utilizando las condiciones de reacción previamente descritas²⁵⁶. También se han descrito compuestos con ligandos tridentados utilizando otras sales de paladio como agente metalante, así el acetato de paladio²⁵⁷ y el cloruro de paladio²⁵⁸ también han sido ampliamente utilizados.

²⁵² A. D. Ryabov; *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 403

²⁵³ K. Hiraki, Y. Fuchita, Y. Kage; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 99

²⁵⁴ M. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 15, 558

²⁵⁵ G. R. Newkome, K. J. Theriot, B. K. C., D. W. Evans, G. R. Baker; *Organometallics*, **1990**, 9, 1375

²⁵⁶ K. Sarma, N. Devi, D. Sutradhar, B. Sarma, A. K. Chandra, P. Barman; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 822, 20

²⁵⁷ M.-T. Chen, C.-A. Huang, C.-T. Chen; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4642

²⁵⁸ W.-C. Wang, K.-F. Peng, M.-T. Chen, C.-T. Chen; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3022

Los paladacilos derivados de ligandos tridentados pueden adoptar otras estructuras alternativas a las mostradas anteriormente:

- Que sólo uno de los heteroátomos se enlace al centro metálico. Esto puede suceder si el átomo coordinante es una base de Pearson *dura*, como un oxígeno²⁵⁹, que actúa como un ligando hemilábil y no tiende a formar compuestos de coordinación fuertes con el paladio. Una situación similar se da en compuestos ciclometalados cuyos ligandos tienen un grupo tiofeno²⁶⁰; en este caso, a pesar de que el átomo coordinante es un azufre, tiene su par electrónico deslocalizado, por lo que también actúa como un ligando hemilábil. En ambas situaciones se puede forzar la coordinación del heteroátomo creando una posición vacante en la esfera de coordinación del paladio; esto suele hacerse eliminando un cloro enlazado al metal que precipita con una sal de plata (**Figura 84**).

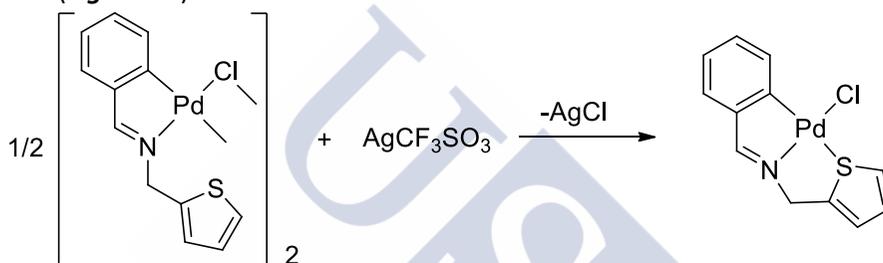


Figura 84. Formación del enlace Pd-S después de precipitar un ligando Cl

- El ciclometalado formado es dímero²⁶¹. La situación más habitual es que cuando se forma un paladacilo compuesto por dos subunidades, estas estén unidas por ligandos puente como cloro o acetato; pero se han descrito estructuras en las que es el ligando ciclometalado el que se coordina al metal y forma compuestos dinucleares (**Figura 85**).

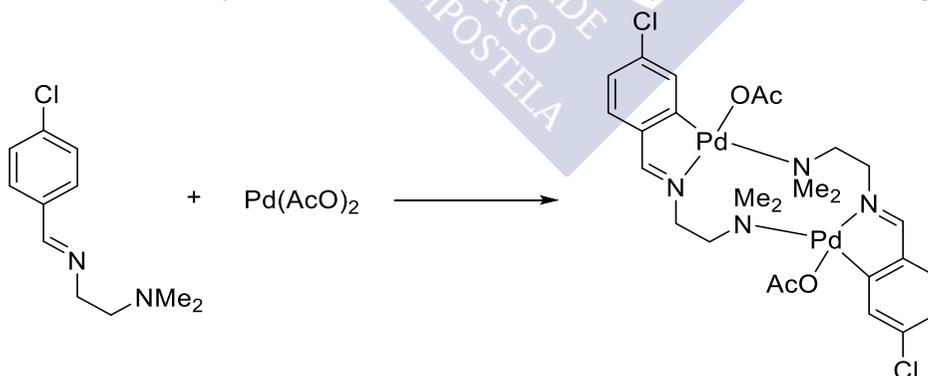


Figura 85. El ligando metalado formando un compuesto dinuclear

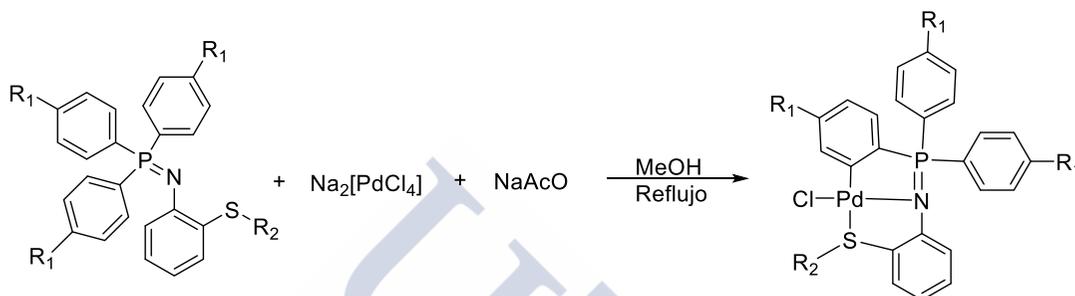
²⁵⁹ D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 965

²⁶⁰ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 654, 162

²⁶¹ M. Gómez, J. Granell, M. Martínez; *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 67

Procedimiento experimental

La ciclometalación de los iminofosforanos, se realizó mediante la reacción con la sal metálica $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ en metanol a reflujo y con la presencia de una base (acetato sódico). Aunque la reacción se puede realizar a temperatura ambiente y en ausencia de base, se observó que en estos casos se suele formar el compuesto coordinado, un sólido naranja, por lo que el rendimiento global de la reacción descendía notablemente, sobre todo en los compuestos derivados de la 2-fenil-tioanilina.



En un tubo de reacción se introdujeron 75 mg de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (0.255 mmoles) y cantidades equimolares de acetato sódico y del ligando correspondiente. Al tubo se le hicieron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y se le introdujeron 15 cm^3 de metanol que previamente se había desoxygenado. La reacción se calentó a reflujo durante 18 horas. La disolución obtenida se concentró a vacío, aunque apareciera un precipitado, se redisolvió el producto obtenido en diclorometano y se filtró en gel de sílice con el fin de eliminar NaCl , restos de $\text{Pd}(0)$ y de compuesto coordinado. La disolución obtenida se recristalizó con hexano obteniéndose el compuesto ciclometalado.

Tabla 8. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R_1	R_2	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]/\text{mg}$	Ligando/mg	NaAcO/mg
Pd1	H	CH_3	75	101.9	20.9
Pd2	CH_3	CH_3	75	110.1	20.9
Pd3	OMe	CH_3	75	124.8	20.9
Pd4	H	Ph	75	117.7	20.9
Pd5	CH_3	Ph	75	128.4	20.9
Pd6	OMe	Ph	75	140.6	20.9

Caracterización de los compuestos ciclometalados mediante espectroscopia de RMN

La resonancia magnética nuclear de protón proporciona numerosa información estructural sobre el compuesto obtenido. Para aprovechar al máximo la información que proporciona el espectro de RMN ^1H del compuesto ciclometalado debe compararse con el espectro del ligando correspondiente.

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Antes de la reacción de ciclometalación, los tres arilos unidos al fósforo son químicamente equivalentes, pero una vez que se produce el enlace metal-carbono en uno de estos, el anillo aromático metalado sufre la pérdida de un protón y se observan diferencias en el espectro de RMN de ^1H con respecto a los otros dos arilos.

Los anillos no metalados de los ligandos que no estén *para*-sustituídos originan en el espectro tres señales a campo bajo, correspondientes a los protones *orto*, *meta* y *para*, cuyas integrales son respectivamente 4, 4 y 2. En el caso de los ligandos que estén sustituidos en posición *para*, solo aparecerán dos señales en el espectro a campo bajo y una a campo alto.

Las señales correspondientes a los protones aromáticos del anillo metalado integran por ^1H cada una de ellas y aparecen en la zona aromática del espectro, en función de si se solapan o no con otras señales podrán distinguirse.

En la (**Figura 86**) se comparan los espectros ^1H RMN del ligando **L1** y de su correspondiente paladacilo, **Pd1**. Se observa que la señal correspondiente al protón en posición *orto* al carbono metalado se desapantalla notablemente. Este efecto se puede explicar debido al comportamiento electrofílico del paladio, que retira carga electrónica provocando el desplazamiento a campo bajo de la señal del protón.

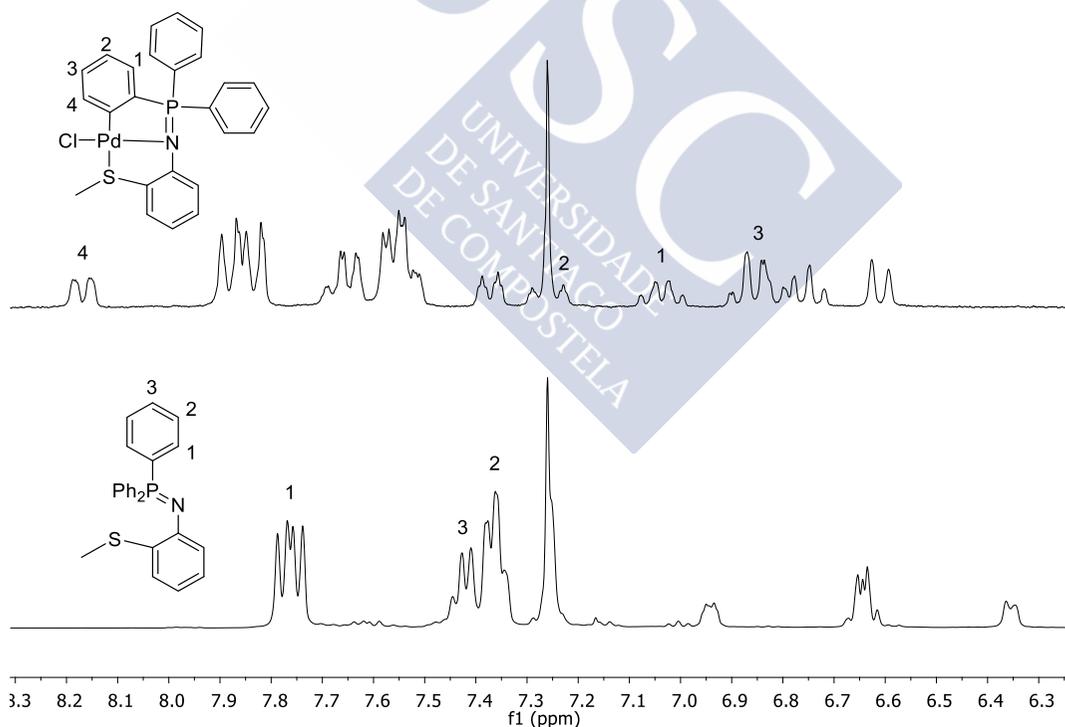


Figura 86. Comparación entre los espectros de RMN de ^1H del compuesto **Pd1** (arriba) y su ligando **L1** (abajo)

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

La situación en el caso de los ligandos que tengan sustituyentes metoxilo es opuesta. Esto se debe a que el grupo metoxilo cede carga electrónica al anillo aromático como consecuencia de la resonancia (**Figura 87**).

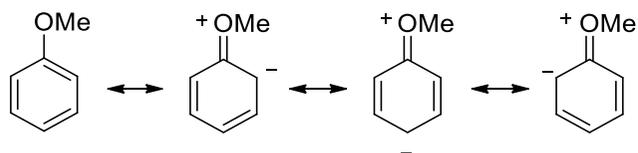


Figura 87. Estructuras resonantes del metoxibenceno

Si, por ejemplo, se comparan los espectros del compuesto ciclometalado **Pd2**, que tiene un grupo metilo en posición *para* respecto al fósforo, y del compuesto **Pd3**, con un grupo metoxilo, se observa en este último un apantallamiento marcado de las señales correspondientes a los protones *alfa* al grupo *MeO*, tanto en el anillo metalado como en los anillos no metalados, mientras que en las demás señales no se aprecian cambios significativos (**Figura 88**).

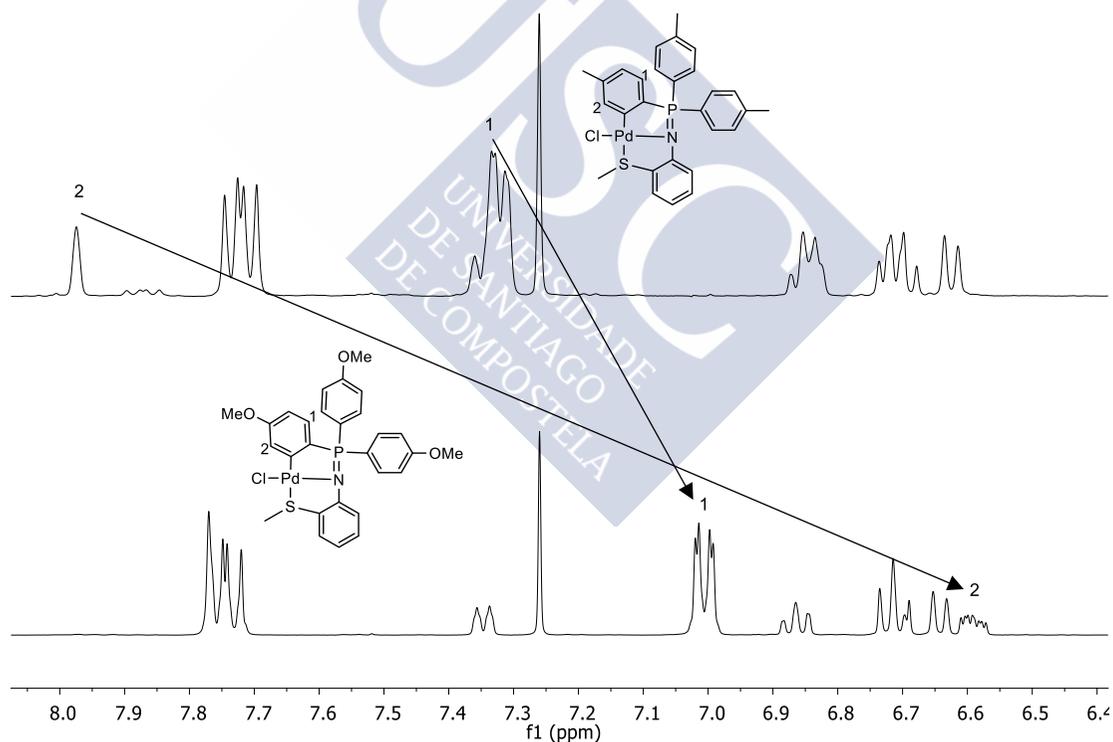


Figura 88. Comparación entre los espectros de RMN de ^1H del compuesto Pd2 (arriba) y el Pd3 (abajo)

Se puede observar como la presencia del metal también repercute en las señales correspondientes a los protones del arilo enlazado al nitrógeno, desapantallándolas. Este efecto se puede explicar mediante el fenómeno de la resonancia electrónica: ambos heteroátomos, nitrógeno y azufre, forman un enlace con el paladio con un par electrónico que

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

cede carga al anillo aromático. Al formarse el compuesto de coordinación, el anillo aromático se desactiva y consecuentemente, las señales de sus protones en el espectro de 1H de RMN se desapantallan. La misma situación tienen los protones del grupo funcional unido al azufre, metilo o fenilo (**Figura 89**).

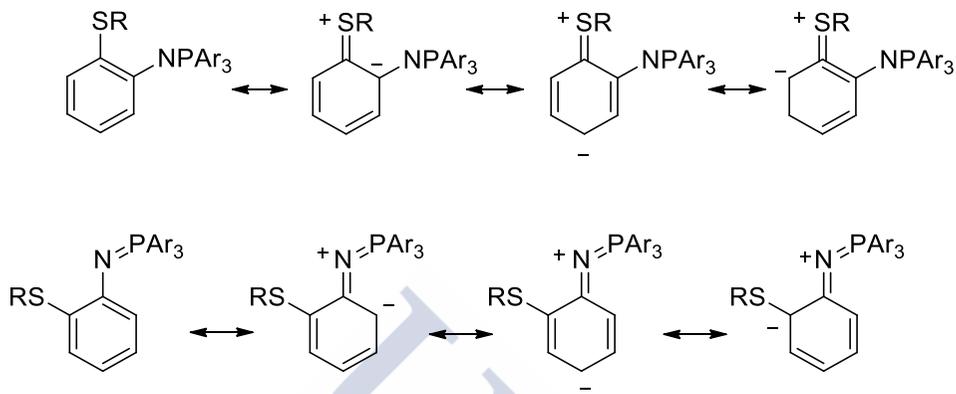


Figura 89. Estructuras resonantes del fenilo anilínico

En los espectros expuestos a continuación se observa el desplazamiento de dichas señales a campo bajo antes y después de la ciclopaladación de L1 (**Figura 90**).

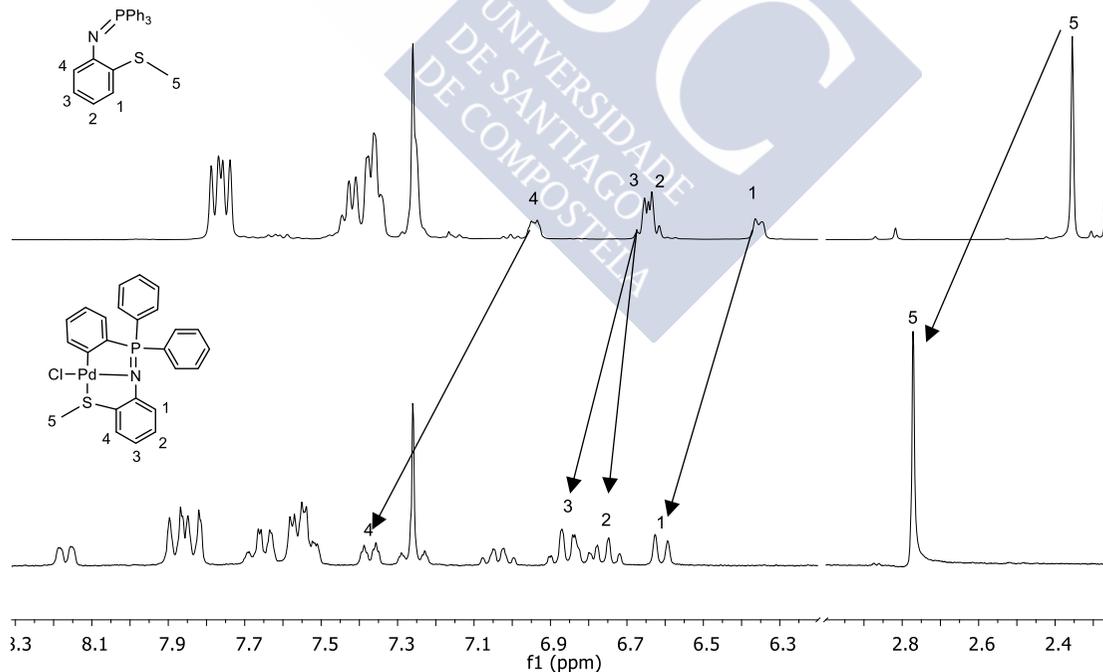


Figura 90. Comparación entre los espectros de RMN de 1H del ligando L1 (arriba) y del ciclometalado Pd1 (abajo)

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

El análisis de los espectros de RMN de ^{31}P es también una herramienta de enorme utilidad a la hora de caracterizar los compuestos obtenidos. Esto es debido a que el espectro de fósforo de los ligandos y de los ciclometalados es muy sencillo de analizar, pues solo presenta un singlete bien definido, que se desplaza en torno a 50 ppm a campo bajo después de que el ligando sufra la reacción de ciclometalación. En la **Figura 91** comparan los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **L2** y de **Pd2**.

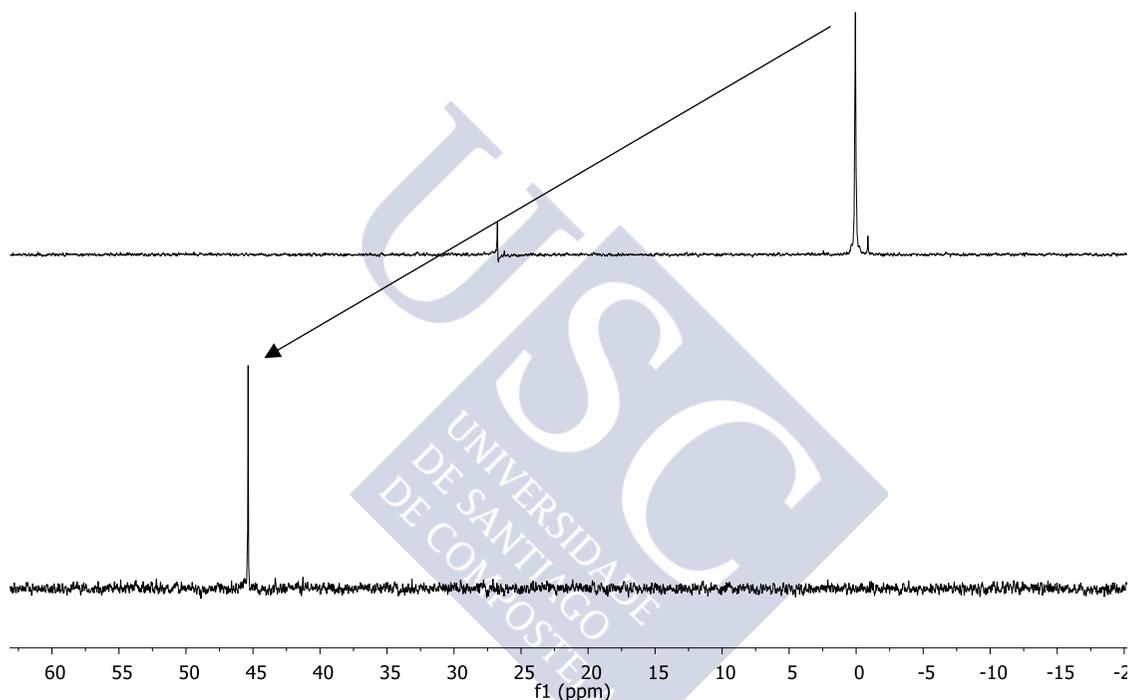
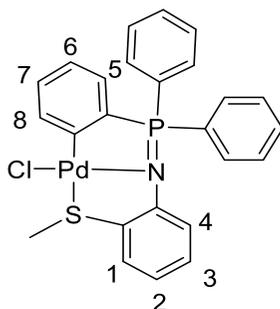


Figura 91. Comparación de los espectros de RMN de ^{31}P del ligando L2 (arriba) y del compuesto ciclometalado Pd2 (abajo)

El desapantallamiento de esta señal se explica por la pérdida de carga electrónica en torno al fósforo cuando el átomo de nitrógeno cede su par electrónico al paladio en la formación del enlace de coordinación.

Datos analíticos

Pd1



Fórmula molecular: C₂₅H₂₁ClNPPdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.6; H, 3.9; N, 2.6; S, 5.9

% Experimental: C, 55.5; H, 3.9; N, 2.5; S, 5.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.77 (s, 3H, CH₃S) 6.61 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.2 Hz, H1) 6.75 (m, 1H, H2) 6.85 (m, 2H, H3, H7) 7.04 (dd, 1H, ³J^{H-H} 7.4 ³J^{H-P} 12.9 Hz, H5) 7.26 (m, 1H, H6) 7.37 (d, H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, H4) 7.55 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.1 ⁴J^{H-P} 3.3 Hz *m*-Ar) 7.65 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.1 Hz *p*-Ar) 7.86 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.1 ³J^{H-P} 12.0 Hz, *o*-Ar) 8.17 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, H8)

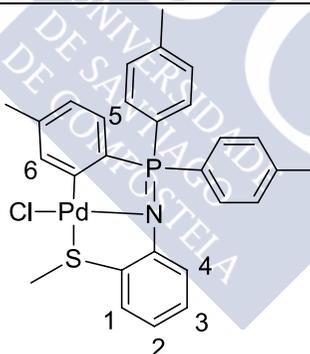
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 45.73 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1291.5 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 305.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 91.5 %

Pd2



Fórmula molecular: C₂₈H₂₇ClNPPdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.7; H, 4.7; N, 2.4; S, 5.5

% Experimental: C, 57.6; H, 4.7; N, 2.3; S, 5.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.31 (s, 3H, CH₃Ar) 2.42 (s, 6H, CH₃Ar) 2.76 (s, 3H, CH₃S) 6.62 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.70 (m, 2H, H2, H6) 6.84 (m, 2H, H3, H5) 7.33 (m, 5H, *m*-Ar, H4) 7.72 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar) 7.97 (s, 1H, H7)

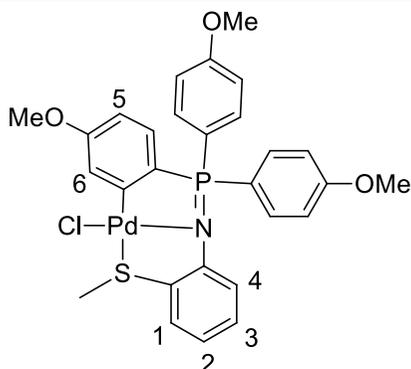
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 45.37 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1292.7 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 318.2 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 78.9 %

Pd3



Fórmula molecular: C₂₈H₂₇ClNO₃PPdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.3; H, 4.3; N, 2.2; S, 5.1

% Experimental: C, 53.1; H, 4.4; N, 2.2; S, 5.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.76 (s, 3H, CH₃S) 3.85 (s, 6H, CH₃O) 3.86 (s, 3H, CH₃O) 6.59 (m, 1H, H₆) 6.64 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H₁) 6.71 (m, 2H, H₂, H₅) 6.86 (m, 1H, H₃) 7.01 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 2.1 Hz, *m*-Ar) 7.35 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, H₄) 7.75 (dd, 5H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.3 Hz, *o*-Ar)

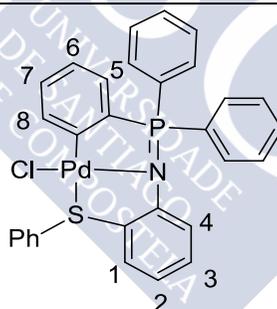
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.63 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1291.3 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 318.2 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 72.0 %

Pd4



Fórmula molecular: C₃₀H₂₃ClNPPdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 59.8; H, 3.9; N, 2.3; S, 5.3

% Experimental: C, 59.8; H, 3.9; N, 2.2; S, 5.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.76 (m, 3H, H₁, H₂, H₆) 6.93 (m, 1H, H₃) 7.01 (dd, 1H, ³J^{H-P} 12.8, ³J^{H-H} 7.5 Hz, H₅) 7.23 (m, 4H, H₇, *m*-PhS, *p*-PhS) 7.33 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H₄) 7.45 (m, 2H, *o*-PhS) 7.51 (dt, 4H, ⁴J^{H-P} 2.9, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *m*-Ar) 7.67 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *p*-Ar) 7.87 (dd, 4H, ³J^{H-P} 12.0, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *o*-Ar) 8.16 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H₈)

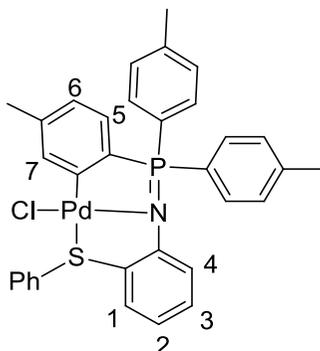
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.20 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1295.6 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 302.7 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 60.8 %

Pd5



Fórmula molecular: C₃₃H₂₉ClNPPdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 61.5; H, 4.5; N, 2.2; S, 5.0

% Experimental: C, 61.4; H, 4.6; N, 2.1; S, 4.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.27 (s, 3H, CH₃Ar) 2.43 (s, 6H, CH₃Ar) 6.69 (m, 3H, H1, H6, *p*-PhS) 6.81 (m, 1H, H2) 6.91 (m, 1H, H3) 7.25 (m, 3H, H5, *m*-PhS) 7.32 (m, 5H, *m*-Ar, H4) 7.46 (m, 2H, *p*-Ar) 7.74 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.7, ³J^{H-H} 8.1 Hz, *o*-Ar) 7.96 (s, 1H, H7)

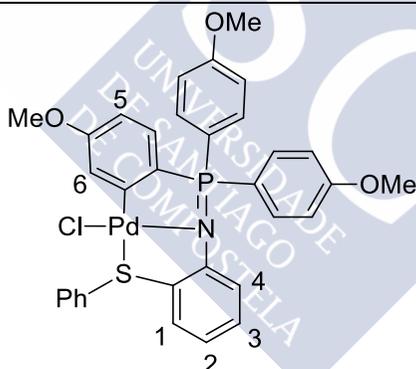
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.98 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1297.0 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 299.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 63.0 %

Pd6



Fórmula molecular: C₃₃H₂₉ClNO₃PPdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.2; H, 4.2; N, 2.0; S, 4.6

% Experimental: C, 55.2; H, 4.3; N, 2.0; S, 4.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.82 (s, 3H, CH₃O) 3.86 (s, 6H, CH₃O) 6.57 (m, 1H, H6) 6.70 (m, 3H, H1, H2, *p*-PhS) 6.92 (m, 1H, H3) 7.01 (dd, 4H, ⁴J^{H-P} 2.1, ³J^{H-H} 8.8 Hz, *m*-Ar) 7.24 (m, 3H, H5, *m*-PhS) 7.30 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.45 (m, 2H, *o*-PhS) 7.75 (dd, 5H, ³J^{H-P} 11.4, ³J^{H-H} 8.8 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.19 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294.6 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 302.8 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 78.2 %

Datos cristalográficos

Pd2

Se obtuvo un cristal apto para su análisis estructural mediante difracción de rayos X por la lenta evaporación de una mezcla de cloroformo y etanol.

La **Figura RX 1** muestra la estructura cristalina del compuesto **Pd2**, no se muestran los átomos de hidrógeno y los elipsoides tienen una probabilidad del 75 %; también se muestran los ángulos de enlace del paladio. El sistema cristalino es ortorrómbico y el grupo espacial es $P2_12_12_1$.

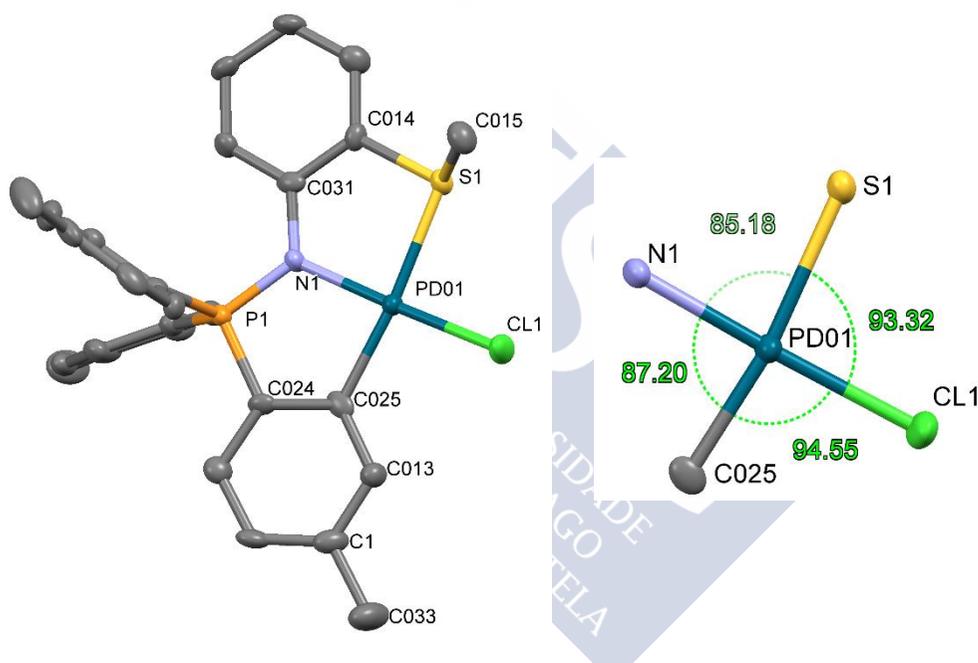


Figura RX 1. Estructura cristalina y ángulos de enlace del compuesto Pd2

Tabla 9. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pd–Cl	2.312
Pd–S	2.353
Pd–C	1.995
Pd–N	2.033

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

La difracción de Rayos X muestra que se obtuvo el paladacilo deseado. El átomo de paladio tiene una configuración plano cuadrada ligeramente distorsionada, sumando sus ángulos de enlace 360.25° .

En la estructura cristalina se observaron interacciones intermoleculares del tipo π - π *stacking* entre el anillo metalado y uno de los anillos de la fosfina (**Figura RX 2**). La distancia entre los centroides es de 3.994 \AA y están desplazados uno respecto al otro 2.440 \AA . El ángulo de los planos que contienen los anillos que interaccionan entre sí es de 13.479° .

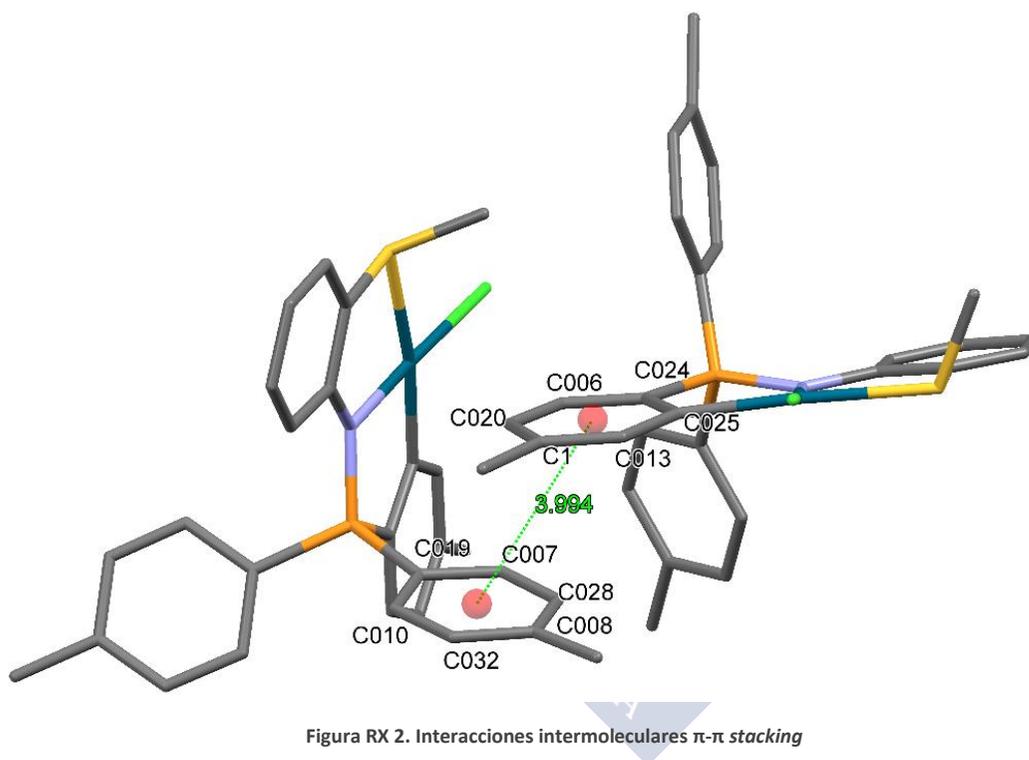


Figura RX 2. Interacciones intermoleculares π - π *stacking*

En la **Figura RX 3** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad.

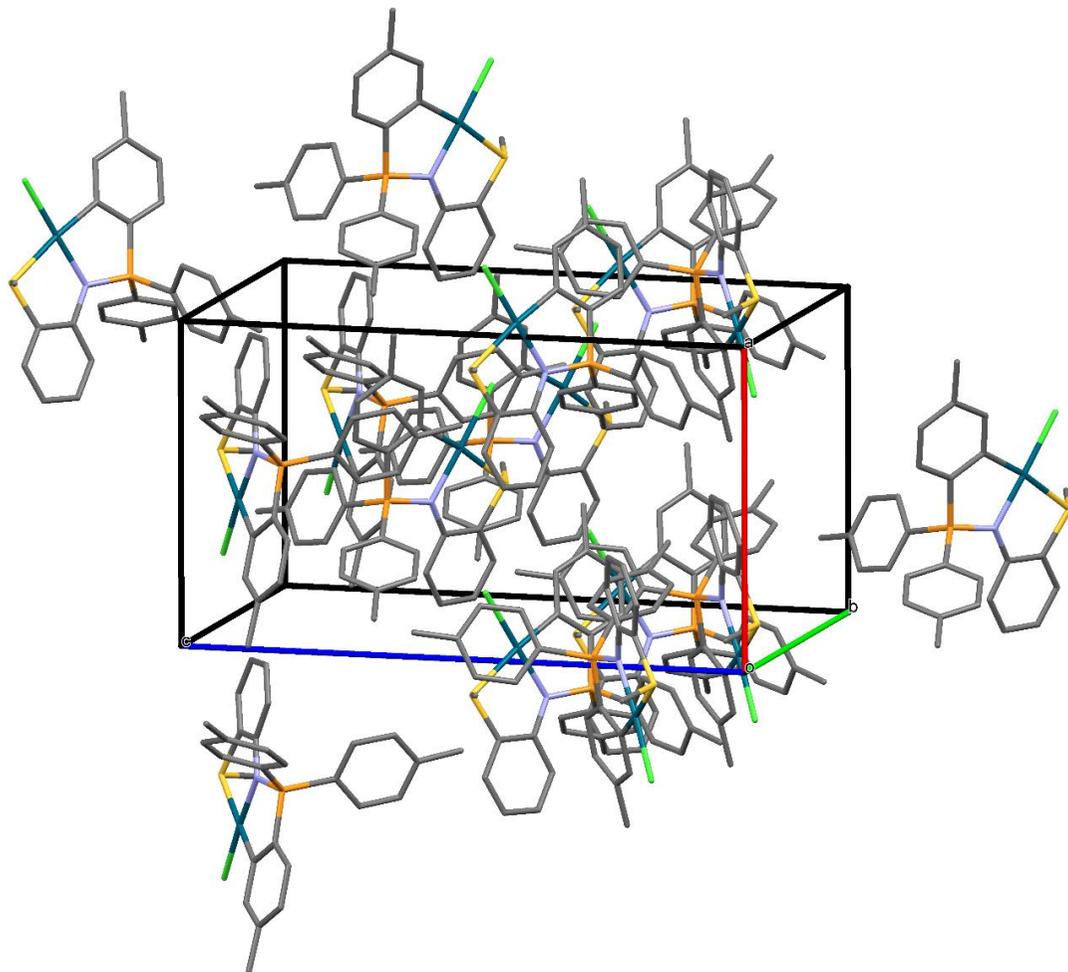


Figura RX 3. Empaquetamiento de las moléculas de Pd₂ en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]/y [C,N,O]

Tabla 10. Datos cristalográficos para el compuesto Pd2

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₇ CINPPdS
Masa molecular	582.39
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.862(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 12.097(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90.000(5)^\circ$ $c = 19.282(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	2533.6(17) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.527 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.001 mm ⁻¹
F(000)	1184
Tamaño del cristal	0.44 x 0.17 x 0.06 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.99-28.28°
Intervalo de h, k, l	-14<= h <=14, -15<= k <=15, -25<= l <=25
Reflexiones medidas/independientes	23880 / 6273 [$R_{int} = 0.0485$]
Datos/restricciones/parámetros	6273 / 0 / 298
Bondad de ajuste según F^2	0.879
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0380$, $wR_2 = 0.0876$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0913$

Pd3

Se obtuvo un cristal apto para su análisis estructural mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto **Pd3** en cloroformo. En la **Figura RX 4** se muestra la estructura cristalina del compuesto **Pd3**, omitiendo los átomos de hidrógeno. También se indican los ángulos de enlace del paladio. Los elipsoides tienen una probabilidad del 75 %.

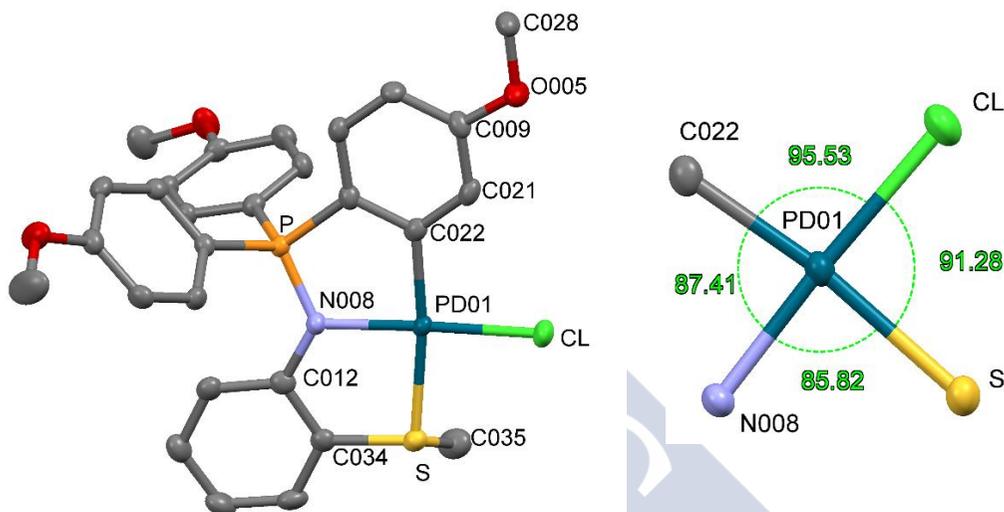


Figura RX 4. Estructura cristalina y ángulos de enlace del centro metálico

Tabla 11. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de Enlace/Å
Pd-C	1.995
Pd-N	2.036
Pd-S	2.344
Pd-Cl	2.315

La estructura muestra que se obtuvo el compuesto ciclometalado de paladio esperado. Este adopta una configuración plano cuadrada, sumando sus ángulos de enlace 360.04° . Las distancias y ángulos de enlace son similares a las del compuesto anterior.

Se han detectado interacciones intermoleculares de tipo π - π *stacking* entre el anillo metalado y uno de los anillos de la fosfina (**Figura RX 5**). La distancia entre los centroides de los anillos aromáticos que interactúan es de 3.756 \AA y estos están desplazados entre sí 1.335 \AA . El ángulo formado por los planos que contienen los anillos es de 7.160° .

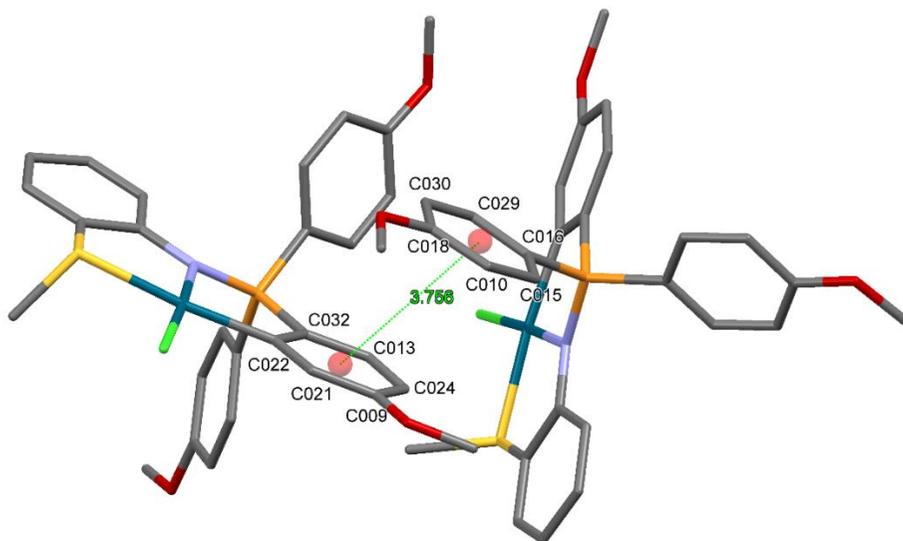


Figura RX 5. Interacciones intermoleculares π - π stacking

En la **Figura RX 6** se muestra cómo están empaquetadas las moléculas en la celda unidad.

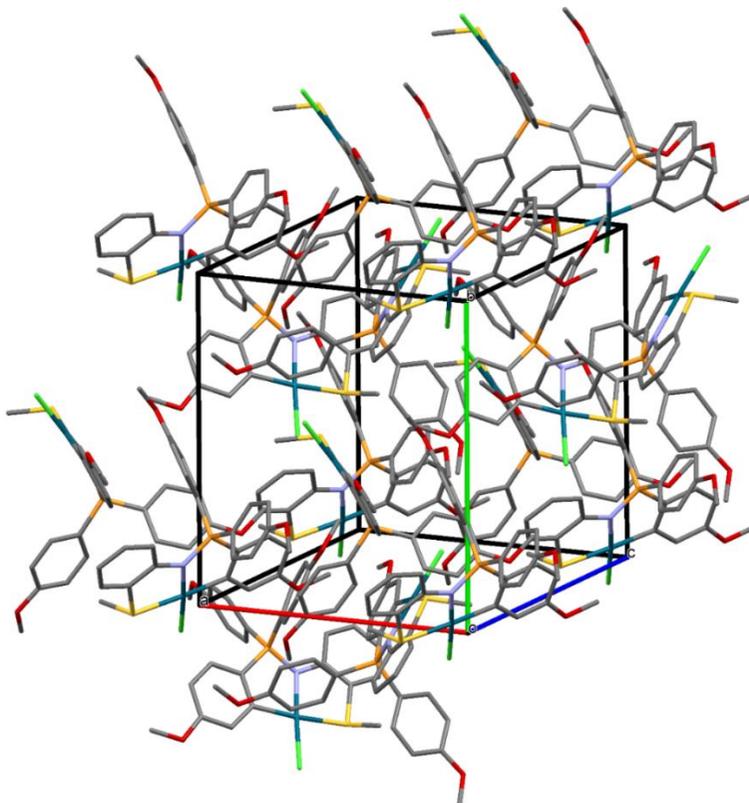


Figura RX 6. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 12. Datos cristalográficos del compuesto Pd3

Fórmula empírica	$C_{28}H_{27}ClNO_3PPdS$
Masa molecular	630.39
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12.223(5)$ Å $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 13.996(5)$ Å $\beta = 90.000(5)^\circ$ $c = 15.093(5)$ Å $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	2582.0(16) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.622 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.997 mm ⁻¹
F(000)	1280
Tamaño del cristal	0.42 x 0.36 x 0.20 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.98-30.50°
Intervalo de h, k, l	-17 $\leq h \leq$ 17, -19 $\leq k \leq$ 18, -21 $\leq l \leq$ 19
Reflexiones medidas/independientes	59539 / 7893 [$R_{int} = 0.0586$]
Datos/restricciones/parámetros	7893 / 0 / 325
Bondad de ajuste según F^2	1.032
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0583$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0594$

Pd6

Se obtuvieron cristales del compuesto **Pd6** mediante la lenta evaporación de una disolución de clorformo y etanol. El compuesto cristalizó junto con una molécula de etanol. En la imagen se muestra la estructura cristalina del compuesto ciclometalado **Pd6**, omitiendo los átomos de hidrógeno y una molécula de disolvente (etanol), los elipsoides tienen una probabilidad del 75 %. También se muestran los ángulos de enlace de átomo de paladio (**Figura RX 7**).

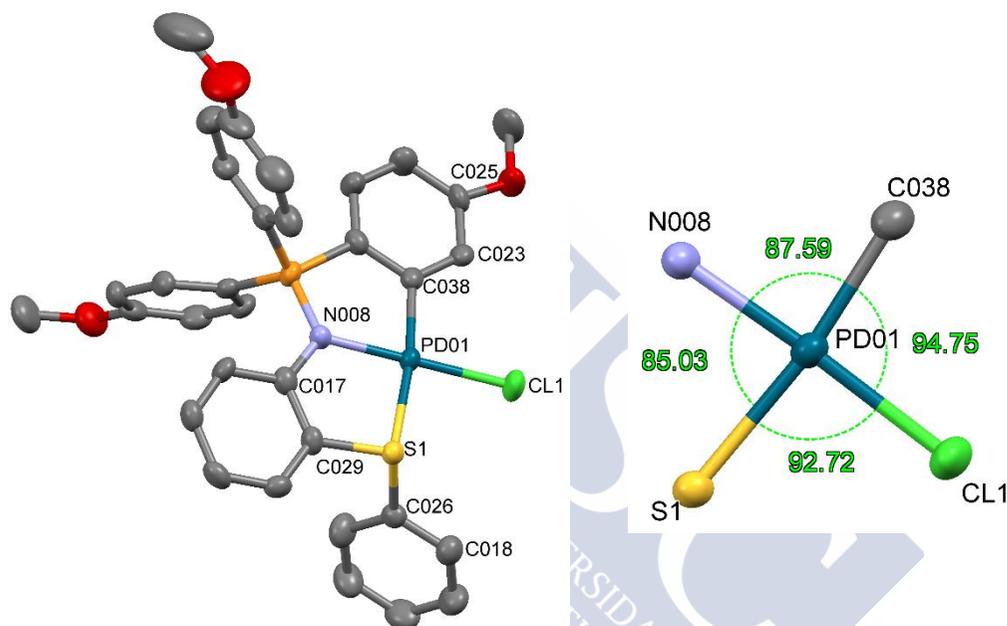


Figura RX 7. Estructura cristalina y ángulos de enlace del átomo de paladio

Tabla 13. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de Enlace/Å
Pd-C	1.999
Pd-N	2.031
Pd-S	2.354
Pd-Cl	2.310

La estructura que se muestra es la esperada, en la que el ligando está ciclometalado, adoptando el paladio una configuración plano cuadrada. La suma de los ángulos de enlace con el paladio es de 360.09°. Se observa que la distancia del enlace Pd-S es ligeramente superior a la de otros compuestos ciclometalados con paladio muy similares. El anillo fenílico unido al átomo de azufre le resta levemente carácter como donador σ lo que conduce a una mayor distancia de enlace.

En la **Figura RX 8** se muestra cómo se empaquetan las moléculas en la celda unidad. No se detectaron interacciones intermoleculares.

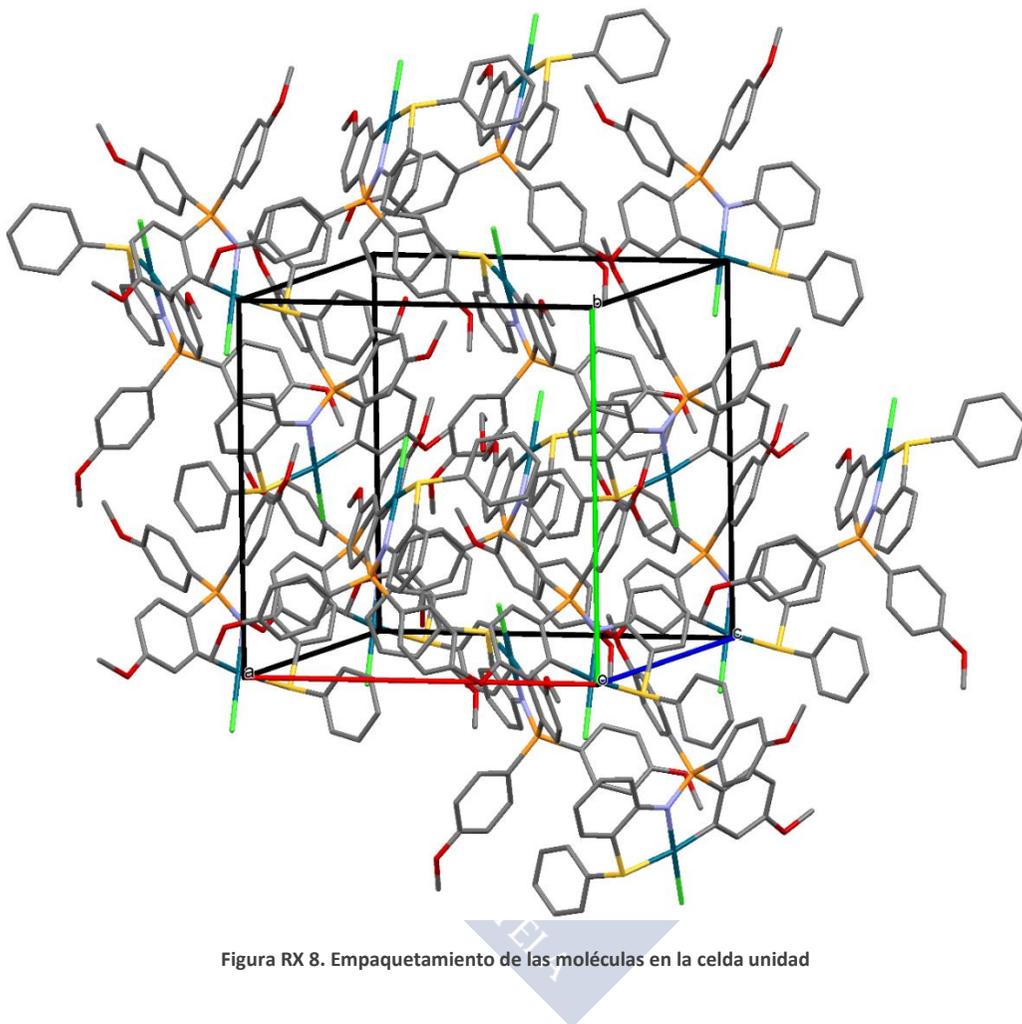


Figura RX 8. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 14. Datos cristalográficos del compuesto Pd6

Fórmula empírica	C ₃₅ H ₃₅ CINO ₄ PPdS
Masa molecular	738.52
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13.785(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 14.094(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90.000(5)^\circ$ $c = 16.303(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	3167.4(19) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.549 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.828 mm ⁻¹
F(000)	1512
Tamaño del cristal	0.22 x 0.12 x 0.08 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.91-28.28°
Intervalo de h, k, l	-18<= h <=16, -18<= k <=18, -21<= l <=21
Reflexiones medidas/independientes	29062 / 7870 [$R_{int} = 0.0716$]
Datos/restricciones/parámetros	7870 / 0 / 397
Bondad de ajuste según F ²	1.043
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0455$, $wR_2 = 0.0922$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0625$, $wR_2 = 0.1002$
Enlace	Longitud de enlace/Å

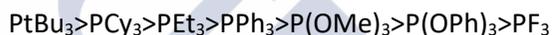
SÍNTESIS DE PALADACILOS CON LIGANDOS FOSFINA

Características de los ligandos fosfina

Las fosfinas son ligandos neutros, de fórmula general PX_3 , de enorme versatilidad, donde X puede ser casi cualquier grupo funcional (alquilo, arilo, vinilo, haluro, amino...). Eso les proporciona propiedades muy variadas, así existen fosfinas que pueden actuar como ligandos mono- o multidentados.

Son utilizadas a menudo para formar compuestos de coordinación o ciclometalados de distintos metales. La fortaleza del enlace fósforo-metal vendrá dada por la naturaleza del metal y por la de los sustituyentes X unidos al átomo de fósforo, que le otorgarán distintas propiedades como ligando²⁶²:

- Capacidad para actuar como donadores σ : La capacidad del átomo de fósforo de ceder su par electrónico a los orbitales vacantes del metal se verá favorecida si los sustituyentes son grupos donadores de carga:



- Capacidad para actuar como aceptores π : Si los sustituyentes de la fosfina son grupos aceptores de carga, la fosfina podrá aceptar carga electrónica de los orbitales d antienlazantes del metal a un orbital $3d$ vacante mediante un enlace tipo π :



Nótese que las fosfinas que son buenos donadores σ son malos aceptores π y viceversa.

- Efectos estéricos: Si el volumen de los sustituyentes del átomo de fósforo es muy elevado, pueden forzar a que el compuesto formado adopte determinadas conformaciones o a que no se forme debido al impedimento estérico.

Para medir los efectos estéricos que produce una fosfina se utiliza el ángulo de Tolman²⁶³, que se define como un ángulo cónico cuyo vértice se sitúa en el átomo metálico y sus lados determinados por los planos tangenciales a las esferas de Van de Waals de los grupos R de la fosfina (**Figura 92**).

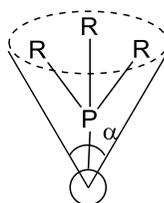


Figura 92. Ángulo de Tolman

²⁶² W.-K. Li, G.-D. Zhou, T. Mak; *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 2008.

²⁶³ C. A. Tolman; *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2956

En las fosfinas, el átomo de fósforo puede oxidarse en presencia de oxígeno con relativa facilidad, algunas se inflaman en contacto con el aire, como la trimetilfosfina. Sin embargo, las fosfinas que poseen sustituyentes aromáticos son estables al aire²⁶⁴.

Existe una gran variedad de fosfinas que pueden tener uno o más átomos de fósforo disponibles capaces de coordinarse a un átomo metálico. Las fosfinas más habituales son las que tienen un átomo de fósforo (monofosfinas) o dos (difosfinas). Según el modo y el número de átomos metálicos que pueden coordinar, pueden clasificarse como fosfinas terminales, quelato y puente.

Las monofosfinas suelen actuar como ligandos terminales²⁶⁵, pero, aunque tengan un solo átomo de fósforo pueden tener más heteroátomos capaces de coordinar a un metal²⁶⁶ (**Figura 93**).

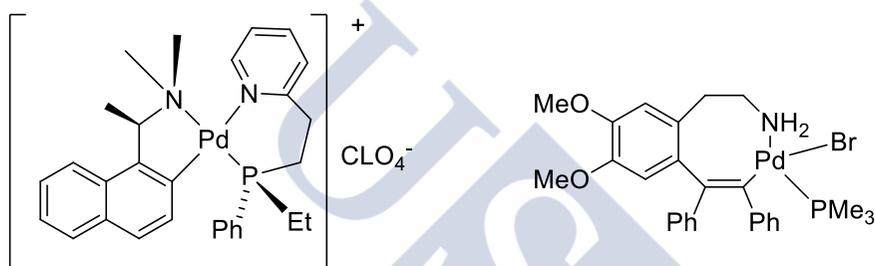


Figura 93. Monoosfina con varios átomos coordinantes (izquierda) y fosfina terminal (derecha)

Las difosfinas pueden actuar como ligandos terminales, puente, o formar compuestos quelato, en ocasiones se puede controlar el modo de coordinación de la fosfina con solo variar la estequiometría de la reacción o eliminando otros ligandos enlazados al metal²⁶⁷.

Las difosfinas se caracterizan por su “*natural bite angle*”, que se define como el ángulo P-M-P más favorable que una difosfina puede adoptar para formar un compuesto quelato con un metal y se calcula mediante estudios computacionales²⁶⁸. En la **Tabla 15**, se muestran los “*natural bite angle*” de algunas de las difosfinas más utilizadas²⁶⁹.

²⁶⁴ B. Stewart, A. Harriman, L. J. Higham; *Organometallics*, **2011**, 30, 5338

²⁶⁵ M.-J. Oliva-Madrid, J.-A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente; *Organometallics*, **2014**, 33, 33

²⁶⁶ S. Chen, J. Kok-Peng Ng, S. A. Pullarkat, F. Liu, Y. Li, P.-H. Leung; *Organometallics*, **2010**, 29, 3374

²⁶⁷ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309

²⁶⁸ C. P. Casey, G. T. Whiteker; *Isr. J. Chem.*, **1990**, 30, 299

²⁶⁹ P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1519

Tabla 15. Difosfinas y sus "natural bite angle"

Difosfina	Ángulo P-M-P
dppm	72°
dppe	85°
dppp	91°
dppb	98°
dppf	96°

Debe tenerse en cuenta que las difosfinas pueden formar complejos con ángulos muy variados si su esqueleto es lo suficientemente flexible. Por otra parte, si el esqueleto de la difosfina es rígido sólo podrá adoptar disposiciones muy determinadas en complejos de coordinación con metales; por ejemplo, la fosfina de la **Figura 93** continuación fue diseñada con el propósito de tener un "bite angle" próximo a los 180°²⁷⁰. Al tener un esqueleto carbonado formado por benzofenantreno, que es una molécula rígida, tiene la tendencia de formar compuestos de coordinación en los que los átomos de fósforo que se enlazan al metal adoptan una disposición *trans*²⁷¹.



Figura 94. Fosfina que coordina al platino en posición *trans*

El uso de las fosfinas como ligandos en la química inorgánica y organometálica ha sido extensamente estudiado, especialmente el papel que juegan estas en las reacciones de catálisis con catalizadores metálicos u organometálicos. Se pueden diseñar ligandos fosfina con propiedades específicas, tales como, incrementar la solubilidad de un catalizador o añadirle propiedades espectroscópicas de distinta naturaleza que faciliten el análisis de estudios mecanísticos de catálisis.

²⁷⁰ N. J. DeStefano, D. K. Johnson, R. M. Lane, L. M. Venazi; *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, 2674

²⁷¹ G. Bracher, B. Kellenberger, L. M. Venazi; *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 1442

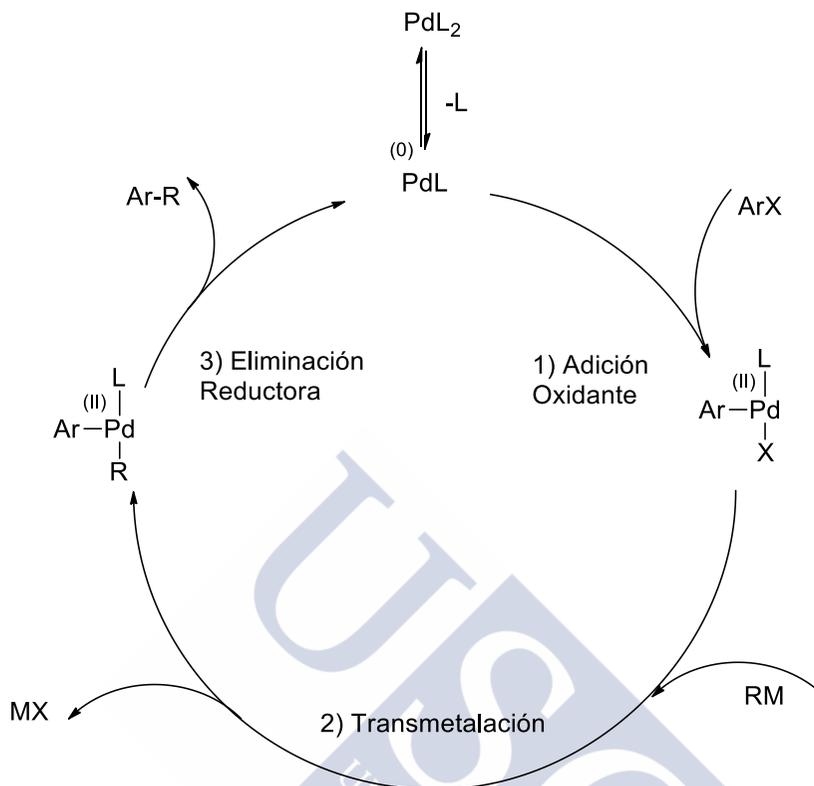


Figura 95. Mecanismo general de una reacción de acoplamiento catalizada por Pd

En el caso de los compuestos de paladio, se ha estudiado la influencia de los ligandos fosfina en catalizadores que realizan reacciones de acoplamiento²⁷² (**Figura 95**). Sobre todo, se analiza como los diferentes sustituyentes del fósforo, que proporcionan distintos comportamientos electrónicos y estéricos, influyen en las distintas etapas de la catálisis:

Etapas 1. En la adición oxidante, los estudios sugieren que las fosfinas más estéricamente impedidas, facilitan la disociación de PdL_2 a PdL , favoreciendo esta etapa del proceso²⁷³, por otra parte, también se señala que los efectos estéricos de las fosfinas son más influyentes que los electrónicos en la adición oxidante²⁷⁴. A pesar de todo, las fosfinas donantes de carga estabilizan mejor las especies de $\text{Pd}(0)$ ²⁷⁵ impidiendo la precipitación de paladio, con la cual concluye la catálisis.

²⁷² C. A. Fleckenstein, H. Plenio; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 694

²⁷³ Z. Li, Y. Fu, Q.-X. Guo, L. Liu; *Organometallics*, **2008**, 27, 4043

²⁷⁴ M. Ahlquist, P.-O. Norrby; *Organometallics*, **2007**, 26, 550

²⁷⁵ J. P. Wolfe, S. L. Buchwald; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2413

Etapas 2. En cuanto a la etapa de la transmetalación, no se conoce con exactitud que influencia ejerce la fosfina, pero se han realizado estudios que apuntan a que las fosfinas más voluminosas son las menos favorables²⁷⁶.

Etapas 3. En la etapa de la eliminación reductora, las fosfinas más voluminosas promueven mejor la eliminación de los productos de la reacción de acoplamiento del complejo de Pd (II)²⁷⁷. Por otra parte, las especies de Pd (II) más ricas electrónicamente son las que sufren una eliminación reductora más lenta²⁷⁸, por lo que las fosfinas con mayor carácter dador σ ralentizarán esta etapa. Los estudios sugieren una vez más que los efectos estéricos son más importantes que los electrónicos.

Por su parte, también se ha estudiado como el "bite angle" de las difosfinas puede influir en la eficacia de un catalizador²⁷⁹. Se ha relacionado el ángulo de enlace P-Pd-P, de complejos de paladio con el rendimiento y la selectividad de una reacción de acoplamiento²⁸⁰. El bite angle de una fosfina está relacionado con las propiedades electrónicas que estas ejercen sobre el metal; las fosfinas que se enlazan al metal con ángulos pequeños aumentan la densidad electrónica sobre el centro metálico y las que forman ángulos más abiertos la reducen. Estos efectos electrónicos influyen directamente en la facilidad en las que se producen las etapas de la adición oxidante y la eliminación reductora en una reacción de acoplamiento.

Se ha observado experimentalmente que la adición oxidante de cloruros de arilo a especies de Pd (0) con difosfinas quelato es más rápida cuanto más se reduce el ángulo de los enlaces P-Pd-P²⁸¹. Por otra parte, se comprobó que en las reacciones de acoplamiento con reactivos de Grignard catalizadas por paladio, las fosfinas enlazadas al paladio con ángulos abiertos facilitan la etapa de la eliminación reductora²⁸².

²⁷⁶ M. L. Clarke, M. Heydt; *Organometallics*, **2005**, 24, 6475

²⁷⁷ J. F. Hartwig; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1936

²⁷⁸ J. J. Low, W. A. Goddard; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6115

²⁷⁹ P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1519

²⁸⁰ M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **1998**, 155

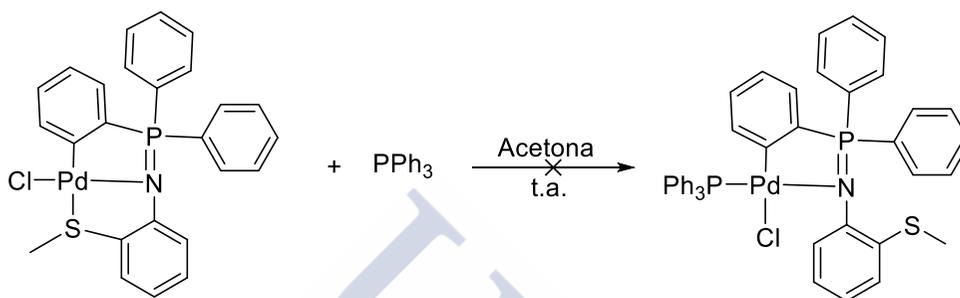
²⁸¹ M. Portnoy and D. Milstein; *Organometallics*, **1993**, 12, 1665

²⁸² J. M. Brown and P. J. Guiry; *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 220, 249

REACCIÓN DE LOS PALADACICLOS CON LIGANDOS MONOFOSFINA

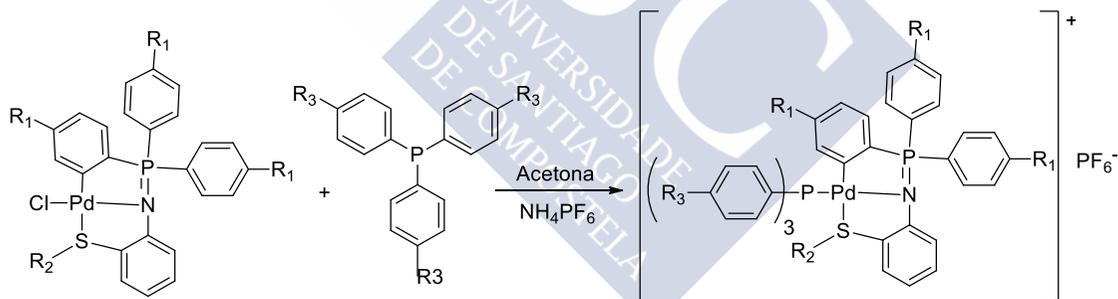
Para los paladacilos aquí sintetizados existen distintas posibilidades a la hora de reaccionar con monofosfinas:

La fosfina podría desplazar al azufre al enlazarse con el paladio²⁸³, sin embargo, se hizo reaccionar el compuesto **Pd1** con trifenilfosfina sin observarse reacción alguna.



Procedimiento experimental

Para poder enlazar un ligando trifenilfosfina a los compuestos ciclometalados fue necesario romper el enlace Cl–Pd con un agente precipitante, en este caso NH₄PF₆, e “*in situ*” se realizó la reacción con la fosfina.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado, NH₄PF₆ y de la fosfina correspondiente, se realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se añadieron 10 cm³ de acetona previamente desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH₄Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH₄Cl. La disolución obtenida se recrystalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

²⁸³ A. K. Sharma, H. Joshi, R. Bhaskar, S. Kumar, A. K. Singh; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 2485

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Derivados de Pd1 (R₁ = H, R₂ = Me)

Tabla 16. Compuestos derivados de Pd1 y reactivos utilizados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pd1/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd1A	H	19.4	40	12.1
Pd1B	Me	22.5	40	12.1
Pd1C	OMe	26.1	40	12.1

Derivados de Pd2 (R₁ = Me, R₂ = Me)

Tabla 17. Compuestos derivados de Pd2 y reactivos utilizados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pd2/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd2A	H	22.5	50	14.0
Pd2B	Me	26.1	50	14.0
Pd2C	OMe	24.2	40	11.2

Derivados de Pd3 (R₁ = OMe, R₂ = Me)

Tabla 18. Compuestos derivados de Pd3 y reactivos utilizados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pd3/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd3A	H	16.6	40	10.3
Pd3B	Me	19.3	40	10.3
Pd3C	OMe	22.4	40	10.3

Derivados de Pd4 (R₁ = H, R₂ = Ph)

Tabla 19. Compuestos derivados de Pd4 y reactivos utilizados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pd4/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd4A	H	17.4	40	10.8
Pd4B	Me	20.2	40	10.8
Pd4C	OMe	23.4	40	10.8

Derivados de Pd5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 20. Compuestos derivados de Pd5 y reactivos utilizados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pd5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd5A	H	16.3	40	10.1
Pd5B	Me	18.9	40	10.1
Pd5C	OMe	21.9	40	10.1

Derivados de Pd6 (R₁ = OMe, R₂ = Ph)

Tabla 21. Compuestos derivados de Pd6 y reactivos utilizados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pd6/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd6A	H	15.2	40	9.4
Pd6B	Me	17.6	40	9.4
Pd6C	OMe	20.4	40	9.4

Caracterización de los paladacilos con ligandos monofosfina mediante espectroscopia de RMN

Los compuestos obtenidos fueron analizados por espectroscopia de RMN de protón y de fósforo. El análisis de los espectros de protón obtenidos no estuvo exento de dificultades, debido al gran número de señales que aparecen en la zona aromática y que, en muchas ocasiones, se solapan entre sí, dificultando mucho su asignación.

Las monofosfinas aquí empleadas muestran tres señales en el espectro, dos de ellas en la zona aromática, las correspondientes a los protones en posición α y β al fósforo. La tercera señal aparece en la zona aromática en caso de ser trifenilfosfina y en la zona alifática si es una fosfina *para* sustituida. Los protones en posiciones idénticas de los 3 arilos enlazados al fósforo son química y magnéticamente equivalentes.

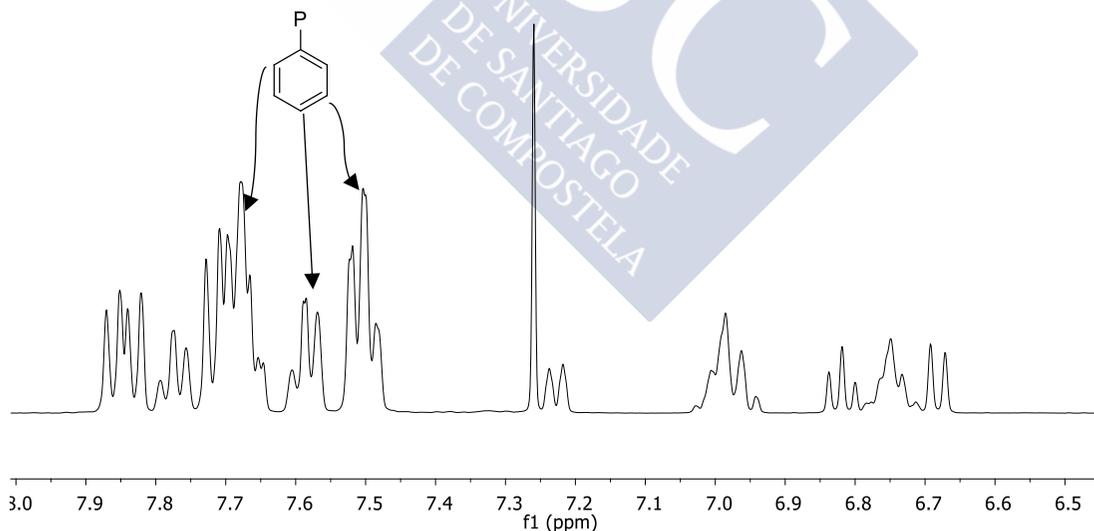


Figura 96. Señales producidas por el ligando trifenilfosfina del compuesto Pd1A en el espectro de RMN de ¹H

Se puede observar en las señales correspondientes a las fosfinas, que los protones en posición *meta* son los más apantallados, seguidos de los *para* y los *orto* (Figura 96). En el caso de la fosfina *para* sustituida con un grupo metoxilo, el apantallamiento de las señales

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

correspondientes a los protones en posición *meta* se acentúa (**Figura 97**) debido a que el metoxilo cede carga por resonancia.

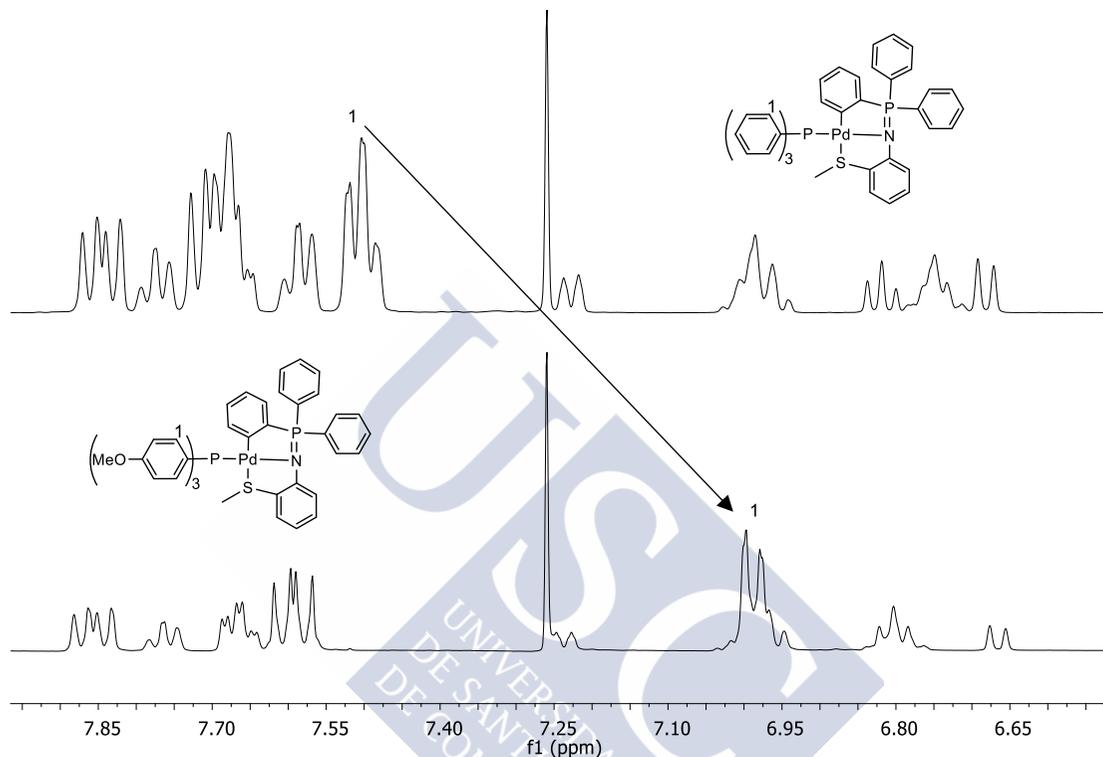


Figura 97. Comparación de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos Pd1A (arriba) y Pd1C (abajo)

Si se comparan los espectros de los compuestos ciclometalados con y sin ligando fosfina, se puede observar en la zona alifática como la señal correspondiente a los protones del metilo enlazado al azufre en los compuestos derivados de la 2-(metiltio)anilina, se apantalla (**Figura 99**). Este desplazamiento se atribuye al campo magnético local producido por uno de los fenilos del ligando trifenilfosfina (**Figura 98**). Curiosamente, en el caso del compuesto Pd2C, no ocurre esto, sino todo lo contrario.

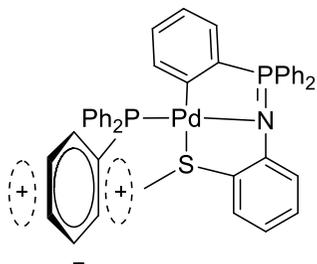


Figura 98: Campo magnético local producido por la fosfina

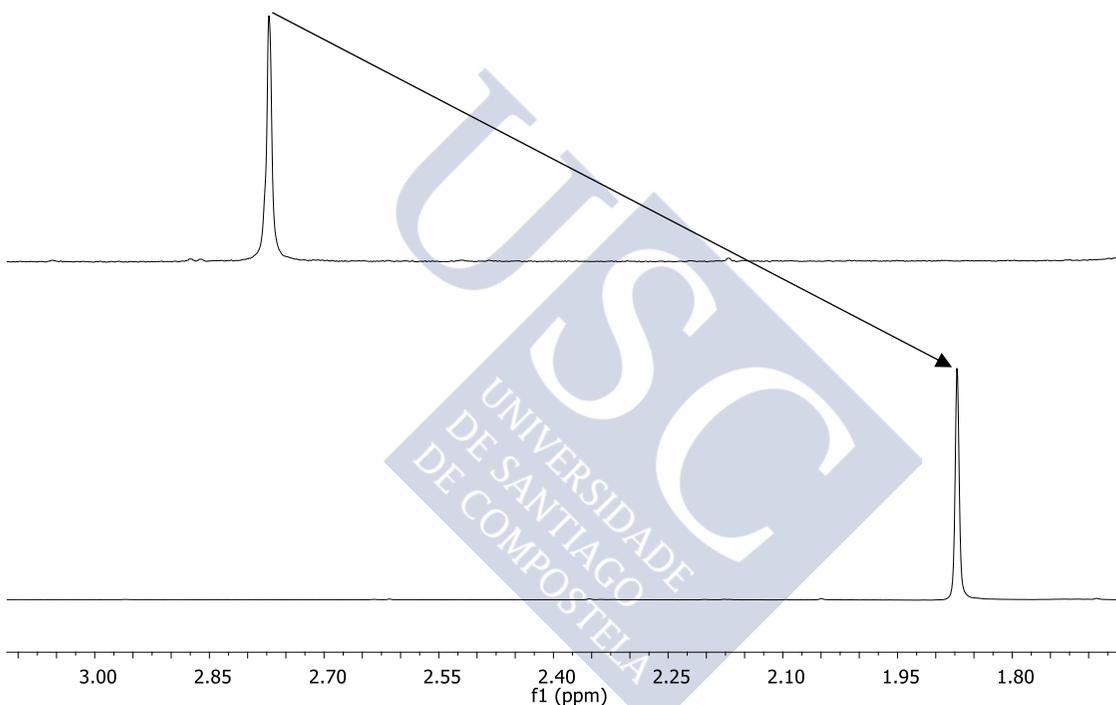


Figura 99. Apantallamiento de las señales de los protones CH_3S del ligando Pd1 cuando se forma el ciclometalado Pd1A

Si se comparan los espectros de los compuestos con fosfinas, se puede observar que no se producen variaciones significativas en las señales correspondientes a los protones del arilo enlazado al azufre y nitrógeno.

El análisis de los espectros de RMN de ^{31}P resultó ser sencillo y de enorme utilidad a la hora de caracterizar compuestos. La presencia de la fosfina enlazada se puede confirmar por la aparición de una nueva señal en el espectro, en forma de singlete, que suele situarse entre 32.5 y 35 ppm.

Por otra parte, se pueden observar que la señal correspondiente al fósforo enlazado con el nitrógeno se apantalla ligeramente (entre 4 y 5 ppm) debido a la presencia de la trifenilfosfina. A pesar de que los dos átomos de fósforo están separados por tres enlaces, no

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

se observa un acoplamiento entre ellos, aunque en ocasiones se observó un ligero desdoblamiento en las señales. Se postula que en equipos de mayor resolución se podrían observar dos dobletes.

En todos los espectros de fósforo de compuestos con fosfina aparece, a -147 ppm, un septuplete correspondiente al anión hexafluorofosfato. El septuplete se produce debido al acoplamiento a un enlace entre los núcleos de ^{31}P y ^{19}F y presenta una constante de acoplamiento de 713 Hz. La señal es muy fácil de identificar, aunque no siempre se observa completamente y suele parecer un quintuplete (**Figura 100**).

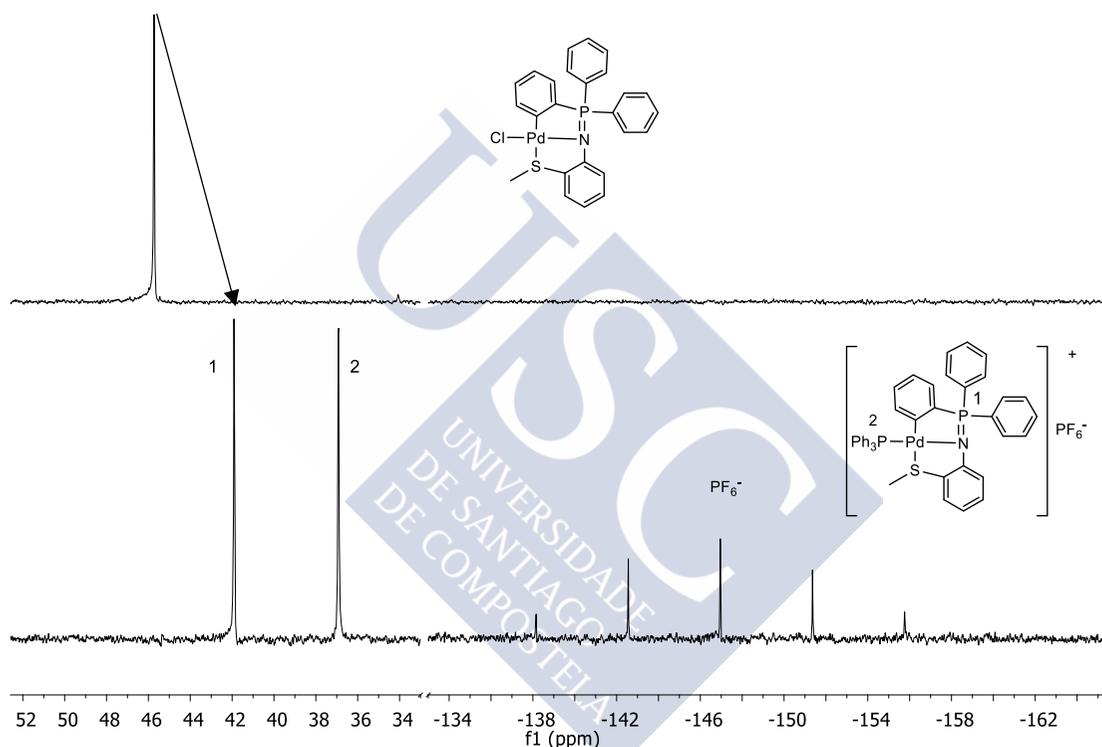
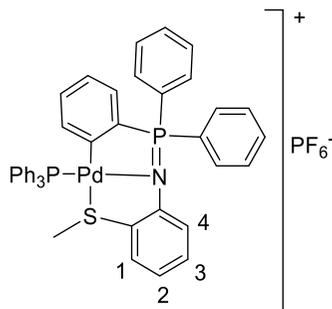


Figura 100. Apantallamiento de la señal del fósforo imínico del compuesto Pd1 (arriba) cuando se forma el compuesto Pd1A (abajo)

Datos analíticos

Pd1A



Fórmula molecular: C₄₃H₃₆F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.6; H, 4.0; N, 1.5; S, 3.5

% Experimental: C, 56.8; H, 4.1; N, 1.4; S, 3.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.87 (s, 3H, CH₃S) 6.68 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.75 (m, 2H, H2, H-ArPd) 6.82 (m, 1H, H3) 6.99 (m, 3H, H-ArPd) 7.22 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.50 (m, 6H, m-Ph₃P) 7.59 (m, 3H, p-Ph₃P) 7.69 (m, 10H, o-Ph₃P, m-Ar) 7.77 (m, 2H, p-Ar) 7.85 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar)

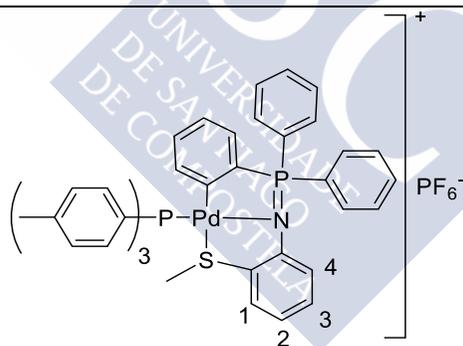
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 147.01 (sp, PF₆) 36.93 (s, PPh₃) 41.91 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 96.1 %

Pd1B



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂NF₆P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.9; H, 4.4; N, 1.5; S, 3.4

% Experimental: C, 58.0; H, 4.4; N, 1.4; S, 3.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.90 (s, 3H, CH₃S) 2.43 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 6.68 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.77 (m, 2H, H2, H-ArPd) 6.81 (m, 1H, H3) 6.98 (m, 3H, H-ArPd) 7.26 (m, 7H, H4, m-Ar₃P) 7.55 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.8 Hz, o-Ar₃P) 7.66 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 2.9 Hz, m-Ar) 7.77 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, p-Ar) 7.84 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ³J^{H-P} 12.1 Hz, o-Ar)

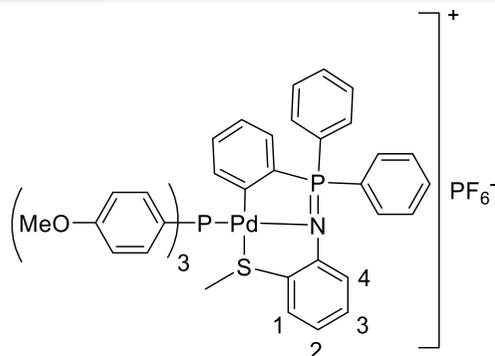
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.96 (sp, PF₆⁻) 35.08 (s, PAr₃) 41.25 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 86.5 %

Pd1C



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.1; H, 4.2; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 55.4; H, 4.0; N, 1.2; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.97 (s, 3H, CH₃S) 3.87 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.67 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.33 Hz, H1) 6.80 (m, 3H, H2, H3, H-ArPd) 6.99 (m, 9H, H-ArPd, m-Ar₃P) 7.24 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H4) 7.59 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.4 Hz, o-Ar₃P) 7.66 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 3.0 Hz, m-Ar) 7.76 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, p-Ar) 7.86 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar)

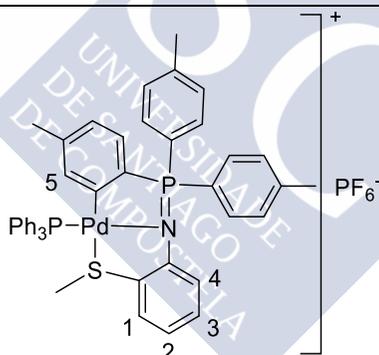
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -147.29 (sp, PF₆⁻) 33.20 (s, PAr₃) 41.03 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1286 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 92.6 %

Pd2A



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.9; H, 4.4; N, 1.5; S, 3.4

% Experimental: C, 58.1; H, 4.5; N, 1.6; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.65 (s, 3H, CH₃ArPd) 1.83 (s, 3H, CH₃S) 2.45 (s, 6H, CH₃Ar) 6.51 (m, 1H, H5) 6.68 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.78 (m, 3H, H2, H3, H-ArPd) 6.95 (m, 1H, H-ArPd) 7.18 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.41 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ⁴J^{H-P} 2.5 Hz, m-Ar) 7.49 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 1.8 Hz, m-Ar₃P) 7.57 (t, 3H, ³J^{H-H} 7.6 p-Ar₃P) 7.68 (dd, 10H, ³J^{H-H} 8.1 ³J^{H-P} 11.9 Hz, o-Ar₃P, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.99 (sp, PF₆⁻) 36.80 (s, PAr₃) 42.5 (s, P=N)

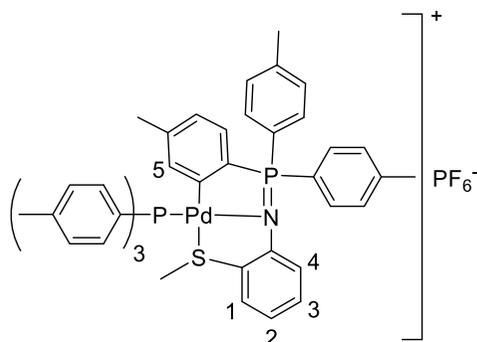
IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 74.3 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd2B



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 59.1; H, 4.9; N, 1.4; S, 3.3

% Experimental: C, 59.2; H, 4.9; N, 1.4; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.67 (s, 3H, CH₃ArPd) 1.85 (s, 3H, CH₃S) 2.41 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.45 (s, 6H, CH₃Ar) 6.53 (m, 1H, H5) 6.68 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.78 (m, 3H, H2, H3, H-ArPd) 6.94 (m, 1H, H-ArPd) 7.20 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.25 (d, 6H, *m*-Ar₃P) 7.40 (d, 4H, *m*-Ar) 7.52 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar₃P) 7.67 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.9 Hz, *o*-Ar)

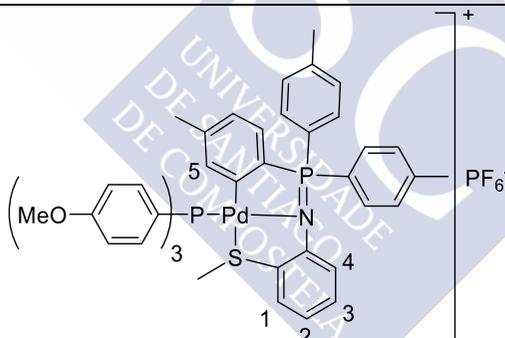
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.96 (sp, PF₆⁻) 34.87 (s, PAr₃) 41.89 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1297 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 81.7 %

Pd2C



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.4; H, 4.6; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 56.4; H, 4.7; N, 1.4; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.71 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.45 (s, 6H, CH₃Ar) 3.81 (s, 3H, CH₃S) 3.85 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.57 (m, 1H, H5) 6.67 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.78 (m, 2H, H2, H3) 6.87 (m, 1H, H-ArPd) 6.92 (m, 1H, H-ArPd) 6.97 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.2 Hz, *m*-Ar₃P) 7.19 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.40 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ⁴J^{H-P} 2.2 Hz, *m*-Ar) 7.56 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.2 ³J^{H-P} 11.3 Hz, *o*-Ar₃P) 7.68 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.9 Hz, *o*-Ar)

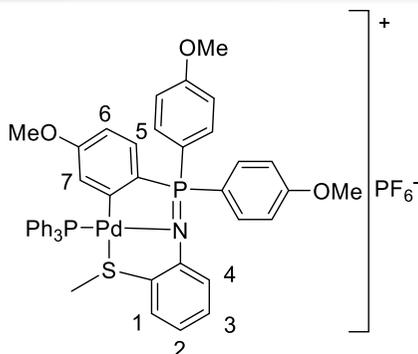
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.98 (sp, PF₆⁻) 33.02 (s, PAr₃) 41.6 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 64.0 %

Pd3A



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.1; H, 4.4; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 55.3; H, 4.6; N, 1.3; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.88 (s, 3H, CH₃S) 2.91 (s, 3H, MeO-ArPd) 3.89 (s, 6H, MeO-Ar) 6.25 (m, 1H, H7) 6.52 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ⁴J^{H-P} 3.1 Hz, H6) 6.70 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.75 (m, 1H, H2) 6.84 (dd, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 11.0 Hz, H5) 6.96 (m, 1H, H3) 7.11 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.8 ⁴J^{H-P} 2.2 Hz, *m*-Ar) 7.16 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.50 (dt, 6H, ³J^{H-H} 7.2 ⁴J^{H-P} 3.7 Hz, *m*-Ar₃P) 7.57 (t, 3H, ³J^{H-H} 7.2 Hz, *p*-Ar₃P) 7.72 (m, 10, *m*-Ar, *m*-Ar₃P)

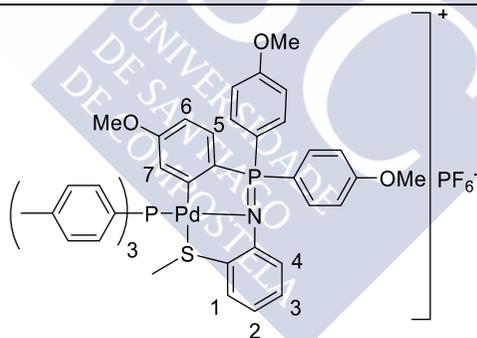
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 36.99 (s, PAr₃) 42.10 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 88.1 %

Pd3B



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.4; H, 4.6; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 53.5; H, 4.7; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.85 (s, 3H, CH₃S) 2.36 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.87 (s, 3H, CH₃-ArPd) 3.85 (s, 6H, CH₃Ar) 6.23 (m, 1H, H7) 6.47 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ⁴J^{H-P} 2.9 Hz, H6) 6.65 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.70 (m, 1H, H2) 6.79 (dd, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 11.0 Hz, H5) 6.91 (m, 1H, H3) 7.06 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ⁴J^{H-P} 2.0 Hz, *m*-Ar) 7.13 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.22 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.0 Hz, *m*-Ar₃P) 7.50 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar₃P) 7.67 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.5 Hz, *o*-Ar)

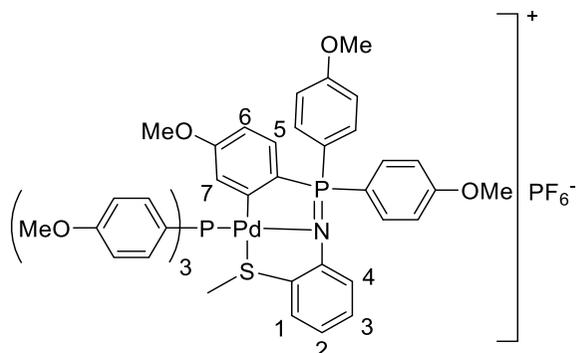
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 35.07 (s, PAr₃) 41.50 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 90.5 %

Pd3C



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NO₆P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.4; H, 4.4; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 56.5; H, 4.5; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.92 (s, 3H, CH₃S) 2.91 (s, 3H, MeO-ArPd) 3.80 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 3.84 (s, 6H, OMe-Ar) 6.29 (m, 1H, H7) 6.48 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ⁴J^{H-P} 2.9 Hz, H6) 6.64 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.69 (m, 1H, H2) 6.80 (dd, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 11.0 Hz, H5) 6.90 (m, 1H, H3) 6.93 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.7 Hz *m*-Ar₃P) 7.06 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.8 ⁴J^{H-P} 2.2 Hz, *m*-Ar) 7.13 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.54 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.3 Hz, *o*-Ar₃P) 7.69 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.5 Hz, *o*-Ar)

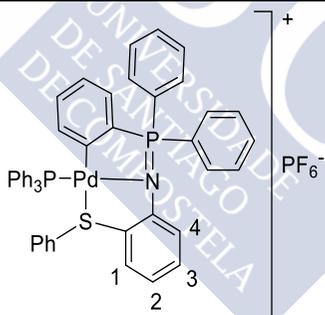
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 33.24 (s, PAr₃) 41.35 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1298 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 77.3 %

Pd4A



Fórmula molecular: C₄₈H₃₈F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 59.2; H, 3.9; N, 1.4; S, 3.3

% Experimental: C, 59.4; H, 3.9; N, 1.3; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.72 (m, 1H, H2) 6.76 (m, 2H, H1, *H*-ArPd) 6.84 (m, 3H, H3, *H*-ArPd) 7.01 (m, 5H, *o*-PhS, *m*-PhS, *H*-ArPd) 7.10 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H4) 7.28 (m, 1H, *p*-PhS) 7.38 (td, 6H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 2.3 Hz, *m*-Ar₃P) 7.45 (dd, 6H, ³J^{H-H} 7.6 ³J^{H-P} 11.8 Hz, *o*-Ar₃P) 7.52 (t, 3H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *p*-Ar₃P) 7.71 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 3.0 Hz, *m*-Ar) 7.83 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *p*-Ar) 7.90 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ³J^{H-P} 12.2 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 36.6 (s, PAr₃) 42.3 (s, P=N)

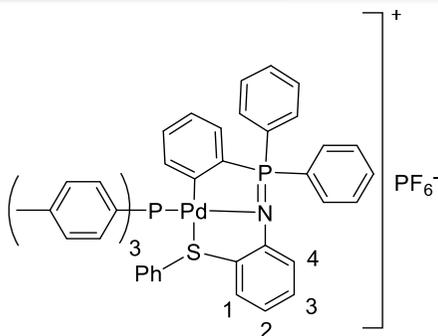
IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 79.1 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd4B



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.3; H, 4.4; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 60.3; H, 4.4; N, 1.4; S, 3.2

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.40 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 6.72 (m, 1H, H₂) 6.79 (m, 3H, H₁, H₃, H-ArPd) 6.87 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, o-PhS) 7.02 (m, 5H, m-PhS, H-ArPd) 7.10 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H₄) 7.15 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.1 Hz, m-Ar₃P) 7.31 (dd, 7H, ³J^{H-H} 8.1 ³J^{H-P} 11.9 Hz, o-Ar₃P, p-PhS) 7.71 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ⁴J^{H-P} 3.0 Hz, m-Ar) 7.83 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, p-Ar) 7.89 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ⁴J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar)

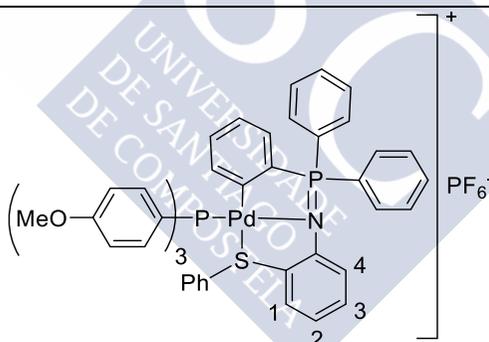
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.9(sp, PF₆⁻) 34.43 (s, PAr₃) 4.57 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 78.2 %

Pd4C



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.6; H, 4.2; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 57.7; H, 4.2; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.85 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.71 (m, 1H, H₂) 6.80 (m, 3H, (H₁, H₃, H-ArPd) 6.86 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, m-Ar₃P) 6.97 (m, 4H, o-PhS, m-PhS) 7.03 (m, 1H, H-ArPd) 7.09 (m, 3H, H₄, H-ArPd) 7.29 (t, 1H, ³J^{H-H} 7.5 Hz, p-Ar₃P) 7.35 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.4 Hz, o-Ar₃P) 7.71 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 2.9 Hz, m-Ar) 7.82 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz) 7.90 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ³J^{H-P} 12.1 Hz)

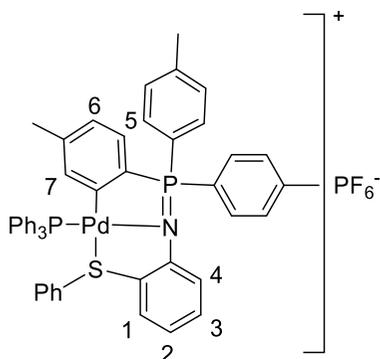
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 32.68 (s, PAr₃) 41.20 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 74.7 %

Pd5A



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.3; H, 4.4; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 60.4; H, 4.6; N, 1.4; S, 3.2

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.69 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.52 (s, 6H, CH₃Ar) 6.54 (m, 1H, H7) 6.60 (m, 1H, H2) 6.84 (m, 5H, H1, H5, H6, o-PhS) 6.99 (m, 1H, H3) 7.07 (m, 3H, H4, m-PhS) 7.29 (t, 1H, ³J^{H-H} 7.5 Hz, p-PhS) 7.43 (m, 16H, o-Ar₃P, m-Ar₃P, m-Ar) 7.53 (t, 3H, ³J^{H-H} 7.1 Hz, p-Ar₃P) 7.76 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar)

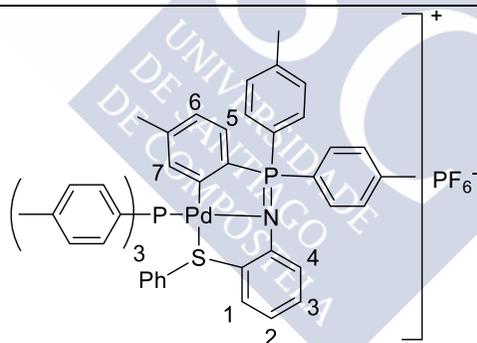
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 35.98 (s, PAr₃) 42.87 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 73.9 %

Pd5B



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NP₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 61.3; H, 4.8; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 63.4; H, 4.9; N, 1.4; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.71 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.41 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.51 (s, 6H, CH₃Ar) 6.56 (m, 1H, H7) 6.69 (m, 1H, H2) 6.83 (m, 3H, H1, H5, H6) 6.87 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, o-PhS) 6.98 (m, 1H, H3) 7.07 (m, 3H, m-PhS, H4) 7.15 (d, 6H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, m-Ar₃P) 7.30 (dd, 6H, ³J^{H-H} 7.9 ³J^{H-P} 11.9 Hz, o-Ar₃P, p-PhS) 7.47 (d, 4H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, m-Ar) 7.75 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.9 ³J^{H-P} 11.9 Hz, o-Ar)

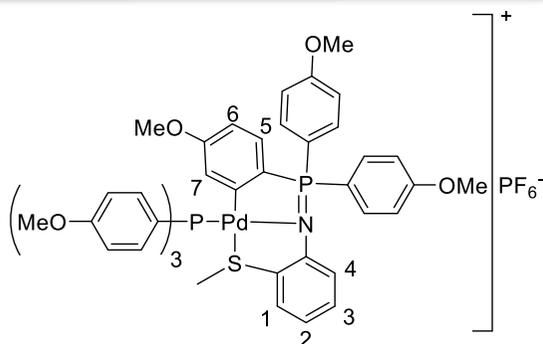
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 34.15 (s, PAr₃) 42.19 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1299 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 65.1 %

Pd5C



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.6; H, 4.6; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 58.6; H, 4.7; N, 1.4; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.75 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.51 (s, 6H, CH₃Ar) 3.86 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.59 (m, 1H, H7) 6.68 (m, 1H, H2) 6.81 (m, 3H, H1, H5, H6) 6.85 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *m*-Ar₃P) 6.96 (m, 3H, *o*-PhS, H3) 7.07 (m, 3H, *m*-PhS, H4) 7.28 (m, 1H, *p*-PhS) 7.32 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.3 Hz, *o*-Ar₃P) 6.45 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ⁴J^{H-P} 2.2 Hz, *m*-Ar) 7.74 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.9 Hz, *o*-Ar)

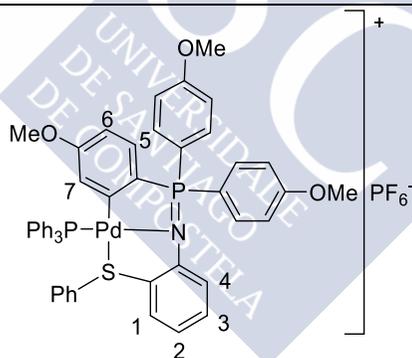
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 32.41 (s, PAr₃) 42.85 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 72.8 %

Pd6A



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.6; H, 4.2; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 57.9; H, 4.4; N, 1.2; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.96 (s, 3H, MeOArPd) 3.95 (s, 6H, MeOAr) 6.26 (m, 1H, H7) 6.57 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.7 ⁴J^{H-P} 2.6 Hz, H6) 6.69 (m, 1H, H2) 6.87 (m, 4H, *o*-PhS + H1, H5) 7.00 (m, 1H, H3) 7.08 (m, 3H, *m*-PhS, H4) 7.17 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ⁴J^{H-P} 2.2 Hz, *m*-Ar) 7.28 (m, 1H, *p*-PhS) 7.41 (dt, 6H, ³J^{H-H} 7.4 ⁴J^{H-P} 2.0 Hz, *m*-Ar₃P) 7.46 (dt, 6H, ³J^{H-H} 7.4 ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar₃P) 7.54 (t, 3H, ³J^{H-H} 7.4 Hz, *p*-Ar₃P) 7.81 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.5 Hz, *o*-Ar)

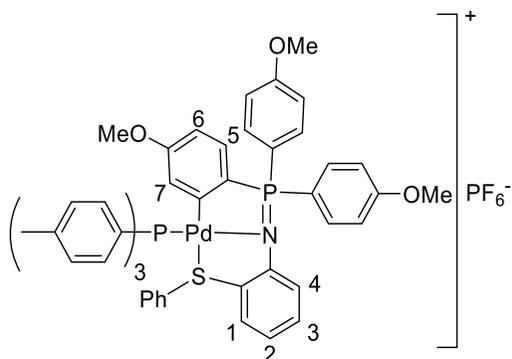
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 36.20 (s, PAr₃) 42.38 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 88.9 %

Pd6B



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NO₃P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.6; H, 4.6; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 58.5; H, 4.7; N, 1.4; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.40 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.96 (s, 3H, MeOArPd) 3.94 (s, 6H, MeOAr) 6.29 (m, 1H, H7) 6.57 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.4 ⁴J^{H-P} 2.7 Hz, H6) 6.67 (m, 1H, H2) 6.87 (m, 4H, H1, H5, *o*-PhS) 6.98 (m, 1H, H3) 7.08 (m, 3H, *m*-PhS, H4) 7.16 (m, 10H, *m*-Ar, *m*-Ar₃P) 7.29 (m, 1H, *p*-PhS) 7.32 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.1 ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar₃P) 7.80 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.5 Hz, *o*-Ar)

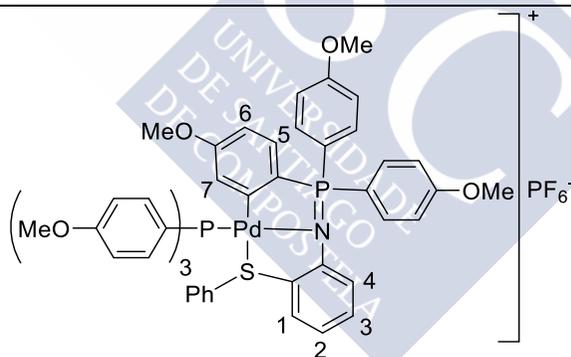
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 34.41 (s, PAr₃) 41.73 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 74.0 %

Pd6C



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NO₆P₃PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.2; H, 4.4; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 56.3; H, 4.4; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.00 (s, 3H, MeOArPd) 3.86 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 3.94 (s, 6H, MeOAr) 6.34 (m, 1H, H7) 6.58 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.4 ⁴J^{H-P} 2.7 Hz, H6) 6.66 (m, 1H, H2) 6.81 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.68 (d, 7H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *o*-Ar₃P, H5) 6.96 (m, 1H, H3) 7.01 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *o*-PhS) 7.07 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H4) 7.12 (m, 2H, *m*-PhS) 7.16 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *m*-Ar) 7.30 (t, ³J^{H-H} 7.4 Hz, *p*-PhS) 7.37 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.2 Hz, *o*-Ar₃P) 7.81 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.4 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 32.73 (s, PAr₃) 41.55 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 66.6 %

REACCIÓN DE LOS PALADACICLOS CON DIFOSFINAS

A la hora de hacer la reacción entre un paladaciclo y un ligando difosfina deben considerarse distintas posibilidades:

- Formación de un compuesto dinuclear (**Figura 101**). En esta situación una difosfina actúa como ligando bidentado puente entre dos unidades ciclometaladas. Para intentar obtener estos compuestos se deben utilizar cantidades molares del compuesto ciclometalado y fosfina en relación 2:1.

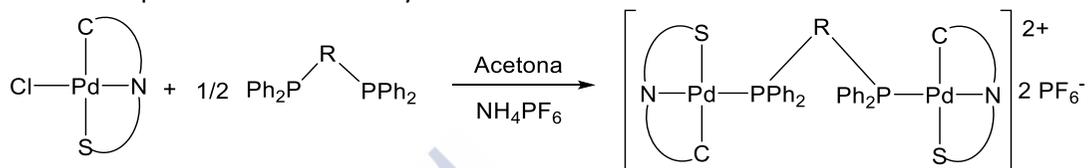


Figura 101. Formación de un compuesto con una fosfina actuando como un ligando puente

Se observó que no todas las fosfinas dan lugar a estos compuestos, incluso cambiando la estequiometría de la reacción. Solo con las fosfinas con espaciadores más voluminosos se pudieron sintetizar los compuestos dinucleares. Estas fosfinas fueron la dppp, dppb y dppf. Se postula que no se forman compuestos dinucleares con fosfinas de cadena corta debido al impedimento estérico que se producen entre las dos unidades ciclometaladas.

- Formación de un compuesto mononuclear (**Figura 102**). En esta situación, la difosfina actúa de forma similar a una fosfina terminal y solo uno de los átomos de fósforo se enlaza al centro metálico, quedando el otro átomo sin coordinar. Para intentar sintetizar estos compuestos se deben utilizar cantidades equimolares de difosfina y de compuesto ciclometalado.

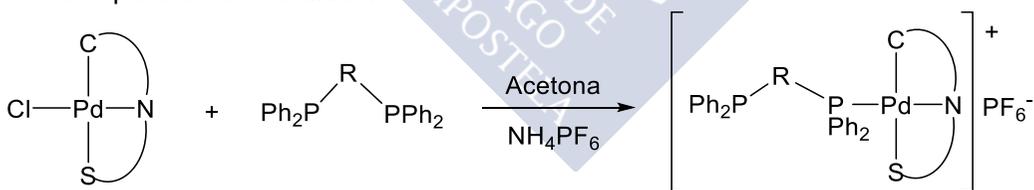


Figura 102. Formación de un compuesto con un ligando fosfina terminal

Esta situación solo se produce en las reacciones con fosfinas con espaciadores de cadena corta, dppm y vdpp. En los demás casos se observó siempre la formación del compuesto dinuclear, incluso utilizando cantidades equimolares de compuesto ciclometalado y de difosfina.

De especial mención es el caso del compuesto **Pd5D**; a pesar de que por espectroscopia de RMN de ^1H y ^{31}P se confirmó la formación del compuesto con fosfina terminal, se obtuvo un cristal apto para difracción de rayos X, cuya resolución desveló que se trataba de un compuesto dinuclear. Este hecho confirma que incluso

las difosfinas de cadena corta pueden formar compuestos ciclotmetalados dinucleares; sin embargo, no se logró sintetizar ninguno a pesar de los numerosos intentos.

- Formación de compuestos en los que la fosfina actúa como un quelato (**Figura 103**). En este caso, la fosfina después de enlazarse al átomo metálico mediante uno de sus átomos de fósforo, rompe el enlace Pd-S para formar un quelato en el que el paladio está enlazado a los dos átomos de fósforo de la difosfina. En este caso para la síntesis también se deben utilizar cantidades equimolares de difosfina y de paladacilo.

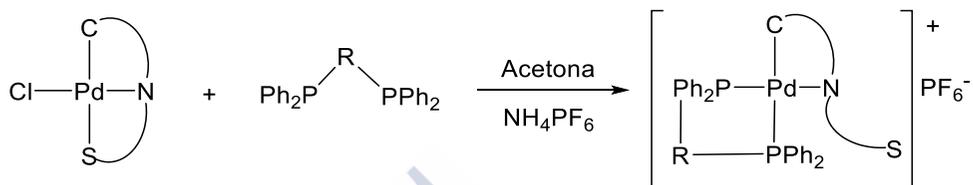


Figura 103. Formación de un compuesto con una fosfina actuando como un ligando quelato

Esta situación solo se produce cuando la difosfina es vdpp, y sólo en dos paladacilos (**Pd1E** y **Pd2E**). No se conocen las causas de que estos compuestos presentasen una reactividad tan particular en comparación a otros paladacilos muy similares estructuralmente.

- Ruptura del enlace Pd-S en ausencia de hexafluorofosfato amónico (**Figura 104**). Al observar la formación de los compuestos anteriormente descritos, se planteó la posibilidad de que una difosfina reaccionase con un paladacilo desplazando al azufre, para así poder obtener posteriormente, el compuesto tipo quelato precipitando el cloro. Sin embargo, no se produjo la reacción entre difosfinas de cadena corta y el ciclotmetalado **Pd1**.

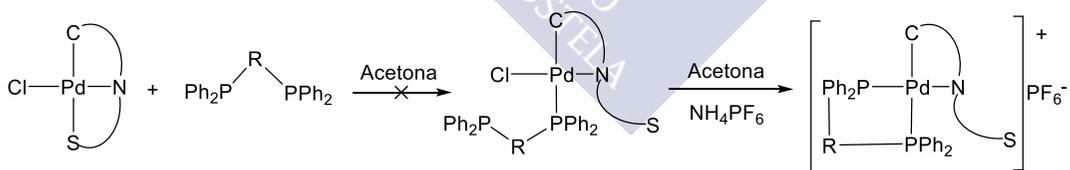


Figura 104. Ruptura del enlace Pd-S y formación del enlace P-S

Debido a que los paladacilos exhibieron reactividades tan distintas dependiendo de la fosfina con la que reaccionaban, se decidió clasificar las reacciones en función del tamaño de las fosfinas utilizadas.

Reacción de ciclometalados con dppm y vdpp

La reacción de los compuestos ciclometalados con ligandos difosfina se realiza de forma similar a la síntesis de ciclometalados con derivados de la trifenilfosfina. Se utilizan cantidades molares iguales de ciclometalado, difosfina y hexafluorofosfato amónico con el fin de que solo uno de los átomos de fósforo se enlace al metal; si se utiliza medio equivalente de difosfina no se observa la formación de compuestos en los que la fosfina actúa como un ligando puente enlazada a dos paladaciclos (**Figura 105**). Se postula que la formación de estos compuestos fosfina puente es desfavorable debido al impedimento estérico.

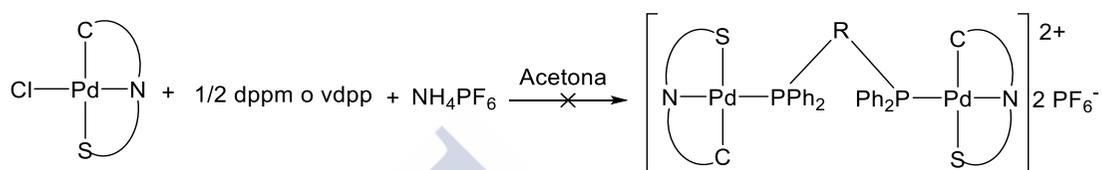


Figura 105. No se forma el compuesto con una fosfina actuando como un ligando puente

La reacción de los paladaciclos con dppm produjo el correspondiente compuesto con fosfina terminal (**Figura 106**).

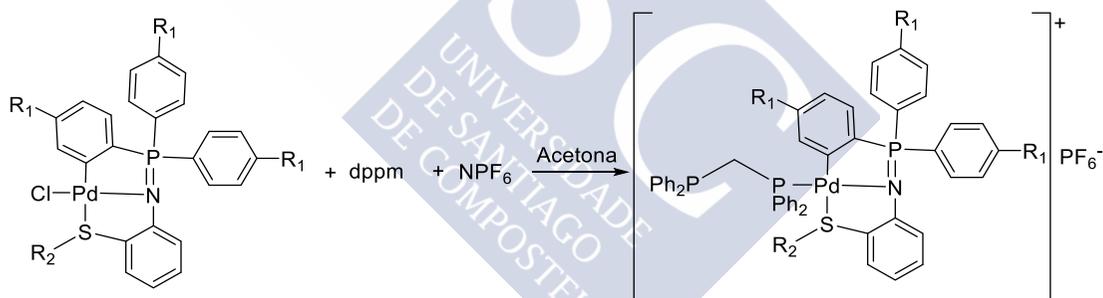


Figura 106. Formación de un compuesto con la difosfina actuando como un ligando terminal

La fosfina vdpp reaccionó con los compuestos ciclometalados **Pd1** y **Pd2** para producir compuestos en los que la fosfina actúa como un ligando quelato, mientras que con los demás paladaciclos produjo compuestos en los que actúa como un ligando terminal similares a los descritos anteriormente (**Figura 107**).

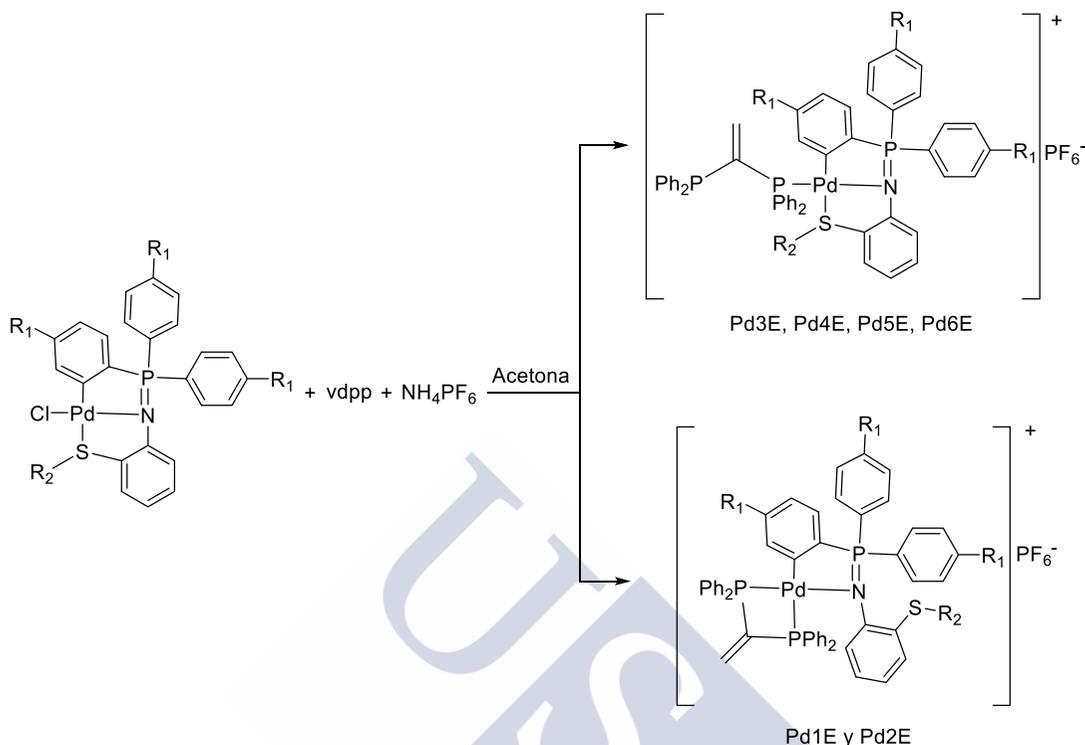


Figura 107. La reacción con vdpp produjo compuestos en los que la fosfina actúa como ligando terminal y quelato

Procedimiento experimental

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado, NH_4PF_6 y de la fosfina correspondiente, se realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona desoxigenada y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 4 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró con papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recrystalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Derivados de Pd1 ($\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$)

Tabla 22. Compuestos derivados de Pd1 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd1/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pd1D	dppm	71.2	100	30.2
Pd1E	vdpp	29.3	40	12.1

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Derivados de Pd2 (R₁ = Me, R₂ = Me)

Tabla 23: Compuestos derivados de Pd2 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd3/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd2D	dppm	33.0	50	14.0
Pd2E	vdpp	27.2	40	11.2

Derivados de Pd3 (R₁ = OMe, R₂ = Me)

Tabla 24: Compuestos derivados de Pd3 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd3/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd3D	dppm	24.4	40	10.3
Pd3E	vdpp	25.2	40	10.3

Derivados de Pd4 (R₁ = H, R₂ = Ph)

Tabla 25: Compuestos derivados de Pd4 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd4/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd4D	dppm	25.5	40	10.8
Pd4E	vdpp	26.3	40	10.8

Derivados de Pd5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 26: Compuestos derivados de Pd5 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd5D	dppm	23.9	40	10.1
Pd5E	vdpp	24.6	40	10.1

Derivados de Pd6 (R₁ = OMe, R₂ = Ph)

Tabla 27: Compuestos derivados de Pd6 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd6/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd6D	dppm	22.2	40	9.4
Pd6E	ddpp	22.9	40	9.4

Caracterización de los paladacilos con ligandos *dppm* y *vdpp* mediante espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos aportan información estructural importante del paladacilo. Por otra parte, el hecho de que posean en su estructura al menos 5 grupos arilo no equivalentes causa que los espectros sean difíciles de analizar, debido no sólo a la dificultad de su asignación, sino también a que se suelen superponer las señales.

En los compuestos con ligando fosfina terminal se observó que las señales pertenecientes a los protones de los grupos arilo enlazados al fósforo coordinado con el paladio aparecían más desapantalladas que las pertenecientes al grupo PPh_2 no enlazado (**Figura 108**). El orden en el que aparecen en el espectro las señales de los protones de la difosfina suele ser el mismo que en el espectro mostrado a continuación y no es raro que se solapen entre sí o con otras señales.

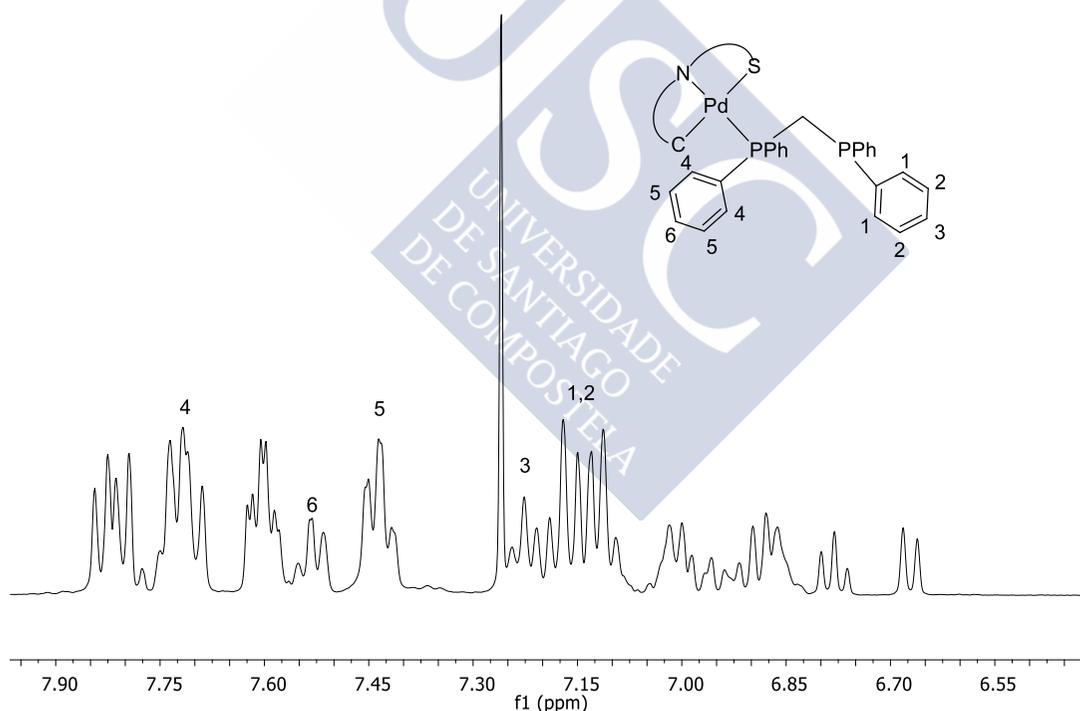


Figura 108. Espectro de RMN de ^1H del compuesto Pd1D; se muestra la asignación de las señales del ligando *dppm*

Si se comparan los espectros de un paladacilo con su correspondiente compuesto con fosfina terminal (**Figura 109**), se puede observar una situación similar a la de los compuestos ciclometalados con ligandos monofosfina: fuerte apantallamiento de la señal correspondiente al grupo metilo enlazado al azufre y ligera variación de las señales pertenecientes a los arilos

no metalados unidos al fósforo. En cuanto a las señales correspondientes a los protones de la tioanilina, varían ligeramente, excepto H_4 , que se apantalla; por otra parte, entre los distintos compuestos con fosfinas, el desplazamiento químico de estas señales es casi constante, por lo que son muy fáciles de identificar incluso estando solapadas con otras. Además, cabe destacar la aparición de las señales los protones del grupo metileno de las dos fosfinas: en el caso de la *dppm* aparece como un multiplete fácil de identificar entre 3.5 y 4 ppm. En la *vdpp* aparecen dos multipletes en la zona aromática del espectro, suelen ser difíciles de identificar.

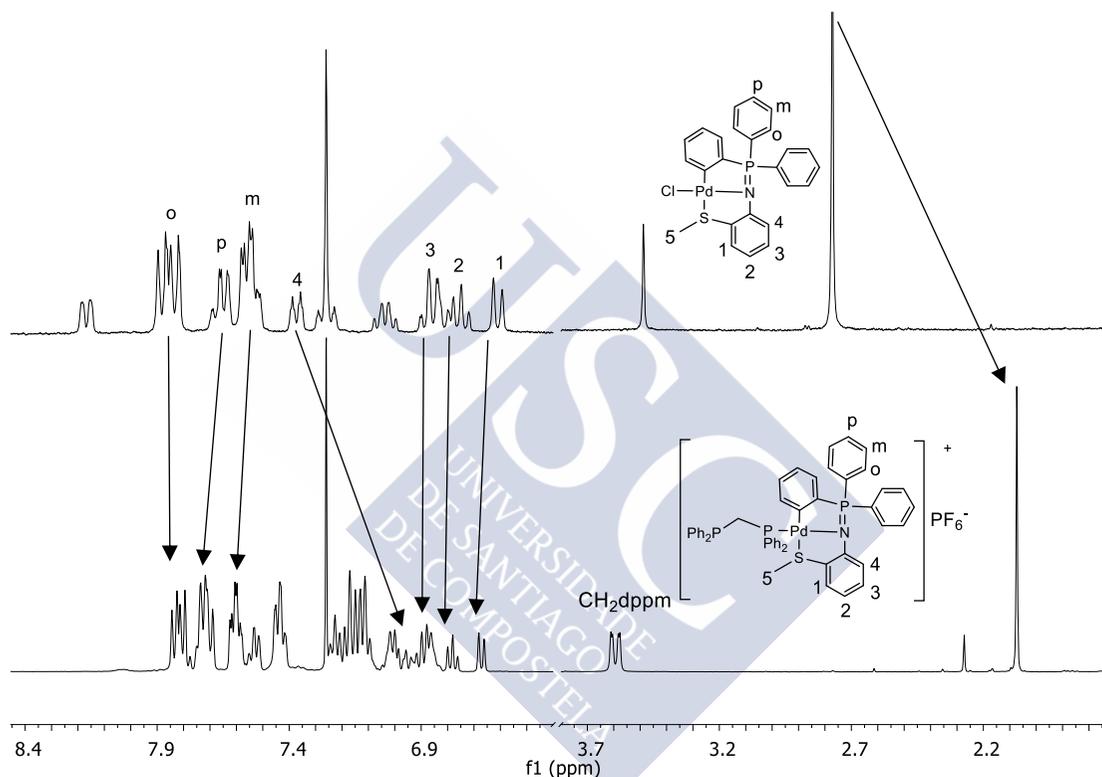


Figura 109. Comparación de los espectros de RMN de ^1H del compuesto Pd1 y de su derivado con *dppm*, Pd1D

El análisis de los compuestos quelato resulta mucho más complicado, pues se ha observado que en estos compuestos los cuatro anillos aromáticos pertenecientes al ligando difosfina no son magnéticamente equivalentes, por lo que en el espectro aparecen el doble de señales solapándose entre sí. Aún así, algunas señales, como las presentes en la zona alifática del espectro o las correspondientes a la tioanilina, son fáciles de identificar.

Los espectros de RMN de ^{31}P proporcionan información sobre si la difosfina está enlazada al paladio y del modo de enlace de esta.

Los compuestos ciclometalados con fosfina terminal, producen cuatro señales en el espectro: la señal correspondiente al fósforo imínico aparece como un singlete y su desplazamiento químico es similar a la de compuestos con fosfinas terminales. Los dos núcleos de ^{31}P no son equivalentes, el que está enlazado al metal aparece a campo bajo y el que no a campo alto en el espectro; existe un acoplamiento a 2 enlaces entre los núcleos de fósforo por lo que sus señales son dos dobletes. Se ha observado que la señal correspondiente al fósforo enlazado al paladio nunca aparece bien definida (**Figura 110**).

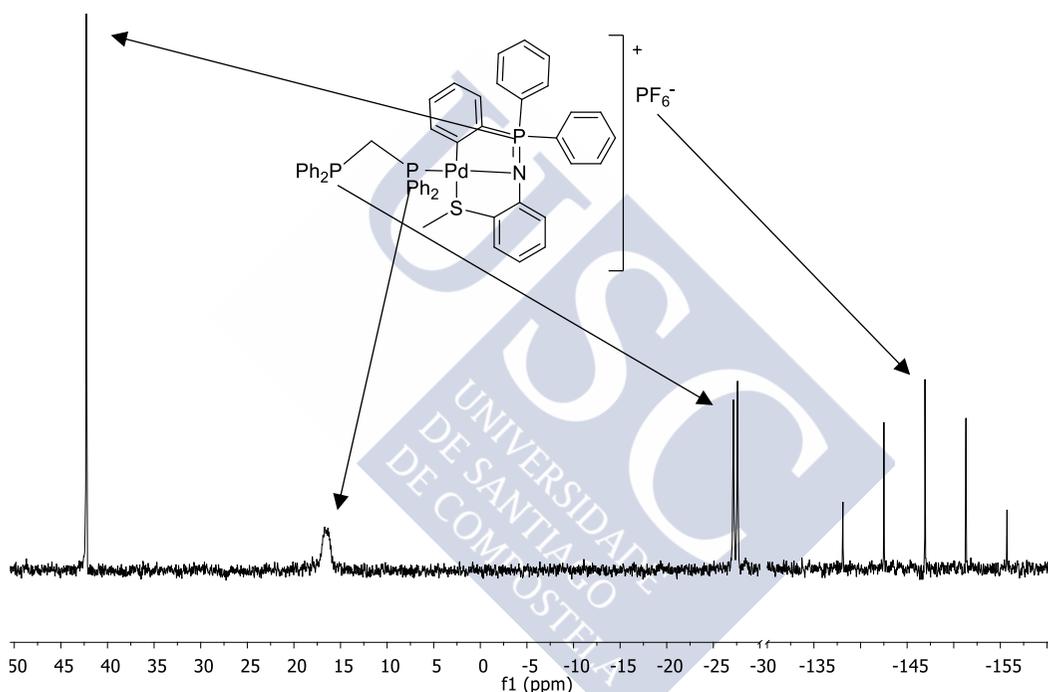


Figura 110. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto Pd1D

En los compuestos quelato también se observan cuatro señales en el espectro de RMN de ^{31}P , pero en este caso, los núcleos de ^{31}P de la difosfina y del iminofosforano aparecen como multipletes debido a que se acoplan entre ellos. Además, las dos señales correspondientes a la difosfina aparecen a campo bajo, la más desapantallada es la que produce el fósforo en posición *trans* al nitrógeno (**Figura 111**).

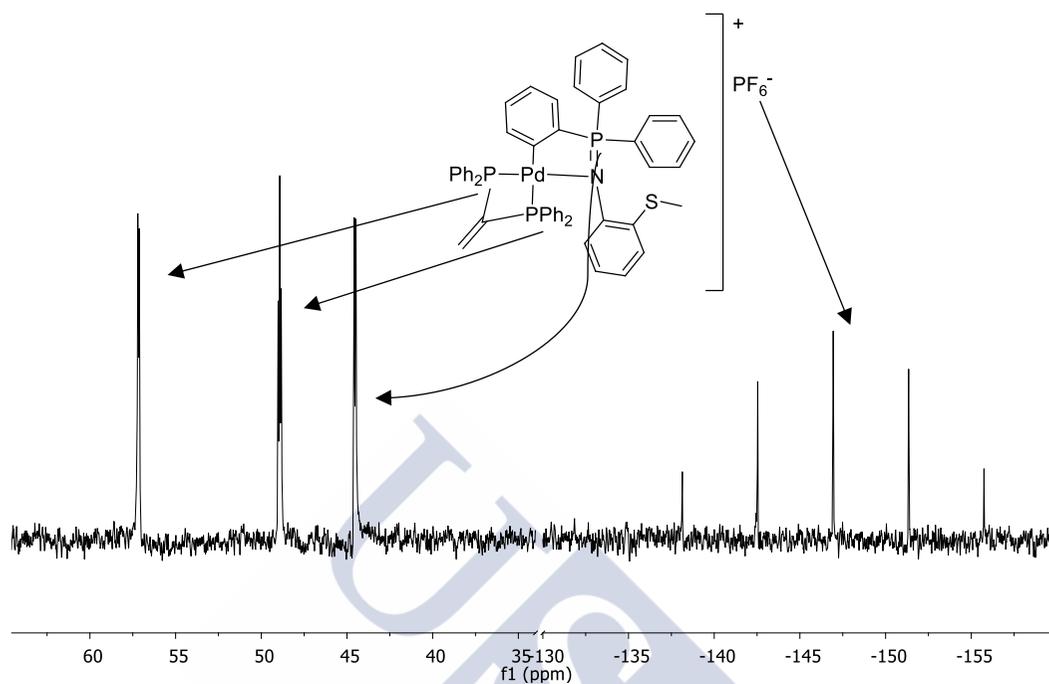
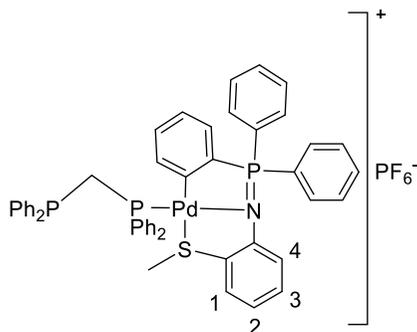


Figura 111: Espectro RMN de ^{31}P del compuesto Pd1E



Datos analíticos

Pd1D



Fórmula molecular: C₅₀H₄₃F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.1; H, 4.2; N, 1.6; S, 3.1

% Experimental: C, 58.0; H, 4.4; N, 1.5; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.07 (s, 3H, CH₃S) 3.59 (m, 2H, CH₂dppm) 6.67 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.2 Hz, H1) 6.78 (m, 1H, H2) 6.93 (m, 6H, H3, H4, H-ArPd) 7.14 (m, 8H, m-Ph₂P, o-Ph₂P) 7.23 (m, 2H, p-Ph₂P) 7.43 (m, 4H, m-Ph₂PPd) 7.53 (m, 2H, p-Ph₂PPd) 7.60 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, m-Ar) 7.71 (m, 6H, o-Ph₂PPd, p-Ar) 7.82 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.5 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar)

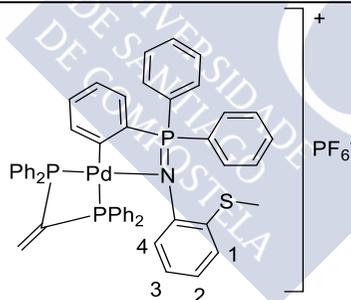
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) -27.32 (d, ²J^{P-P} 70.9 Hz, PPh₂) 16.54 (m, PPh₂Pd) 42.27 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 73.1 %

Pd1E



Fórmula molecular: C₅₀H₄₃F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.6; H, 4.1; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 58.8; H, 4.3; N, 1.2; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.88 (s, 3H, CH₃S) 6.39 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H1) 6.57 (m, 4H, H2, m-Ph₂P, H-ArPd) 6.69 (m, 1H, H3) 6.83 (m, 2H, H-ArPd, p-Ph₂P) 6.97 (m, 2H, H-ArPd) 7.14 (m, 4H, o-PPh₂) 7.36 (m, 12H, H4, m-Ar, m-Ph₂P, m-Ph₂PPd, p-Ph₂P, p-Ph₂PPd) 7.73 (m, 10H, o-Ar, p-Ar, m-Ph₂PPd, o-Ph₂PPd, p-Ar) 8.20 (dd, 2H, ³J^{H-H} 7.4 ³J^{H-P} 12.1 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 44.53 (m, P=N) 49.93 (m, PPh₂ trans-C) 57.16 (PPh₂ trans-N)

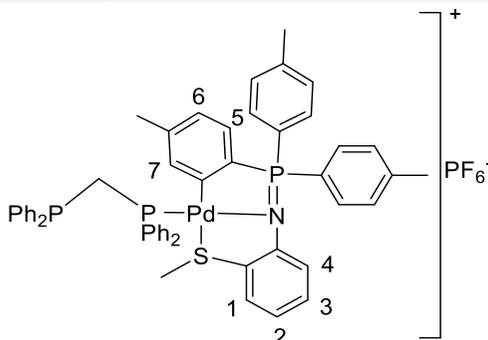
IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 67.9 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd2D



Fórmula molecular: C₅₃H₄₉F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 59.1; H, 4.6; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 59.3; H, 4.8; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.82 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.07 (s, 3H, CH₃S) 2.46 (s, 6H, CH₃Ar) 3.55 (m, 2H, CH₂dppm) 6.55 (m, 1H, H7) 6.68 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.79 (m, 3H, H2, H5, H6) 7.06 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.11 (m, 4H, *m*-Ph₂P) 7.19 (m, 6H, *o*-Ph₂P, *p*-Ph₂P) 7.39 (m, 4H, *m*-Ar) 7.44 (m, 4H, *m*-Ph₂PPd) 7.53 (m, 2H, *p*-Ph₂PPd) 7.70 (m, 8H, *o*-Ar, *o*-Ph₂PPd)

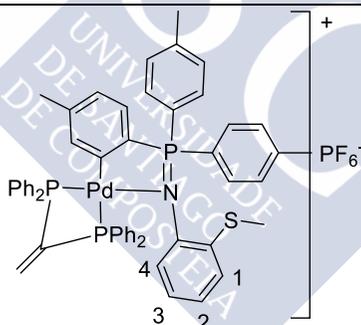
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) -26.22 (d, ²J^{P-P} 86.6 Hz, PPh₂) 19.65 (m, PPh₂Pd) 42.62 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 75.4 %

Pd2E



Fórmula molecular: C₅₄H₄₉F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 59.6; H, 4.5; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 59.8; H, 4.6; N, 1.4; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.85 (s, 3H, CH₃Ar) 1.95 (s, 3H, CH₃S) 2.28 (s, 3H, CH₃Ar) 2.59 (s, 3H, CH₃Ar) 6.35 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H1) 6.55 (m, 4H, *m*-Ph₂P, H2, *H*-ArPd) 6.71 (m, 3H, H3, *H*-ArPd, CH₂) 6.94 (m, 2H, CH₂) 7.11 (m, 7H, *H*-ArPd, *o*-Ph₂P + *m*-Ar) 7.23 (m, 4H, H4, *p*-Ph₂P, *m*-Ph₂P) 7.39 (m, 10H, *m*-Ph₂P, *p*-Ph₂P, *p*-Ph₂PPd, *o*-Ph₂PPd, *o*-Ph₂P) 7.57 (dd, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 12.1 Hz, *o*-Ar) 8.18 (dd, ³J^{H-H} 7.4 ³J^{H-P} 12.0 Hz, *o*-Ar)

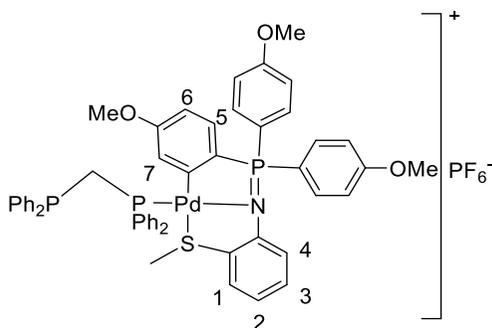
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.98 (d, ³J^{P-P} 12.3 Hz, P=N) 47.97 (t, d, ³J^{P-P} 14.4 Hz, PPh₂ *trans*-C) 56.59 (d, ³J^{P-P} 12.3 Hz, PPh₂ *trans*-N)

IR: ν(P=N): 1287 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 74.5 %

Pd3D



Fórmula molecular: C₅₃H₄₉F₆NO₃P₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.6; H, 4.4; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 56.6; H, 4.5; N, 1.4; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.09 (s, 3H, CH₃S) 3.17 (s, 3H, MeOArPd) 3.48 (m, 2H, CH₂dppm) 3.89 (s, 6H, MeOAr) 6.29 (m, 1H, H7) 6.52 (dt, 1H ³J^{H-H} 8.2 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, H6) 6.69 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.2 Hz, H1) 6.76 (m, 1H, H2) 6.83 (dd, 1H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 10.8 Hz, H5) 6.94 (m, 1H, H3) 7.10 (m, 9H, H4, *m*-Ar, *m*-Ph₂P) 7.22 (m, 6H, *p*-PhP₂, *o*-Ph₂P) 7.44 (m, 4H, *m*-Ph₂PPd) 7.53 (m, 2H, *p*-Ph₂PPd) 7.72 (m, 8H, *o*-Ar, *o*-Ph₂PPd)

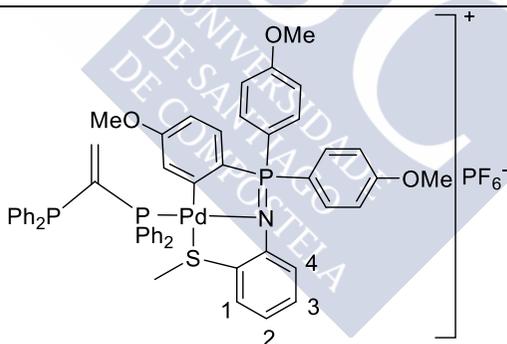
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) -25.72 (d, ²J^{P-P} 95.0 Hz, PPh₂) 20.91 (d, ²J^{P-P} 95.0 Hz, PPh₂Pd) 41.91 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 84.0 %

Pd3E



Fórmula molecular: C₅₄H₄₉F₆NO₃P₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.1; H, 4.5; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 57.0; H, 4.6; N, 1.1; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.06 (s, 3H, CH₃S) 3.22 (MeOArPd) 3.89 (MeOAr) 6.24 (m, 1H, CH₂) 6.65 (m, 7H, CH₂, H1, H2, H4, *H*-ArPd) 6.90 (m, 1H, H3) 7.03 (d, 4H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *m*-Ar) 7.18 (m, 8H, *m*-PPh₂, *o*-Ph₂P) 7.33 (m, 2H, *p*-Ph₂P) 7.44 (m, 4H, *m*-Ph₂PPd) 7.54 (m, 2H, *p*-Ph₂PPd) 7.69 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.2 Hz, *o*-Ph₂PPd) 7.77 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ³J^{H-P} 12.1 Hz, *o*-Ar)

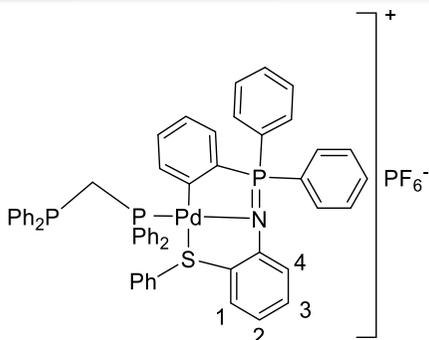
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.94 (sp, PF₆⁻) -12.33 (dd, ²J^{P-P} 49.4 Hz, ³J^{P-P} 6.8 Hz, PPh₂) 2.30 (m, PPh₂Pd) 42.75 (m, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 79.1 %

Pd4D



Fórmula molecular: C₅₅H₄₅F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.3; H, 4.1; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 60.1; H, 4.0; N, 1.5; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.56 (m, 2H, CH₂dppm) 6.68 (m, 1H, H₂) 6.79 (m, 2H, H₁, H-ArPd) 6.84 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, o-PhS) 6.89 (m, 3H, H-ArPd, H₃) 7.05 (m, 6H, m-PhS, m-Ph₂P) 7.13 (m, 6H, o-Ph₂P, H₄, H-ArPd) 7.26 (m, 3H, p-PhS, p-Ph₂P) 7.33 (m, 4H, m-Ph₂PPd) 7.49 (m, 2H, p-Ph₂PPd) 7.54 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.8 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ph₂PPd) 7.61 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.8 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, m-Ar) 7.76 (t, 2H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, p-Ar) 7.84 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.8 ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar)

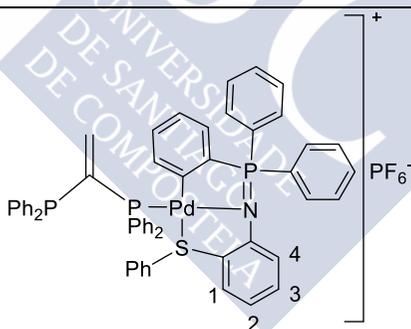
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) -29.42 (²J^{P-P} 47.0 Hz, PPh₂) 11.38 (m, PPh₂Pd) 42.87 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1299 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 65.7 %

Pd4E



Fórmula molecular: C₅₆H₄₅F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.7; H, 4.1; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 61.0; H, 4.2; N, 1.3; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.20 (m, 1H, CH₂) 6.37 (m, 2H, CH₂ + H-ArPd) 6.53 (m, 1H, H₂) 6.68 (m, 1H, H₃) 6.74 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H₁) 6.84 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.5 Hz, o-PhS) 6.98 (m, 1H, H-ArPd) 7.10 (m, 9H, H₄, H-ArPd, m-PhS, o-Ph₂P) 7.20 (m, 4H, m-Ph₂P) 7.26 (m, 1H, p-PhS) 7.38 (m, 2H, p-Ph₂P) 7.43 (m, 4H, m-Ar) 7.54 (m, 6H, m-Ph₂PPd, p-Ph₂PPd) 7.73 (m, 10H, o-Ar, o-Ph₂PPd, p-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.87 (sp, PF₆⁻) -13.88 (dd, ²J^{P-P} 21.0 Hz, ²J^{P-P} 12.8 Hz PPh₂) 10.24 (m, PPh₂Pd) 44.87 (dd, ²J^{P-P} 12.8 Hz, ³J^{P-P} 4.1 Hz P=N)

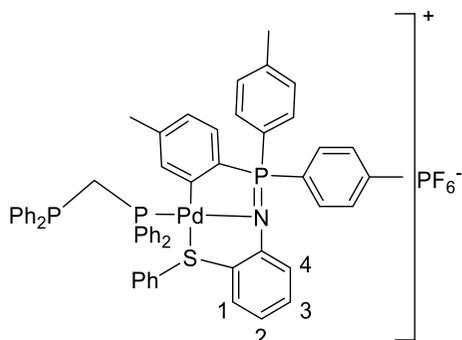
IR: ν(P=N): 1299 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 71.1 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd5D



Fórmula molecular: C₅₈H₅₁F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 61.2; H, 4.5; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 61.0; H, 4.6; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.82 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.49 (s, 6H, CH₃Ar) 3.46 (m, 2H, CH₂dppm) 6.56 (m, 1H, H-ArPd) 6.68 (m, 1H, H₂) 6.88 (m, 6H, H₁, H₃, H-ArPd, o-PhS) 7.10 (m, 11H, o-Ph₂P, m-Ph₂P, m-PhS, H₄) 7.26 (m, 3H, p-PhS, p-Ph₂P) 7.32 (m, 4H, m-Ph₂PPd) 7.40 (m, 6H, o-Ph₂PPd, p-Ph₂PPd) 7.49 (m, 4H, m-Ar) 7.74 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.9 Hz, o-Ar)

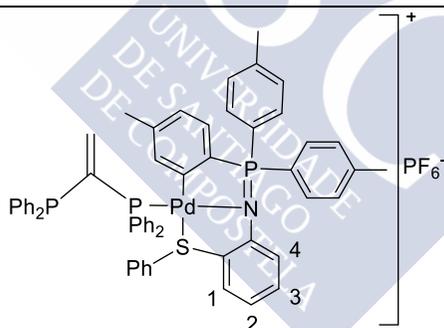
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.82 (sp, PF₆⁻) -26.61 (d, ²J^{P-P} 66.7 Hz, PPh₂) 16.10 (m, PPh₂Pd) 43.13 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1299 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 86.0 %

Pd5E



Fórmula molecular: C₅₉H₅₁F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 61.6; H, 4.5; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 61.6; H, 4.5; N, 1.3; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.91 (s, CH₃ArPd) 2.47 (s, 6H, CH₃Ar) 6.18 (m, 1H, CH₂) 6.37 (m, 1H, H-ArPd) 6.49 (m, 2H, CH₂, H-ArPd) 6.67 (m, 1H, H₂) 6.73 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H₁) 6.81 (m, 3H, o-PhS, H₃) 6.89 (m, 1H, H-ArPd) 7.11 (m, 5H, H₄, m-PhS, p-Ph₂P) 7.18 (m, 4H, m-Ph₂P) 7.26 (m, 1H, p-PhS) 7.33 (m, 4H, o-Ph₂P) 7.42 (m, 8H, m-Ar, m-Ph₂PPd) 7.54 (m, 2H, p-Ph₂PPd) 7.63 (m, 4H, o-Ph₂PPd) 7.76 (m, 4H, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) -13.29 (dd, ²J^{P-P} 24.6 ³J^{P-P} 12.0 Hz, PPh₂) 13.10 (m, PPh₂Pd) 45.44 (dd, ³J^{P-P} 12.0 ³J^{P-P} 4.2 Hz, P=N)

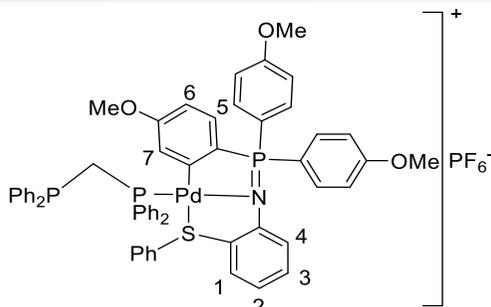
IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 82.2 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd6D



Fórmula molecular: C₅₈H₅₁F₆NO₃P₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.7; H, 4.3; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 58.9; H, 4.3; N, 1.3; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.16 (s, 3H, MeOArPd) 3.46 (m, 2H, CH₂dppm) 3.91 (s, 6H, MeOAr) 6.29 (m, 1H, H7) 6.55 (m, 1H, H6) 6.68 (m, 1H, H2) 6.81 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.2 Hz, H1) 6.85 (m, 3H, o-PhS, H5) 6.95 (m, 1H, H3) 7.09 (m, 15H, m-Ph₂P, o-Ph₂P, m-PhS, m-Ar, H4) 7.26 (m, 3H, p-PhS, p-Ph₂P) 7.32 (m, 4H, m-Ph₂PPd) 7.49 (m, 6H, o-Ph₂PPd, p-Ph₂PPd) 7.78 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.4 Hz, o-Ar)

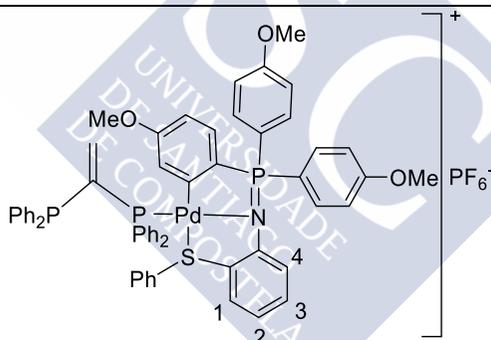
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.87 (sp, PF₆⁻) -26.90 (d, ²J^{P-P} 79.3 Hz, PPh₂) 18.25 (d, ²J^{P-P} 79.3 Hz, PPh₂Pd) 42.30 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 68.3 %

Pd6E



Fórmula molecular: C₅₉H₅₁F₆NO₃P₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 59.1; H, 4.3; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 59.0; H, 4.2; N, 1.3; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.20 (s, 3H, MeOArPd) 3.90 (s, 6H, MeOAr) 6.17 (m, 1H, CH₂) 6.43 (m, 1H, H-ArPd) 6.58 (m, 3H, H₂, H-ArPd, CH₂) 6.72 (m, 2H, H-ArPd, H1) 6.88 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, o-PhS) 6.92 (m, 1H, H3) 7.00 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.0 Hz, m-Ar) 7.12 (m, 6H, m-PhS, m-Ph₂P) 7.20 (m, 5H, H₄, o-Ph₂P) 7.36 (m, 2H, p-Ph₂P) 7.41 (m, 4H, m-Ph₂PPd) 7.53 (m, 2H, p-Ph₂PPd) 7.65 (m, 4H, o-Ph₂PPd) 7.76 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.6 Hz)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) -13.44 (dd, ²J^{P-P} 30.8 ³J^{P-P} 10.2 Hz, PPh₂) 14.95 (m, PPh₂Pd) 44.27 (dd, ²J^{P-P} 10.2 ³J^{P-P} 4.0 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 72.6 %

Datos cristalográficos

Pd5D con ligando fosfina tipo *punte*

Se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X por evaporación lenta de cloroformo de una disolución que contenía el compuesto ciclometalado **Pd5D**. Después de su resolución se comprobó que la estructura molecular no correspondía con los datos obtenidos en los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P , sino que se trataba de un nuevo compuesto dinuclear, en el que la difosfina actúa como un puente entre las dos unidades de paladacilo. A pesar de esto, no fue posible reproducir las condiciones de reacción necesarias para poder sintetizar de nuevo este compuesto o compuestos análogos.

En la **Figura RX 9** se muestra la estructura cristalina completa del compuesto, cuyo sistema cristalino es monoclinico y su grupo espacial es $P2_1/n$, omitiendo los átomos de hidrógeno y los aniones de hexafluorofosfato.

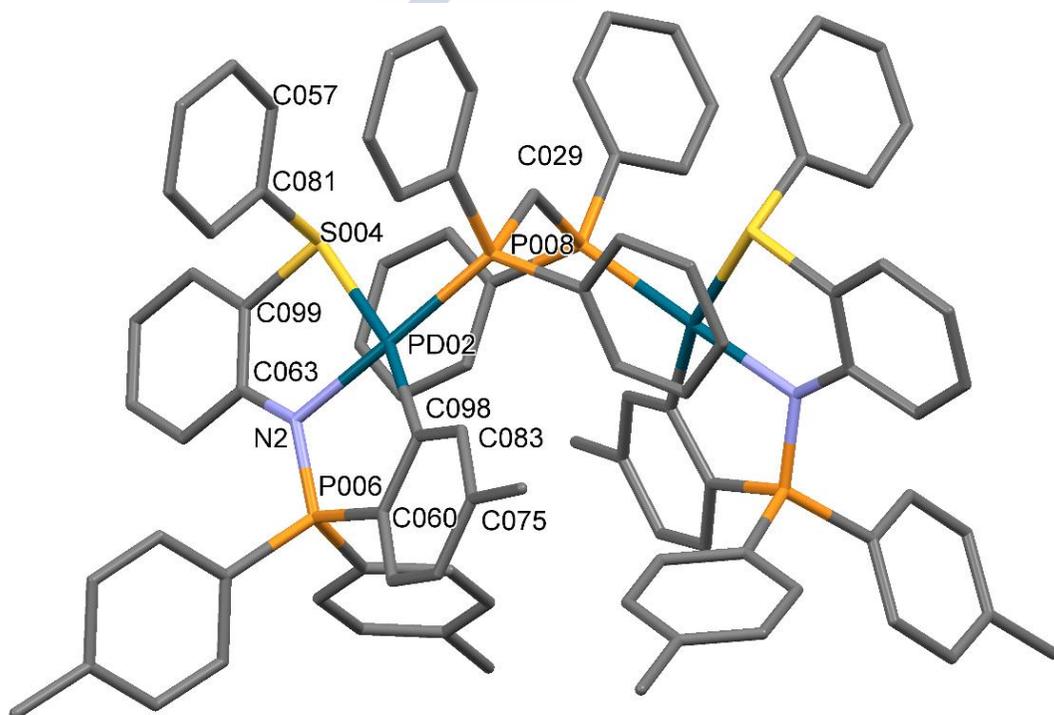


Figura RX 9. Estructura cristalina del compuesto Pd5D dinuclear

La siguiente imagen representa sólo una de las dos unidades de paladacilo por las que está formada la molécula (**Figura RX 10**). Se han ocultado los átomos de hidrógeno y los aniones de hexafluorofosfato, las elipsoides representan una probabilidad del 50 %. También se muestran los ángulos de enlace del átomo de paladio.

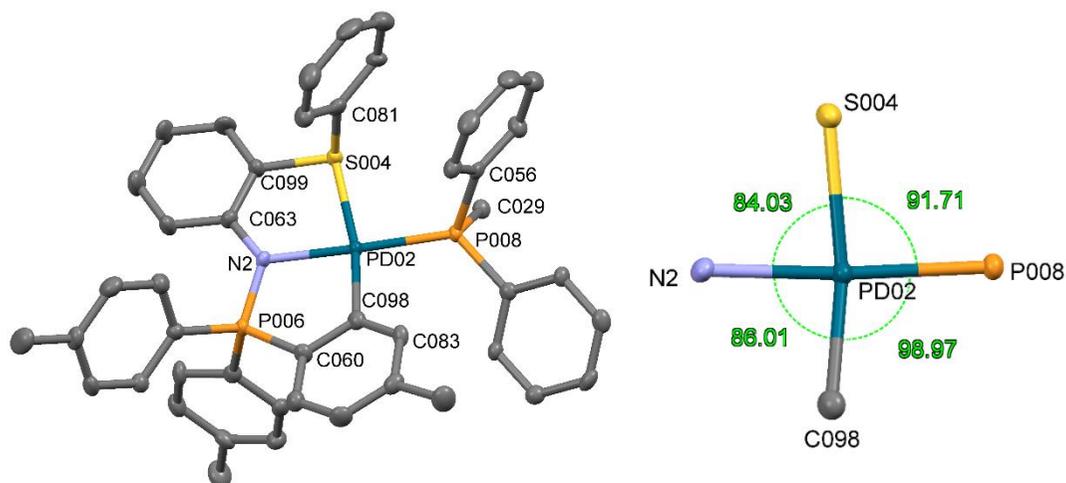


Figura RX 10. Estructura de una subunidad del compuesto y ángulos de enlace del centro metálico

Se observa que la estructura es un dímero casi simétrico en los que la difosfina actúa como un puente entre dos unidades de paladio cuya configuración es plano cuadrada, sumando sus ángulos de enlace 360.73° . Aunque no se obtuvo un cristal del compuesto ciclometalado de partida **Pd5**, si se comparan los ángulos de enlace de este compuesto con el de otros compuestos ciclometalados obtenidos en este trabajo, se observa que la presencia de la fosfina provoca que los ángulos de enlace C–Pd–N y N–Pd–S se vuelvan ligeramente más agudos. Además, el ángulo de enlace P–Pd–C es de casi 100° (98.92°).

Tabla 28. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/Å
Pd–C	2.036
Pd–N	2.085
Pd–S	2.368
Pd–P	2.273

No se detectaron interacciones intermoleculares, pero sí se detectaron interacciones intramoleculares de naturaleza π - π *stacking* entre los fenilos enlazados al azufre y los fenilos de la fosfina de cada una de las dos subunidades del compuesto (**Figura RX 11**). Aquí se observa que la molécula no es totalmente simétrica, ya que las distancias entre los dos pares de los centroides de los anillos aromáticos no son iguales. El primer par de centroides están separados por 3.611 Å, desplazados entre sí 1.399 Å y el ángulo de enlace de los planos en los que están contenidos es de 2.217° . El segundo par de centroides están separados 3.737 Å y desplazados 1.675 Å, formando los planos en los que están contenidos 4.321° . Se cree que estas interacciones son las que producen que el ángulo de enlace P–Pd–C sea tan

relativamente amplio y el P–Pd–S tan relativamente agudo, ya que provocan un acercamiento de los fenilos, agrandando un ángulo y cerrando el otro.

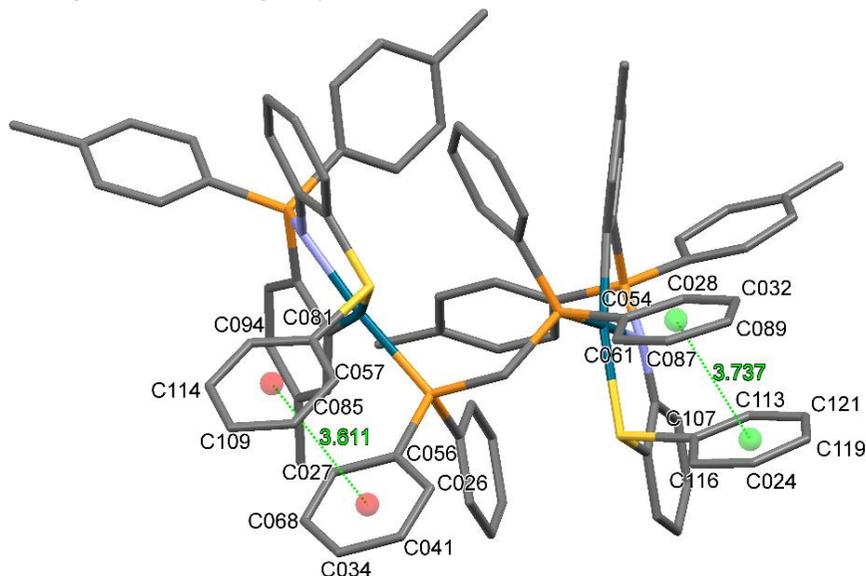


Figura RX 11. Interacciones intramoleculares π - π stacking

En la **Figura RX 12** que sigue a continuación se puede ver como se empaquetan las moléculas en la celda unidad, aquí no se han omitido los contraaniones de PF_6^- .

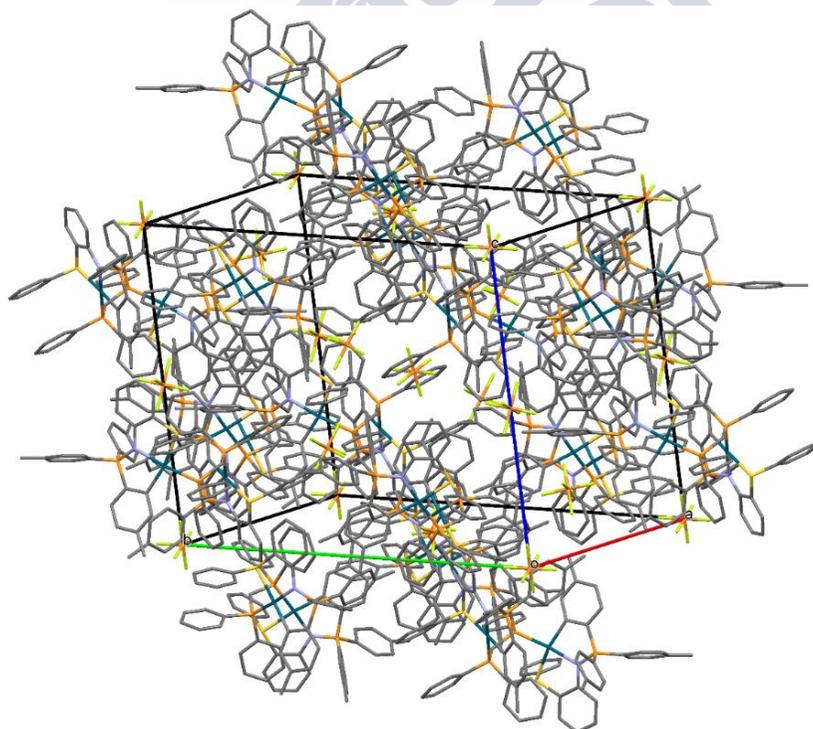


Figura RX 12. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 29. Datos cristalográficos del compuesto Pd5D dinuclear

Fórmula empírica	$C_{91}H_{78}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$
Masa molecular	1890.29
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 19.098(2)$ Å $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 24.088(2)$ Å $\beta = 100.546(4)^\circ$ $c = 20.702(2)$ Å $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	9362.8(16) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.341 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.598 mm ⁻¹
F(000)	3840
Tamaño del cristal	0.200 x 0.190 x 0.080 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.310-26.372°
Intervalo de h, k, l	-20 ≤ h ≤ 23, -30 ≤ k ≤ 30, -25 ≤ l ≤ 24
Reflexiones medidas/independientes	134115 / 19149 [$R_{int} = 0.0932$]
Datos/restricciones/parámetros	19149 / 0 / 1039
Bondad de ajuste según F^2	0.582
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0497$, $wR_2 = 0.1343$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0767$, $wR_2 = 0.1600$

Reacción de los ciclometalados con dppp, dppb y dppf

La síntesis de los paladacilos con ligandos difosfina de cadena larga se realizó de forma similar a la síntesis de otros compuestos con fosfina anteriormente descritos. La principal diferencia radica en que sólo se utilizó medio equivalente de difosfina con el fin de que se formase el compuesto dinuclear (**Figura 112**).

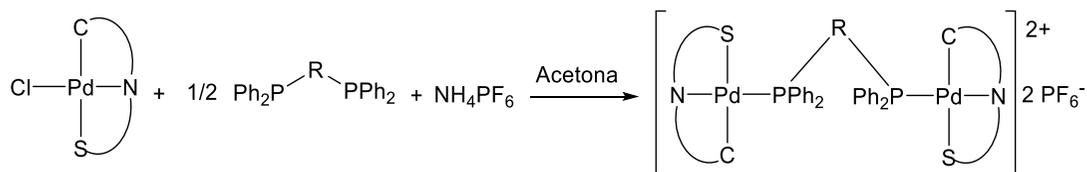


Figura 112: Esquema de reacción para formar compuestos ciclometalados con ligando fosfina puente

Se probó a utilizar cantidades equimolares de paladacilo y difosfina obteniéndose el compuesto dinuclear igualmente, por lo que se postula que la formación de este es muy rápida. Solo en el caso de los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno se pudo detectar, pero no aislar, pequeñas cantidades de compuesto con fosfina terminal cuando se utilizaban cantidades equimolares de paladacilo y dppf (**Figura 113**).

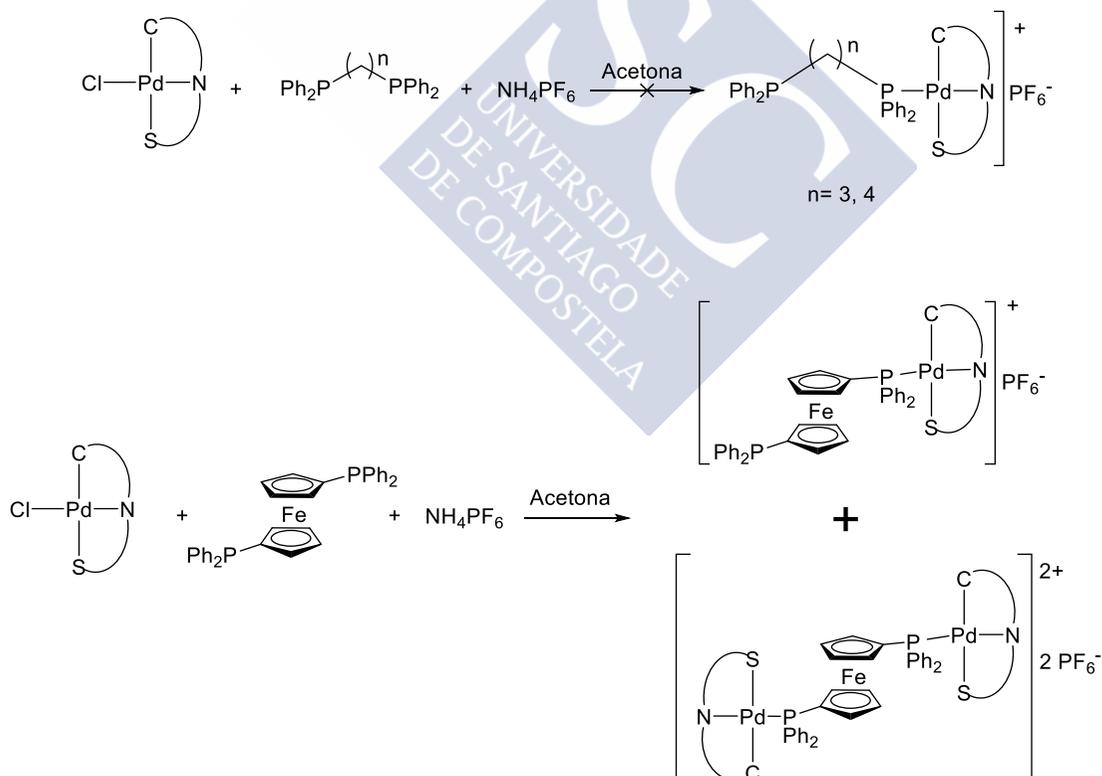


Figura 113. Las fosfinas de cadena larga tienden a formar el compuesto dinuclear

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Tampoco se observó en ningún caso el que una fosfina desplazase al enlace S–Pd y se formase un compuesto quelato (**Figura 114**).

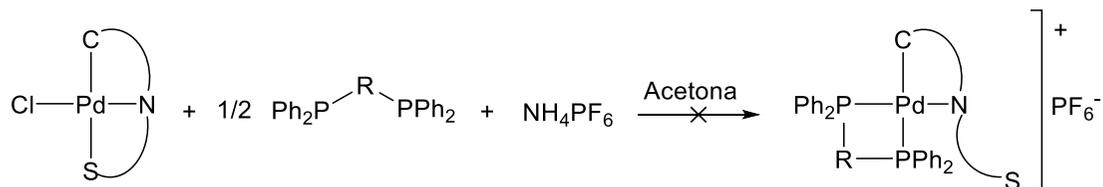
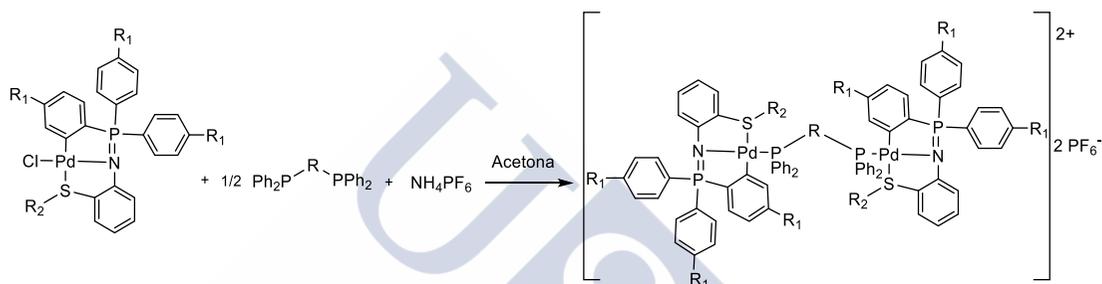


Figura 114. No se forma el compuesto quelato

Esquema general



Procedimiento Experimental

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado y NH_4PF_6 y medio equivalente de la fosfina correspondiente, se realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona previamente desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recristalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Derivados de Pd1 ($\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$)

Tabla 30. Compuestos derivados de Pd1 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd1/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pd1F	dppp	15.3	40	12.1
Pd1G	dppb	15.8	40	12.1
Pd1H	dppf	20.5	40	12.1

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Derivados de Pd2 (R₁ = Me, R₂ = Me)

Tabla 31. Compuestos derivados de Pd2 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd2/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd2F	dppp	14.1	40	11.2
Pd2G	dppb	14.6	40	11.2
Pd2H	dppf	19.0	40	11.2

Derivados de Pd3 (R₁ = MeO, R₂ = Me)

Tabla 32. Compuestos derivados de Pd3 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd3/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd3F	dppp	13.1	40	10.3
Pd3G	dppb	13.5	40	10.3
Pd3H	dppf	17.6	40	10.3

Derivados de Pd4 (R₁ = H, R₂ = Ph)

Tabla 33. Compuestos derivados de Pd4 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd4/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd4F	dppp	13.7	40	10.8
Pd4G	dppb	14.2	40	10.8
Pd4H	dppf	18.4	40	10.8

Derivados de Pd5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 34. Compuestos derivados de Pd5 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd5F	dppp	12.8	40	10.1
Pd5G	dppb	13.3	40	10.1
Pd5H	dppf	17.2	40	10.1

Derivados de Pd6 (R₁ = MeO, R₂ = Ph)

Tabla 35. Compuestos derivados de Pd6 y reactivos utilizados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd6/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd6F	dppp	11.9	40	9.4
Pd6G	dppb	12.3	40	9.4
Pd6H	dppf	16.0	40	9.4

Caracterización de los paladacilos con ligandos dppp, dppb y dppf mediante espectroscopia de RMN

La caracterización de los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de RMN de ^1H permite conocer información relacionada con la estructura del compuesto ciclometalado y cuál es el tipo de coordinación que presenta la fosfina (terminal, puente o quelato).

Estos compuestos ciclometalados, en los que la difosfina actúa como un ligando puente entre dos unidades de paladacilo, son simétricos, por lo que las dos subunidades por las que está formada la estructura no mostrarán distintas señales en el espectro.

La comparación entre los espectros de ^1H del compuesto ciclometalado con su correspondiente compuesto con fosfina muestra un apantallamiento marcado de las señales correspondientes al protón *H4* del arilo tioanilínico y de los protones del metilo unido al azufre. Las demás señales no sufren grandes cambios (**Figura 115**).

Las señales correspondientes a los protones de la cadena alifática de los compuestos con dppp y dppb aparecen a campo alto del espectro como multipletes y los protones de los ciclopentadienilos de los compuestos con fosfina dppf aparecen como señales anchas entre 3.75 y 4.5 ppm.

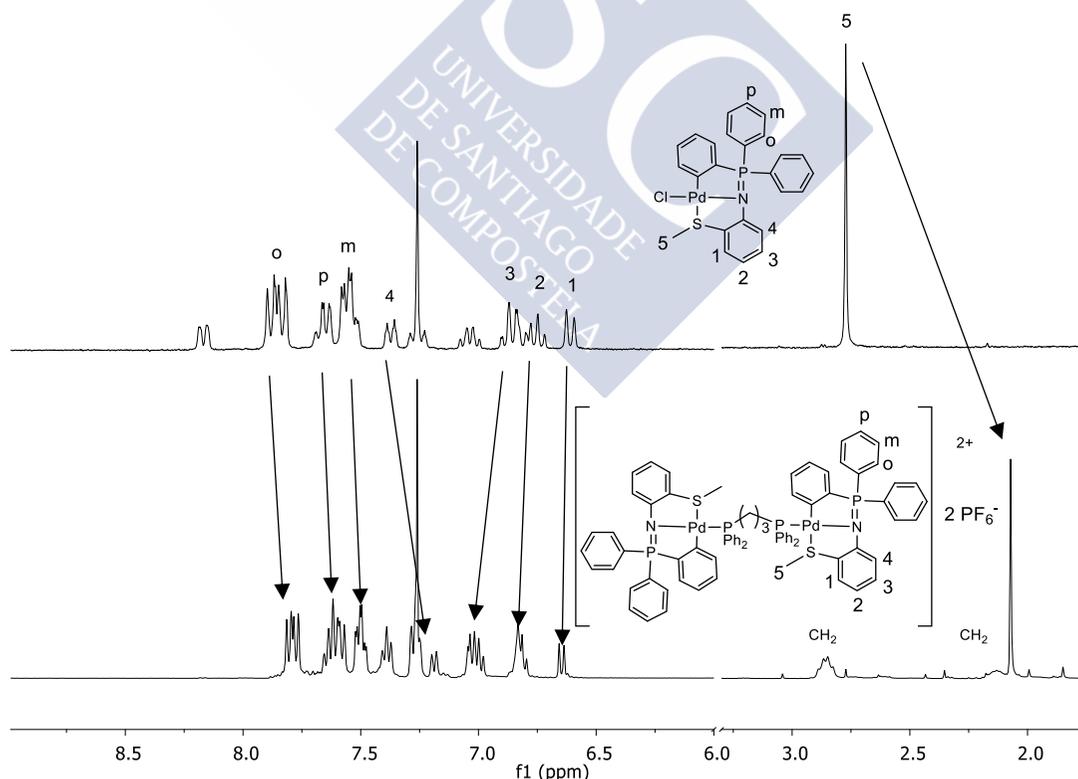


Figura 115. Comparación entre los espectros de RMN de ^1H del compuesto Pd1 y el compuesto dinuclear Pd1F

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

En el espectro de RMN de ^{31}P se puede distinguir con facilidad el modo de coordinación de la difosfina. Al ser compuestos simétricos, ambos núcleos de ^{31}P son equivalentes y aparece un único singlete en el espectro de RMN ya que no hay un acoplamiento con el ^{31}P imínico (**Figura 116**).

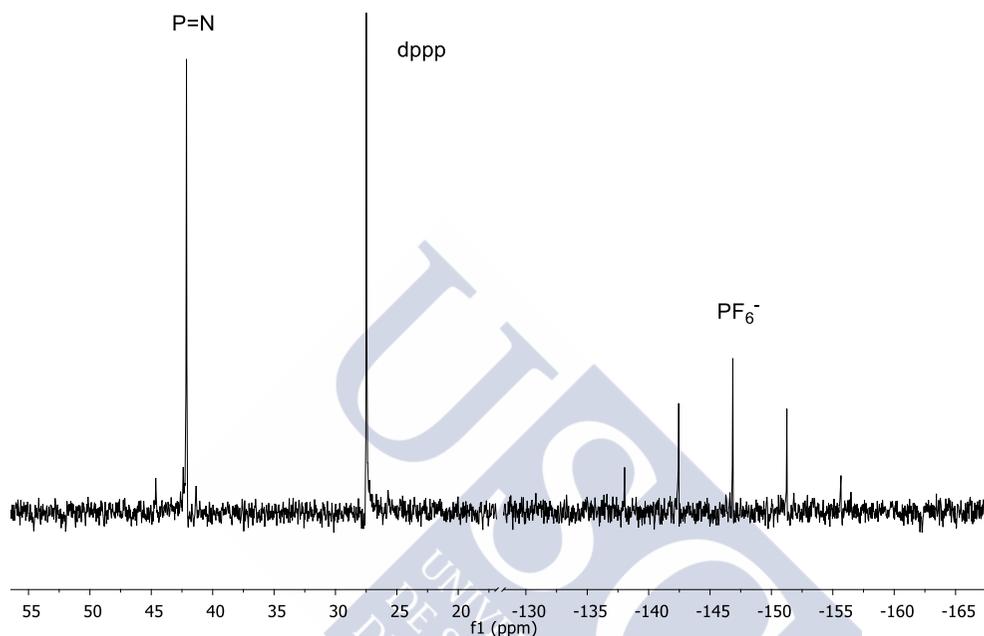


Figura 116. RMN de ^{31}P del compuesto Pd1F

Por otra parte, mediante RMN de ^{31}P , se pudo caracterizar la mezcla de compuestos que se producía cuando se hacía reaccionar cantidades equimolares de dppf y compuesto ciclometalado. Comparando el espectro del compuesto obtenido cuando se utiliza medio equivalente de dppf se deduce que el otro compuesto formado es el compuesto con la fosfina terminal. Sin embargo, no se consiguió aislar dicho compuesto (**Figura 117**).

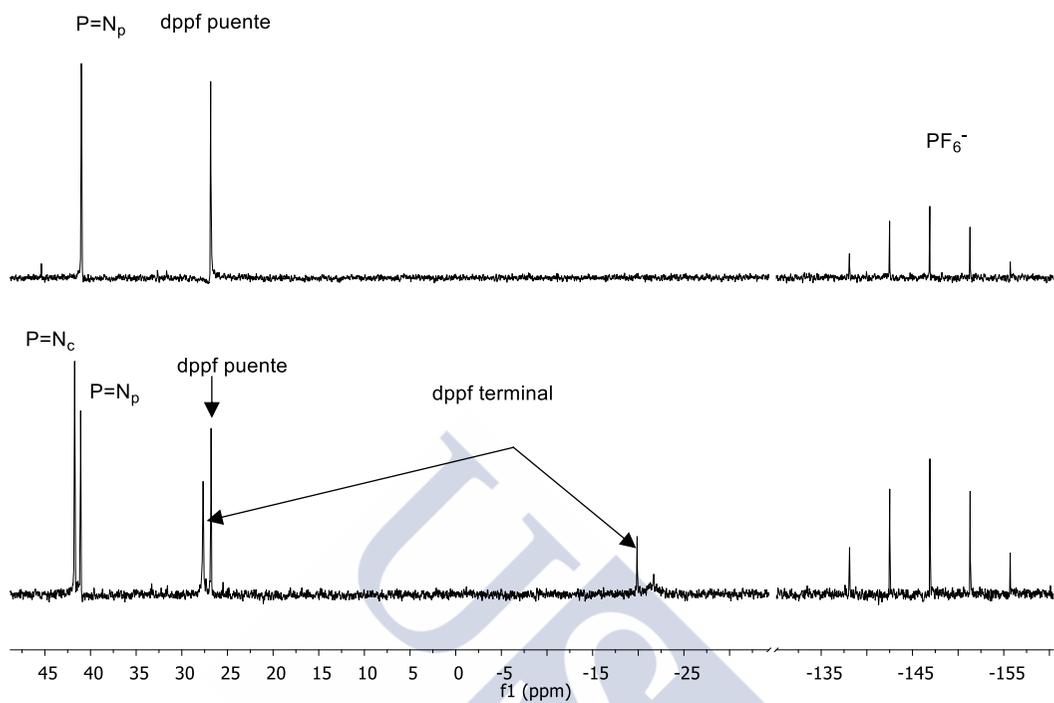
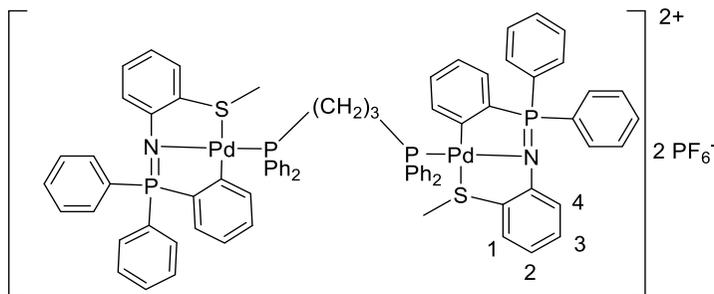


Figura 117. RMN de ^{31}P del compuesto Pd1H puro (arriba) y contaminado con el compuesto mononuclear (abajo)



Datos analíticos

Pd1F



Fórmula molecular: C₇₇H₆₈F₁₂N₂P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.0; H, 4.0; N, 1.6; S, 3.8

% Experimental: C, 54.1; H, 4.1; N, 1.5; S, 3.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.05 (s, 6H, CH₃S) 2.21 (m, 2H, CH₂) 2.83 (m, 4H, CH₂) 6.62 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.80 (m, 6H, H2, H-ArPd) 6.99 (m, 6H, H3, H-ArPd) 7.16 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.26 (m, 8H, m-Ph₂P) 7.36 (t, 4H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, p-Ph₂P) 7.48 (td, 8H, ³J^{H-H} 7.5 ⁴J^{H-P} 3.0 Hz, m-Ar) 7.58 (m, 12H, o-Ph₂P, p-Ar) 7.77 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.5 ³J^{H-P} 12.2 Hz)

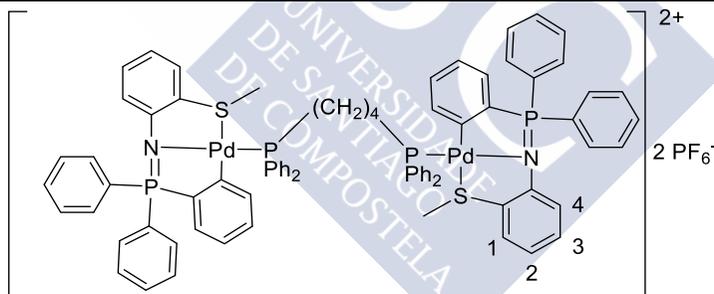
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 27.49 (s, PPh₂R) 42.14 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1297 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 83.0 %

Pd1G



Fórmula molecular: C₇₈H₇₀F₁₂N₂P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.3; H, 4.1; N, 1.6; S, 3.7

% Experimental: C, 54.3; H, 4.2; N, 1.8; S, 3.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.77 (m, 4H, CH₂) 2.02 (s, 6H, CH₃S) 2.33 (m, 4H, CH₂) 6.57 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.83 (m, 6H, H2, H-ArPd) 6.93 (m, 2H, H3) 7.02 (m, 4H, H-ArPd) 7.21 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.53 (m, 20H, m-PPh₂, p-PPh₂, m-Ar) 7.64 (m, 12H, o-PPh₂, p-Ar) 7.79 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.9 ³J^{H-P} 12.1 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 30.01 (s, PPh₂) 40.25 (s, P=N)

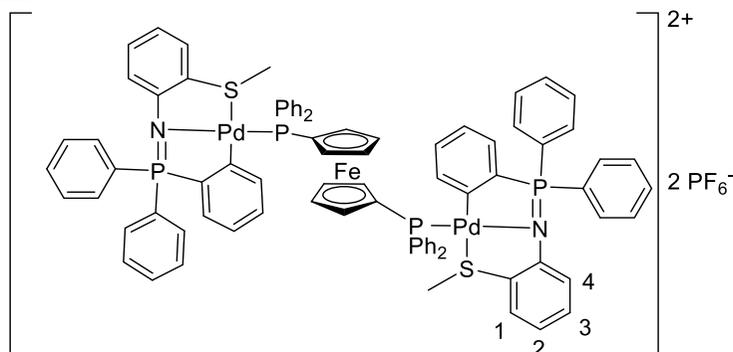
IR: ν(P=N): 1276 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 82.9 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Pd1H



Fórmula molecular: $C_{84}H_{70}F_{12}FeN_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.4; H, 3.8; N, 1.5; S, 3.5

% Experimental: C, 54.3; H, 3.9; N, 1.5; S, 3.5

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.14 (s, 6H, CH_3S) 3.99 (s, 4H, $H-Cp$) 4.27 (s, 4H, $H-Cp$) 6.58 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.3 Hz, $H1$) 6.75 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.85 (m, 4H, $H2$, $H-ArPd$) 6.95 (m, 4H, $H3$, $H-ArPd$) 7.09 (dd, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.3 $^3J^{H-P}$ 12.2 Hz, $H-ArPd$) 7.30 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.8 Hz, $H4$) 7.50 (td, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.5 $^4J^{H-P}$ 2.3 Hz, $m-Ar$) 7.62 (m, 24H, PPh_2 , $p-Ar$) 7.74 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.5 $^3J^{H-P}$ 12.2 Hz, $o-Ar$)

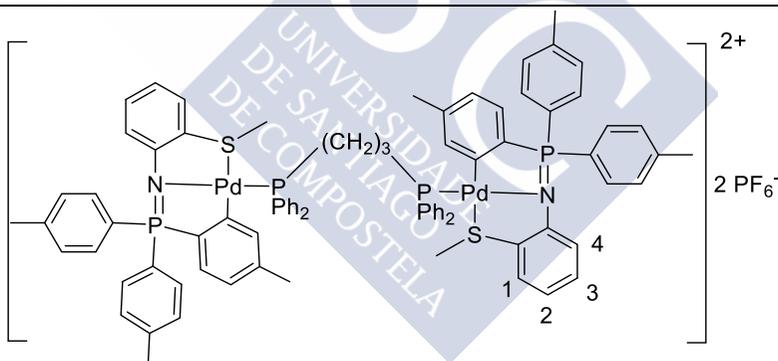
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.91 (sp, PF_6^-) 26.64 (s, PPh_2Cp) 40.14 (s, $P=N$)

IR: $\nu(P=N)$: 1294 cm^{-1}

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 88.6 %

Pd2F



Fórmula molecular: $C_{83}H_{80}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.5; H, 4.5; N, 1.6; S, 3.6

% Experimental: C, 55.5; H, 4.4; N, 1.5; S, 3.6

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.72 (s, 6H, CH_3ArPd) 2.13 (m, 8H, CH_3S , CH_2) 2.35 (s, 12H, CH_3Ar) 2.81 (m, 4H, CH_2) 6.52 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.67 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.3 Hz, $H1$) 6.78 (m, 2H, $H2$) 6.87 (m, 4H, $H-ArPd$) 6.99 (m, 2H, $H3$) 7.14 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.8 Hz, $H4$) 7.26 (m, 16H, $m-Ar$, $m-Ph_2P$) 7.37 (m, 4H, $p-Ph_2P$) 7.64 (m, 16H, $o-Ar$, $o-Ph_2P$)

RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.87 (sp, PF_6^-) 27.73 (s, PPh_2) 42.42 (s, $P=N$)

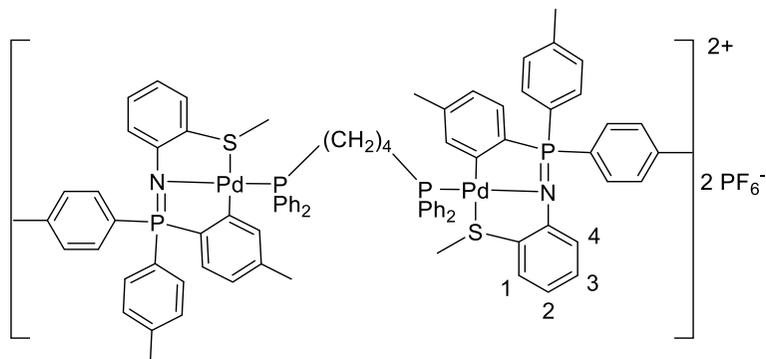
IR: $\nu(P=N)$: 1294 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 85.6 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Pd2G



Fórmula molecular: $C_{84}H_{82}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.7; H, 4.6; N, 1.6; S, 3.5

% Experimental: C, 55.9; H, 4.7; N, 1.5; S, 3.5

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): .72 (s, 6H, CH_3ArPd) 1.89 (m, 4H, CH_2) 2.06 (s, 6H, CH_3S) 6.40 (s, 12H, CH_3Ar) 2.48 (m, 4H, CH_2) 6.57 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.65 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.4 Hz, $H1$) 6.77 (m, 2H, $H2$) 6.83 (m, 4H, $H-ArPd$) 6.94 (m, 2H, $H3$) 7.20 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.8 Hz, $H4$) 7.37 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.0 $^4J^{H-P}$ 2.4 Hz, $m-Ar$) 7.50 (m, 12H, $m-PPh_2$, $p-PPh_2$) 7.68 (m, 16H, $o-Ar$, $o-PPh_2$)

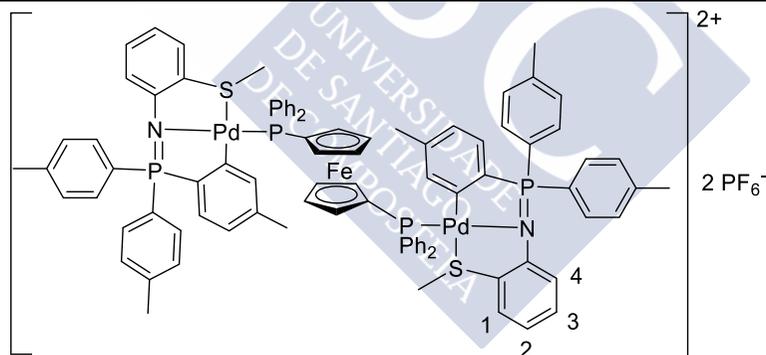
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.89 (sp, PF_6^-) 28.63 (s, PPh_2) 41.58 (s, $P=N$)

IR: $\nu(P=N)$: 1296 cm^{-1}

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 73.4 %

Pd2H



Fórmula molecular: $C_{90}H_{82}F_{12}FeN_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.8; H, 4.6; N, 1.5; S, 3.3

% Experimental: C, 55.5; H, 4.8; N, 1.4; S, 3.3

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.76 (m, 6H, CH_3ArPd) 2.14 (s, 3H, CH_3S) 2.39 (s, 12H, CH_3Ar) 4.04 (s, 4H, $H-Cp$) 4.28 (s, 4H, $H-Cp$) 6.46 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.63 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.3 Hz, $H1$) 6.82 (m, 6H, $H2$, $H-ArPd$) 6.93 (m, 2H, $H3$) 7.30 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.8 Hz, $H4$) 7.36 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.0 $^4J^{H-P}$ 2.3 Hz, $m-Ar$) 7.50 (td, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.6 $^3J^{H-P}$ 2.1 Hz, $m-PPh_2$) 7.62 (m, 20H, $o-Ar$, $o-PPh_2$, $p-PPh_2$)

RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.90 (sp, PF_6^-) 26.84 (s, PPh_2Cp) 41.00 (s, $P=N$)

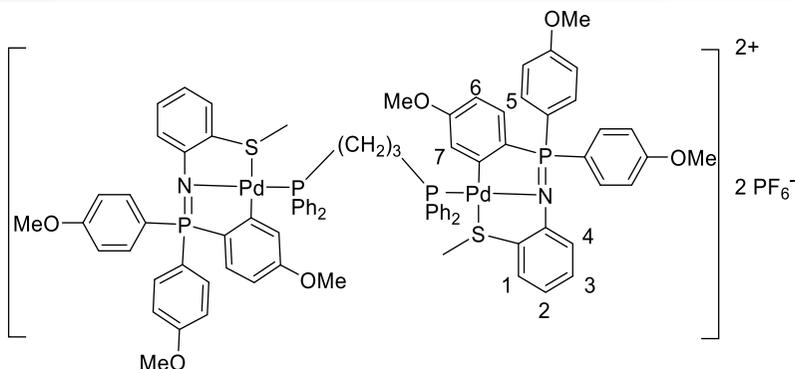
IR: $\nu(P=N)$: 1296 cm^{-1}

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 83.8 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd3F



Fórmula molecular: C₈₃H₈₀F₁₂N₂O₆P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.7; H, 4.3; N, 1.5; S, 3.4

% Experimental: C, 52.8; H, 4.4; N, 1.5; S, 3.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.10 (s, 6H, CH₃S) 2.14 (m, 2H, CH₂) 2.87 (m, 4H, CH₂) 2.99 (s, 6H, MeOAr) 3.84 (s, 12H, MeOAr) 6.34 (m, 2H, H7) 6.58 (dt, 2H, ³J^{H-H} 8.3 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, H6) 6.69 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.77 (m, 2H, H2) 6.89 (dd, 2H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 10.9 Hz, H5) 7.01 (m, 10H, *m*-Ar, H3) 7.15 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.30 (m, 8H, *m*-Ph₂P) 7.40 (m, 4H, *p*-Ph₂P) 7.67 (m, 16H, *o*-Ar, *o*-Ph₂P)

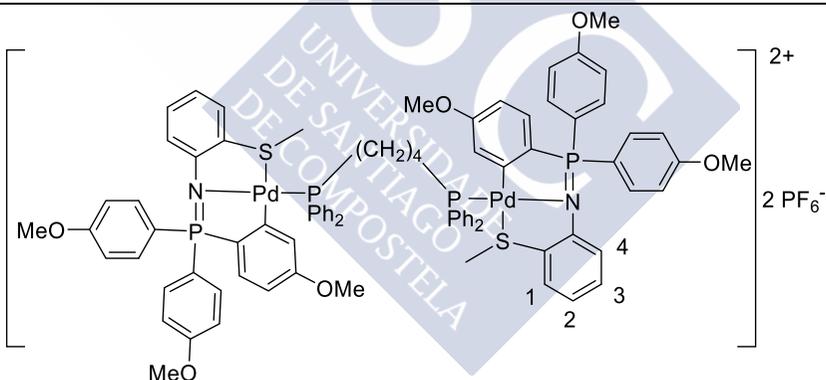
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 146.86 (sp, PF₆⁻) 27.40 (s, PPh₂) 41.82 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 75.7 %

Pd3G



Fórmula molecular: C₈₄H₈₂F₁₂N₂O₆P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.9; H, 4.3; N, 1.5; S, 3.4

% Experimental: C, 53.1; H, 4.3; N, 1.6; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.88 (m, 4H, CH₂) 2.03 (s, 6H, CH₃S) 2.41 (m, 4H, CH₂) 3.07 (s, 6H, MeOArPd) 3.85 (s, 12H, MeOAr) 6.33 (m, 2H, H7) 6.58 (dt, 2H, ³J^{H-H} 8.2 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, H6) 6.64 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.76 (m, 2H, H2) 6.92 (m, 4H, H5, H3) 7.06 (dd, 8H, ³J^{H-H} 8.8 ⁴J^{H-P} 2.1 Hz, *m*-Ar) 7.18 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H4) 7.50 (m, 12H, *m*-PPh₂, *p*-PPh₂) 7.70 (dd, 16H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.4 Hz, *o*-Ar, *o*-PPh₂)

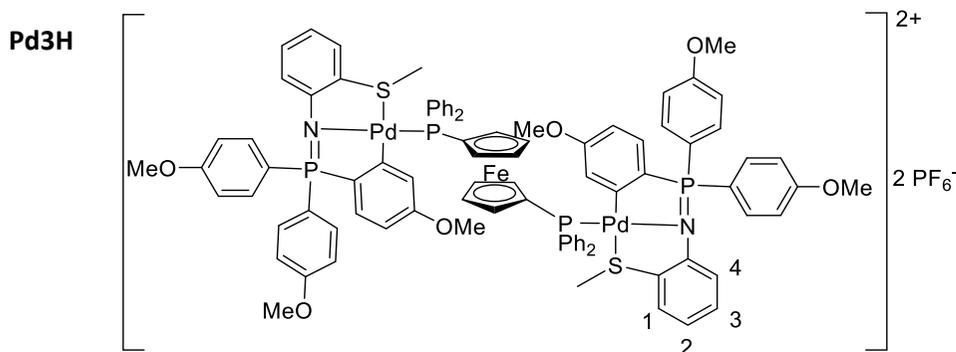
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 28.86 (s, PPh₂) 40.56 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 81.0 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$



Fórmula molecular: $C_{90}H_{82}F_{12}FeN_2O_6P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.1; H, 4.1; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 53.3; H, 4.2; N, 1.4; S, 3.2

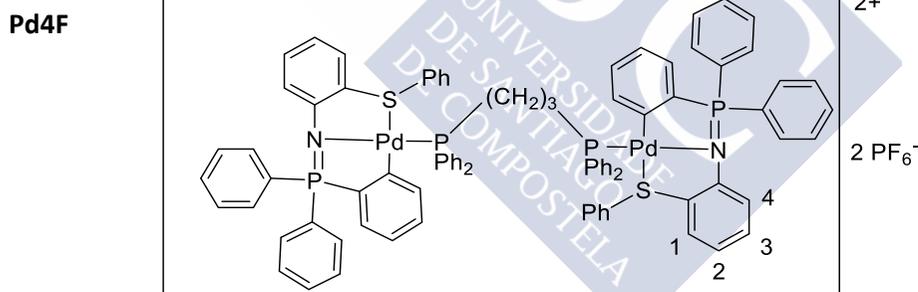
RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.12 (s, 6H, CH_3S) 3.08 (s, 6H, MeOArPd) 3.83 (s, 12H, MeOAr) 4.04 (s, 4H, $H-Cp$) 4.37 (s, 4H, $H-Cp$) 6.33 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.63 (m, 4H, $H1, H-ArPd$) 6.81 (m, 2H, $H2$) 6.91 (m, 4H, $H3, H-ArPd$) 7.04 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.8 $^3J^{H-P}$ 2.0 Hz, $m-Ar$) 7.29 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.9 Hz) 7.49 (m, 8H, $m-PPh_2$) 7.60 (m, 20H, $o-PPh_2, p-PPh_2, o-Ar$)

RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 26.64 (s, PPh_2Cp) 40.28 (s, $P=N$)

IR: $\nu(P=N)$: 1292 cm^{-1}

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 68.1 %



Fórmula molecular: $C_{87}H_{72}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.9; H, 4.0; N, 1.5; S, 3.5

% Experimental: C, 56.9; H, 4.1; N, 1.5; S, 3.6

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.13 (m, 2H, CH_2) 2.73 (m, 4H, CH_2) 6.76 (m, 6H, $H1, H2, H-ArPd$) 6.83 (m, 2H, $H3$) 7.04 (m, 24H, $H4, H-ArPd, o-PPh_2, o-PhS, m-PhS$) 7.17 (m, 2H, $p-PhS$) 7.26 (m, 12H, $m-PPh_2, p-PPh_2$) 7.51 (td, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.7 $^4J^{H-P}$ 2.7 Hz, $m-Ar$) 7.61 (t, 4H, $^3J^{H-H}$ 7.7 Hz, $p-Ar$) 7.88 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.7 $^3J^{H-P}$ 12.1 Hz, $o-Ar$)

RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.81 (sp, PF_6^-) 27.46 (s, PPh_2) 42.72 (s, $P=N$)

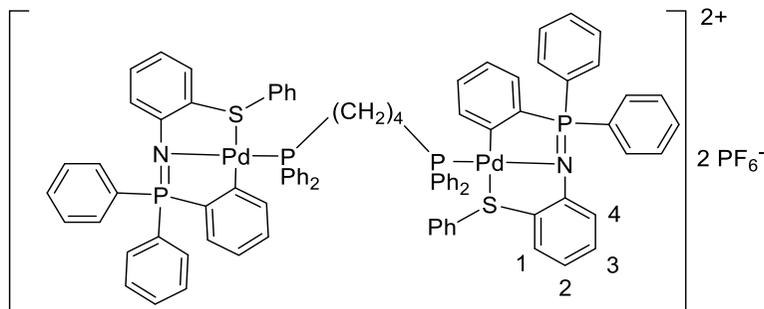
IR: $\nu(P=N)$: 1296 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 74.8 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Pd4G



Fórmula molecular: $C_{88}H_{74}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.1; H, 4.0; N, 1.5; S, 3.5

% Experimental: C, 57.2; H, 3.9; N, 1.5; S, 3.3

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.48 (m, 4H, CH_2) 1.96 (m, 4H, CH_2) 6.70 (m, 6H, H -ArPd, H_2) 6.81 (m, 4H, H_1 , H -ArPd) 6.98 (m, 14H, H_4 , H -ArPd, o -PhS, m -PhS) 7.21 (m, 2H, p -PhS) 7.26 (m, 8H, o -PPh $_2$) 7.39 (m, 8H, m -PPh $_2$) 7.50 (m, 4H, p -PPh $_2$) 7.57 (td, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.5 $^4J^{H-P}$ 2.9 Hz, m -Ar) 7.65 (m, 4H, p -Ar) 7.82 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 7.5 $^3J^{H-P}$ 12.2 Hz, o -Ar)

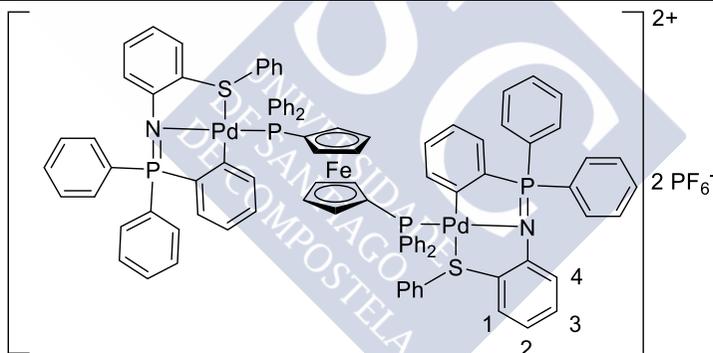
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -156.88 (sp, PF_6^-) 28.62 (s, PPh $_2$) 39.93 (s, P=N)

IR: $\nu(P=N)$: 1296 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 79.5 %

Pd4H



Fórmula molecular: $C_{94}H_{74}F_{12}FeN_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.1; H, 3.8; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 57.2; H, 3.9; N, 1.4; S, 3.3

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.74 (s, 4H, H -Cp) 4.25 (s, 4H, H -Cp) 6.65 (m, 4H, H -ArPd, H_2) 6.76 (m, 2H, H_1) 6.90 (m, 8H, o -PhS, H -ArPd) 7.03 (m, 2H, H_3) 7.16 (m, 16H, H_4 , H -ArPd, m -PhS, m -PPh $_2$) 7.33 (m, 10H, p -PhS, o -PPh $_2$) 7.58 (m, 12H, p -PPh $_2$, m -Ar) 7.67 (m, 4H, p -Ar) 7.78 (m, 8H, m -Ar)

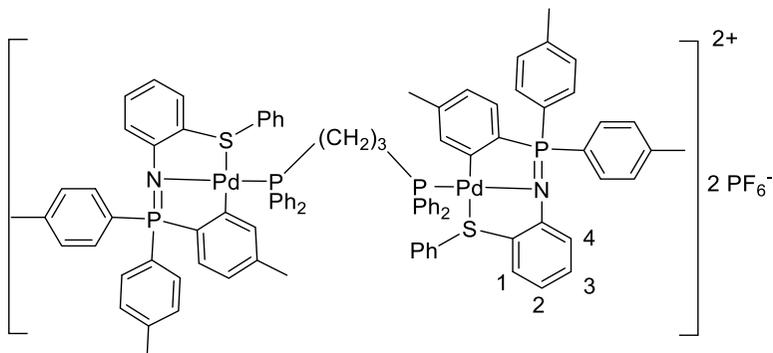
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.87 (sp, PF_6^-) 25.56 (s, PPh $_2$ Cp) 40.43 (s, P=N)

IR: $\nu(P=N)$: 1296 cm^{-1}

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 84.0 %

Pd5F



Fórmula molecular: $C_{93}H_{84}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.2; H, 4.4; N, 1.5; S, 3.3

% Experimental: C, 58.1; H, 3.9; N, 1.6; S, 3.3

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.70 (s, 6H, CH_3ArPd) 2.23 (m, 2H, CH_2) 2.33 (s, 12H, CH_3Ar) 2.76 (m, 4H, CH_2) 6.47 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.72 (m, 2H, H_2) 6.79 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.3 Hz, H_1) 6.90 (m, 4H, H_3 , $H-ArPd$) 7.02 (m, 20H, H_4 , $H-ArPd$, $o-PhS$, $m-PhS$, $m-PPh_2$) 7.12 (t, 2H $^3J^{H-H}$ 7.2 Hz, $p-PhS$) 7.22 (t, 4H, $^3J^{H-H}$ 7.3 Hz, $p-PPh_2$) 7.29 (d, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.0 Hz, $m-Ar$) 7.34 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.2 $^3J^{H-P}$ 11.2 Hz, $o-PPh_2$) 7.76 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.0 $^3J^{H-P}$ 11.9 Hz, $o-Ar$)

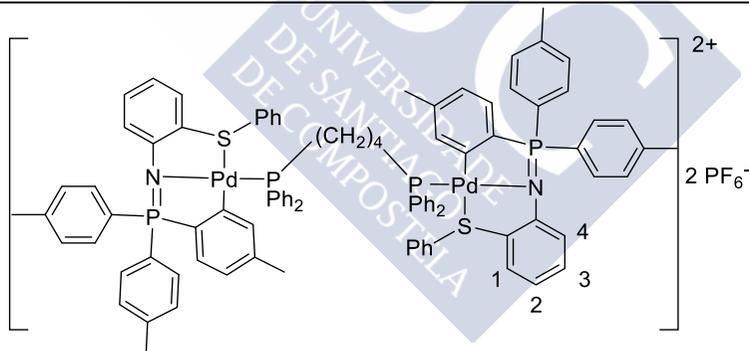
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.81 (sp, PF_6^-) 28.39 (s, PPh_2) 43.12 (s, $P=N$)

IR: $\nu(P=N)$: 1298 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 72.2 %

Pd5G



Fórmula molecular: $C_{94}H_{86}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.4; H, 4.5; N, 1.5; S, 3.3

% Experimental: C, 58.6; H, 4.5; N, 1.5; S, 3.3

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.28 (m, 4H, CH_2) 1.73 (s, 6H, CH_3ArPd) 2.23 (m, 4H, CH_2) 2.41 (s, 12H, CH_3Ar) 6.50 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.70 (m, 2H, H_2) 6.76 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.4 Hz, H_1) 6.86 (m, 8H, $H-Ar$, $o-PhS$) 6.97 (m, 2H, H_3) 7.03 (m, 4H, $m-PhS$) 7.07 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.9 Hz, H_4) 7.18 (m, 2H, $p-PhS$) 7.37 (m, 24H, $o-PPh_2$, $m-PPh_2$, $m-Ar$) 7.48 (m, 4H, $p-PPh_2$) 7.70 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.0 $^3J^{H-P}$ 12.0 Hz, $o-Ar$)

RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.85 (sp, PF_6^-) 28.55 (s, PPh_2) 41.66 (s, $P=N$)

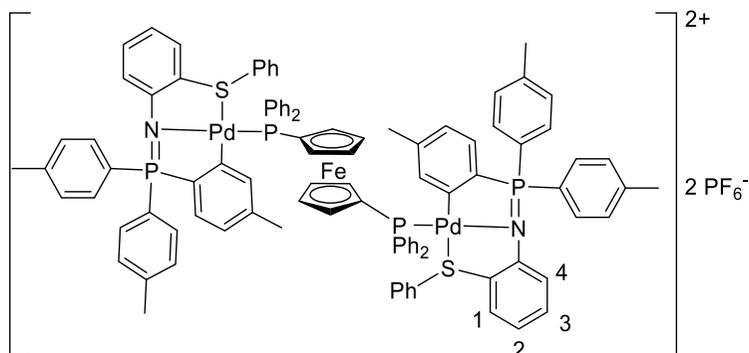
IR: $\nu(P=N)$: 1298 cm^{-1}

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 71.4 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Pd5H



Fórmula molecular: $C_{100}H_{86}F_{12}FeN_2P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.2; H, 4.2; N, 1.4; S, 3.1

% Experimental: C, 58.4; H, 4.1; N, 1.5; S, 3.0

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.79 (s, 6H, CH_3ArPd) 2.39 (s, 12H, CH_3Ar) 3.79 (s, 4H, $H-Cp$) 4.25 (s, 4H, $H-Cp$) 6.38 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.68 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.4 Hz, $H1$) 6.74 (m, 2H, $H2$) 6.68 (d, 4H, $^3J^{H-H}$ 7.8 Hz, $o-PhS$) 6.93 (m, 4H, $H3$, $H-ArPd$) 7.14 (m, 14H, $H4$, $H-ArPd$, $p-PhS$, $m-PPh_2$) 7.34 (m, 16H, $m-Ar$, $o-PPh_2$) 7.58 (m, 4H, $p-PPh_2$) 7.65 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.0 $^3J^{H-P}$ 12.1 Hz, $o-Ar$)

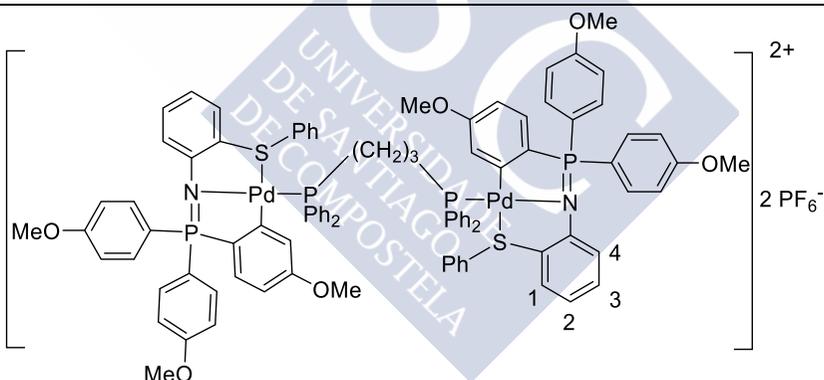
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.87 (sp, PF_6^-) 25.63 (s, PPh_2Cp) 41.18 (s, $P=N$)

IR: $\nu(P=N)$: 1296 cm^{-1}

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 83.8 %

Pd6F



Fórmula molecular: $C_{93}H_{84}F_{12}N_2O_6P_6Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.4; H, 4.2; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 55.5; H, 4.1; N, 1.4; S, 3.4

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.03 (m, 2H, CH_2) 2.73 (m, 4H, CH_2) 2.99 (s, 6H, $MeOArPd$) 3.85 (m, 12H, $MeOAr$) 6.29 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.60 (m, 2H, $H-ArPd$) 6.70 (m, 2H, $H2$) 6.81 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.3 Hz, $H1$) 6.90 (m, 2H, $H3$) 7.03 (m, 18H, $H-ArPd$, $o-PhS$, $m-PhS$, $m-PPh_2$) 7.12 (m, 10H, $H4$, $m-Ar$) 7.31 (m, 12H, $p-PPh_2$, $o-PPh_2$) 7.43 (m, 2H, $p-PhS$) 7.75 (dd, 8H, $^3J^{H-H}$ 8.8 $^3J^{H-P}$ 11.2 Hz, $o-Ar$)

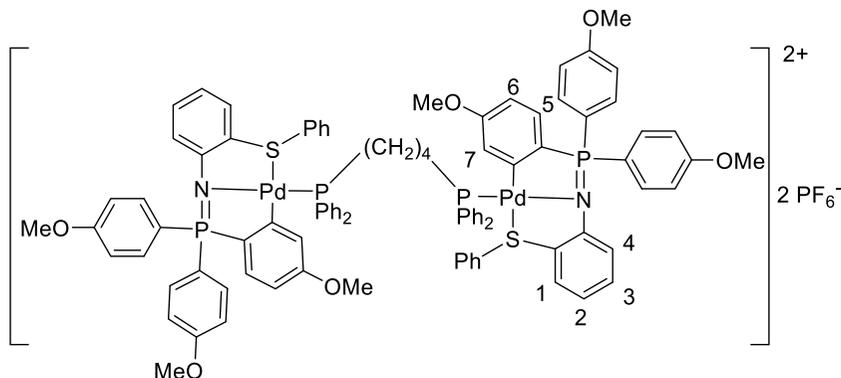
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -146.83 (sp, PF_6^-) 27.30 (s, PPh_2) 42.22 (s, $P=N$)

IR: $\nu(P=N)$: 1294 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 74.6 %

Pd6G



Fórmula molecular: C₉₄H₈₆F₁₂N₂O₆P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.6; H, 4.3; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 55.5; H, 4.3; N, 1.4; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.63 (m, 4H, CH₂) 2.22 (m, 4H, CH₂) 3.09 (s, 6H, MeOArPd) 3.86 (s, 12H, MeOAr) 6.25 (m, 2H, H7) 6.60 (dt, ³J^{H-H} 8.4 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, H6) 6.69 (m, 2H, H2) 6.77 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.82 (d, 4H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, o-PhS) 6.89 (dd, 2H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 10.9 Hz, H5) 7.00 (m, 2H, H3) 7.06 (m, 14H, H4, m-PhS, m-Ar) 7.17 (t, ³J^{H-H} 8.3 Hz, p-PhS) 7.38 (m, 16H, o-PPh₂, m-PPh₂) 7.48 (m, 4H, p-PPh₂) 7.74 (dd, 8H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.5 Hz, o-Ar)

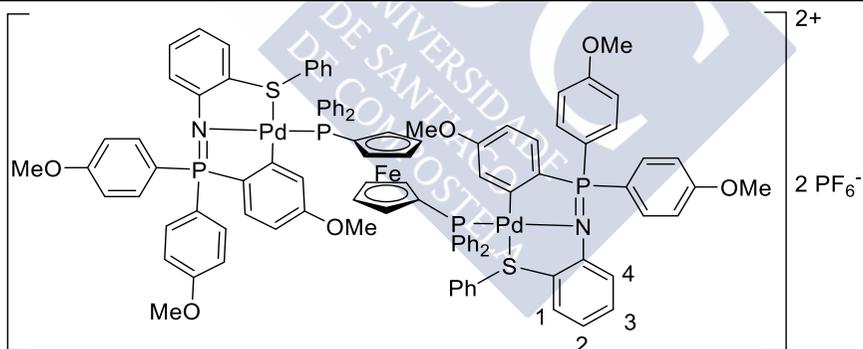
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 28.78 (s, PPh₂) 40.87 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 75.7 %

Pd6H



Fórmula molecular: C₁₀₀H₈₆F₁₂FeN₂O₆P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.7; H, 4.0; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 55.5; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.08 (s, 6H, MeOArPd) 3.82 (m, 16H, MeOAr + H-Cp) 4.37 (s, 4H, H-Cp) 6.25 (m, 2H, H-ArPd) 6.69 (m, 6H, H1, H2, H-ArPd) 6.83 (d, 4H, ³J^{H-H} 7.1 Hz, o-PhS) 7.06 (m, 26H, H3, H4, H-ArPd, m-Ar, m-PPh₂, m-PhS) 7.32 (m, 10H, o-PPh₂, p-PhS) 7.62 (m, 12H, o-Ar, p-PPh₂)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.92 (sp, PF₆⁻) 25.40 (s, PPh₂Cp) 40.49 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 72.9 %

Datos cristalográficos

Pd4G

Se obtuvieron cristales del compuesto **Pd4G** aptos para difracción de rayos X, por una lenta evaporación de una disolución de cloroformo. En la siguiente figura se representa la estructura molecular del compuesto (**Figura RX 13**), que pertenece a un sistema cristalino triclinico y al grupo espacial $P\bar{1}$. Se ha omitido una molécula de cloroformo, los átomos de hidrógeno y los aniones de hexafluorofosfato para facilitar la visualización de la molécula.

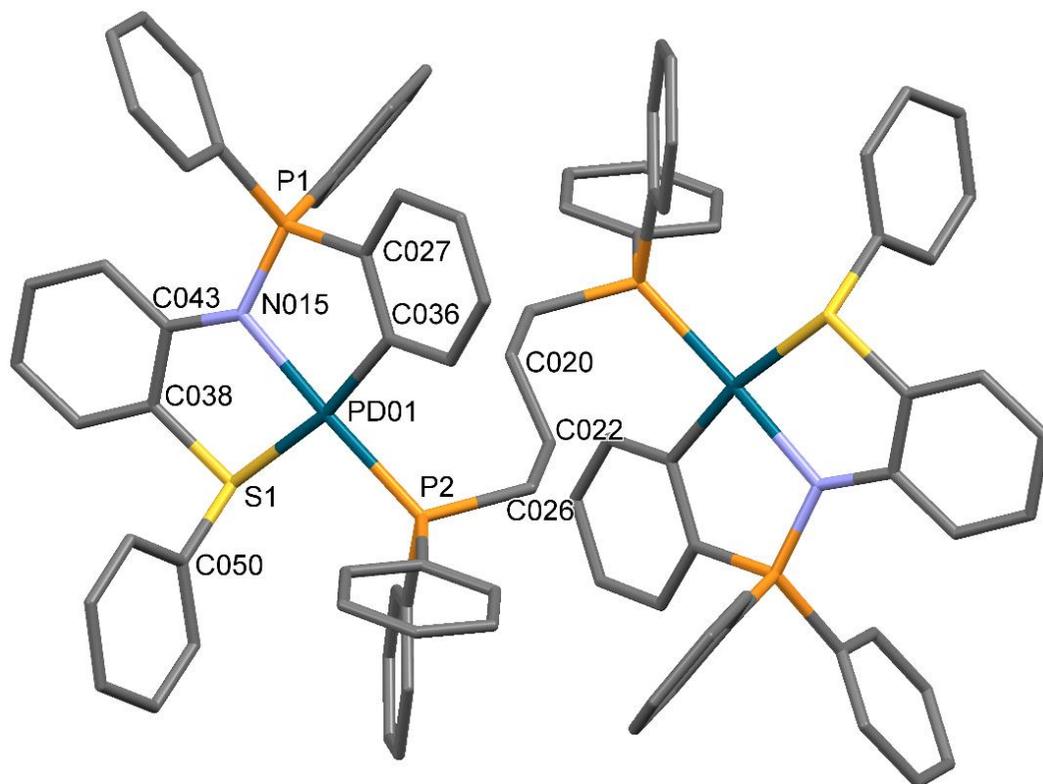


Figura RX 13. Estructura cristalina del compuesto dinuclear

En la **Figura RX 14** se representa sólo una de las dos subunidades del compuesto, no se muestran moléculas de disolvente, átomos de hidrógeno ni aniones de hexafluorofosfato y los elipsoides representan una probabilidad del 75 %. También se muestran los ángulos de enlace del centro metálico.

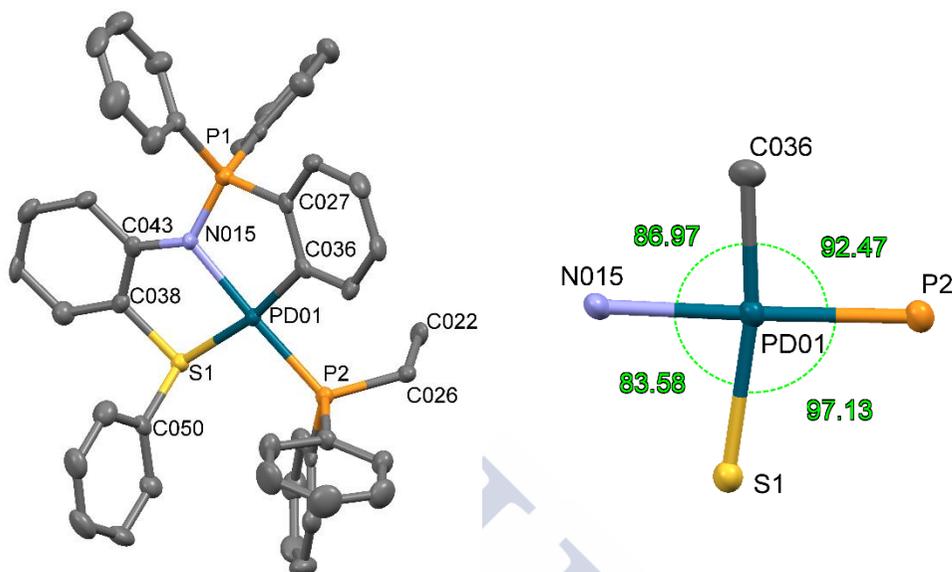


Figura RX 14. Estructura cristalina de una subunidad de la molécula y ángulos de enlace del átomo de Pd

Tabla 36. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/Å
Pd–C	2.037
Pd–N	2.087
Pd–S	2.359
Pd–P	2.257

La estructura concuerda con lo esperado y con los datos obtenidos en los espectros de RMN de ^{31}P y ^1H : una molécula dinuclear simétrica, cuyos átomos de paladio presentan una disposición plano cuadrada ligeramente deformada, siendo la suma de sus ángulos de enlace de 360.15° . Se observa que la presencia de la fosfina contrae ligeramente los ángulos de enlace C–Pd–N y N–Pd–S. También se puede ver que el ángulo P–Pd–S es más grande que el ángulo P–Pd–C, lo que resulta curioso si se compara con el compuesto análogo con fosfina dppm (**Pd5D puente**) en el que el ángulo P–Pd–C se agrandaba. Se especula que este hecho no se produce al no existir interacciones intramoleculares entre los fenilos de la fosfina y el fenilo enlazado al azufre.

En la **Figura RX 15** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad, donde no se encontraron interacciones intermoleculares.

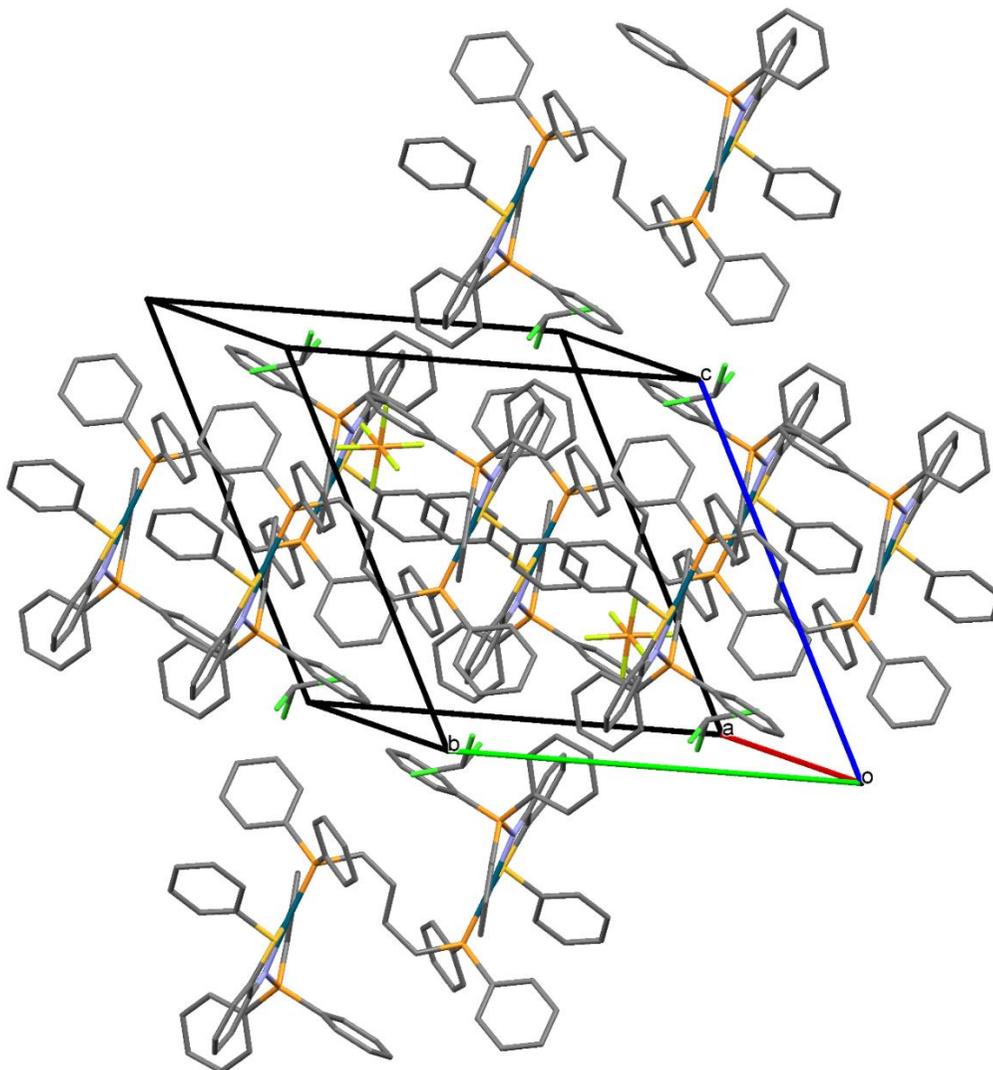


Figura RX 15. Empaquetamiento en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 37. Datos cristalográficos del compuesto Pd4G

Fórmula empírica	$C_{45}H_{38}Cl_3F_6NP_3PdS$
Masa molecular	1044.48
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12.4367(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 63.767(3)^\circ$ $b = 14.4393(11) \text{ \AA}$ $\beta = 74.693(3)^\circ$ $c = 15.1547(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 66.208(3)^\circ$
Volumen	$2221.5(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad calculada	1.561 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	0.813 mm^{-1}
F(000)	1054
Tamaño del cristal	0.400 x 0.240 x 0.180 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	$1.666\text{--}28.282^\circ$
Intervalo de h, k, l	$-16 \leq h \leq 16, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 20$
Reflexiones medidas/independientes	42339 / 11025 [$R_{int} = 0.0587$]
Datos/restricciones/parámetros	11025 / 0 / 541
Bondad de ajuste según F^2	1.034
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0447, wR_2 = 0.0821$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0684, wR_2 = 0.0902$

Reacción de los paladacillos con dppe

Debido a longitud de la cadena carbonada de la difosfina, la fosfina dppe, presenta una reactividad particular frente a los paladacillos sintetizados en este trabajo.

Si se hacen reaccionar cantidades equimolares de fosfina dppe y compuesto ciclometalado en presencia de hexafluorofosfato amónico se observa la obtención del correspondiente compuesto con la difosfina actuando como un ligando quelato (**Figura 118**). No se obtuvieron compuestos en los que la difosfina actuase como ligando terminal. Se postula que la formación del compuesto quelato es muy favorable al tratarse de un compuesto de coordinación con un ciclo de 5 miembros.

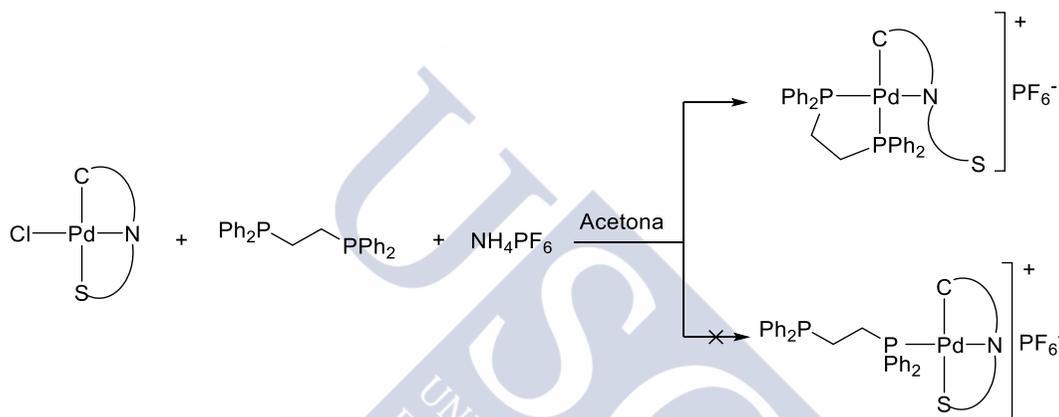


Figura 118. Sólo se obtuvieron los compuestos quelato

En cambio, cuando se realiza la síntesis con medio equivalente de difosfina se observa que se forma una mezcla de compuestos con ligando fosfina puente quelato (**Figura 119**). Sólo en el caso de la reacción entre el compuesto ciclometalado **Pd1** y la fosfina dppe se obtuvo el compuesto dinuclear puro.

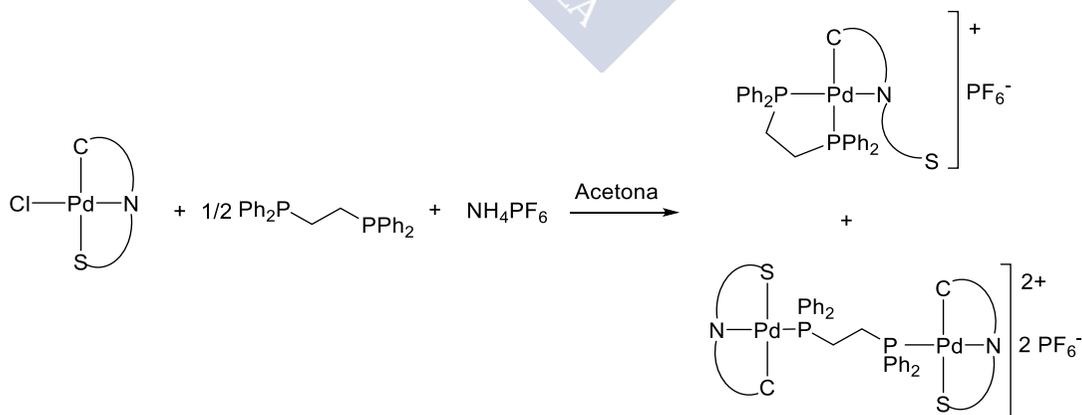
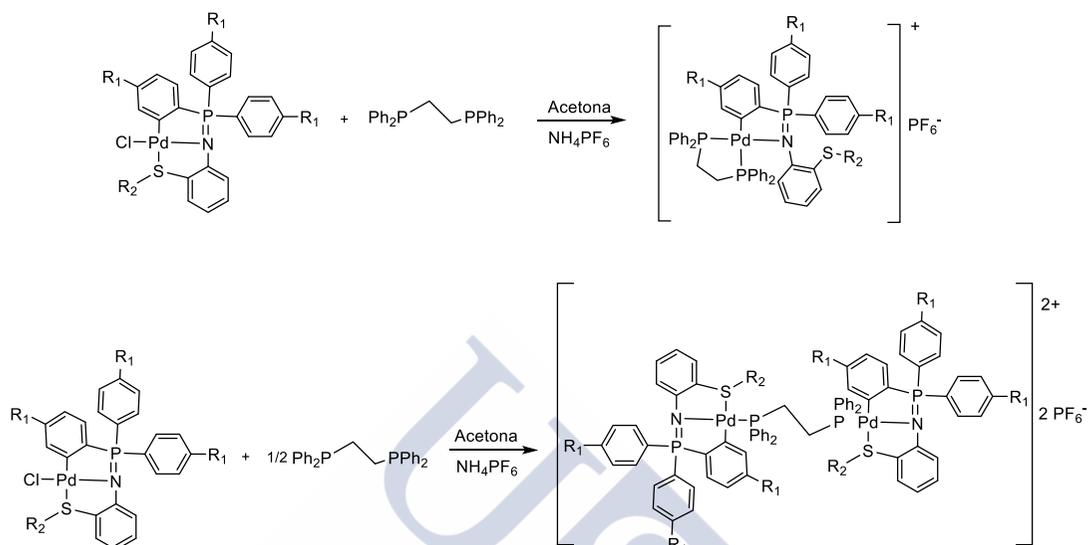


Figura 119. Obtención de una mezcla de compuestos quelato y dinuclear

Esquema general



Procedimiento experimental

- Obtención de los compuestos con ligando difosfina quelato

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado, NH_4PF_6 y de fosfina dppe, se realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona previamente desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recristalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

- Obtención de los compuestos dinucleares

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado y NH_4PF_6 y medio equivalente de fosfina dppe, se realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona previamente desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recristalizó en hexano. Sólo se obtuvo el compuesto deseado con el ciclometalado **Pd1**.

Derivados de Pd1 (R₁ = H, R₂ = Me)

Tabla 38. Compuestos derivados de Pd1 y reactivos utilizados

Compuesto	dppe/Equivalentes	Fosfina/mg	Pd1/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd1I	1/2	7.4	20	6.0
Pd1J	1	14.7	20	6.0

Derivados de Pd2 (R₁ = Me, R₂ = Me)

Tabla 39. Compuestos derivados de Pd2 y reactivos utilizados

Compuesto	dppe/Equivalentes	Fosfina/mg	Pd2/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd2I	1/2	6.8	20	5.6
Pd2J	1	13.7	20	5.6

No se obtuvo el compuesto **Pd2I** puro, sino una mezcla del compuesto quelato y el compuesto dinuclear.

Derivados de Pd3 (R₁ = OMe, R₂ = Me)

Tabla 40. Compuestos derivados de Pd3 y reactivos utilizados

Compuesto	dppe/Equivalentes	Fosfina/mg	Pd3/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd3I	1/2	6.3	20	5.2
Pd3J	1	12.6	20	5.2

Se obtuvo una mezcla irresoluble cuando se intentó sintetizar el compuesto **Pd3I**.

Derivados de Pd4 (R₁ = H, R₂ = Ph)

Tabla 41. Compuestos derivados de Pd4 y reactivos utilizados

Compuesto	dppe/Equivalentes	Fosfina/mg	Pd4/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd4I	1/2	6.6	20	5.2
Pd4J	1	13.3	20	5.2

No se consiguió sintetizar el compuesto **Pd4I** puro, se obtuvo una mezcla de los compuestos **Pd4I** y **Pd4J**, pero se obtuvo un cristal apto para su estudio estructural mediante difracción de rayos X.

Derivados de Pd5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 42. Compuestos derivados de Pd5 y reactivos utilizados

Compuesto	dppe/Equivalentes	Fosfina/mg	Pd5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pd5I	1/2	6.2	20	5.1
Pd5J	1	12.4	20	5.1

No se consiguieron sintetizar los compuestos **Pd5I** y **Pd5J**.

Derivados de Pd6 ($R_1 = OMe$, $R_2 = Ph$)

Tabla 43. Compuestos derivados de Pd6 y reactivos utilizados

Compuesto	dpe/Equivalentes	Fosfina/mg	Pd6/mg	NH_4PF_6 /mg
Pd6I	1/2	5.8	20	4.7
Pd6J	1	11.5	20	4.7

No se consiguieron sintetizar los compuestos **Pd6I** y **Pd6J**.

Caracterización de los paladacilos con ligandos dppe mediante espectroscopia de RMN

El compuesto **Pd1I**, el único compuesto dinuclear con dppe que se pudo aislar, produce unas señales en el espectro de 1H muy similares a los de otros compuestos con fosfinas actuando como ligando puente como dppp o dppb. Como todos ellos son compuestos simétricos, sólo aparece un conjunto de señales en el espectro (**Figura 120**).

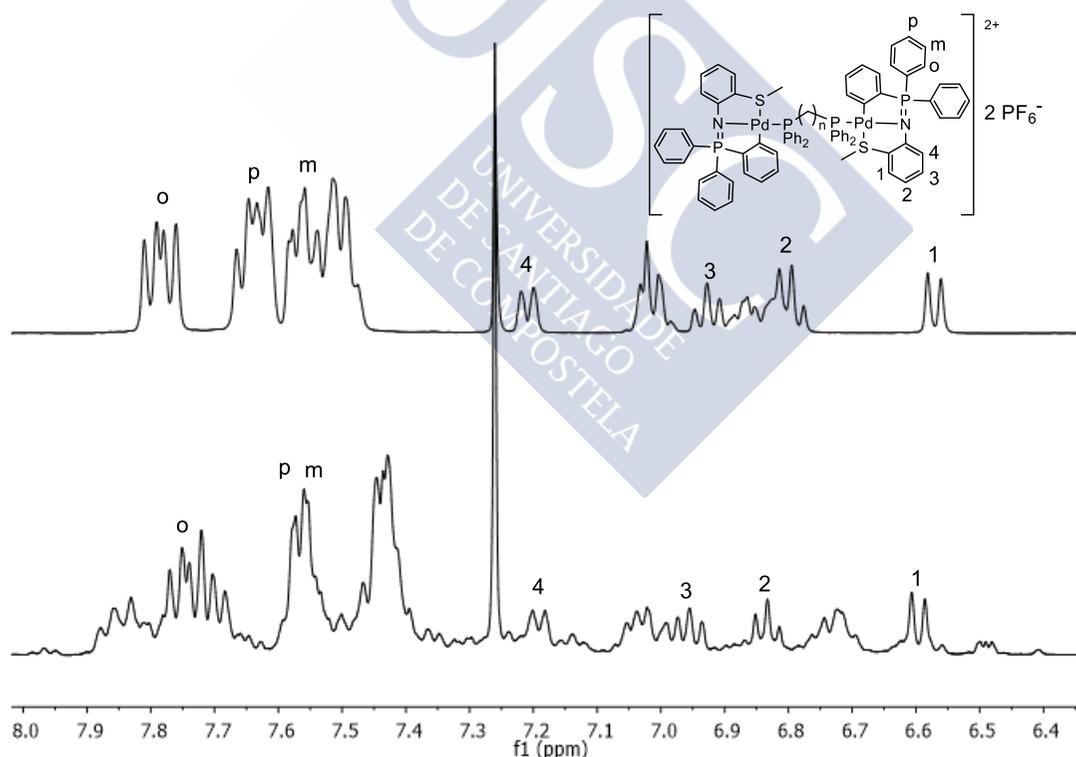


Figura 120. Similitudes entre los espectros de RMN de 1H de los compuestos dinucleares Pd1G (arriba) y Pd1I (abajo)

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Los compuestos con ligandos fosfina quelato son más difíciles de analizar por espectroscopia de RMN ^1H , sus espectros son similares a los otros compuestos con fosfina quelato sintetizados anteriormente (**Figura 121**). Los anillos aromáticos no son equivalentes y producen muchas señales en el espectro de RMN que se solapan entre sí, haciendo su asignación muy difícil.

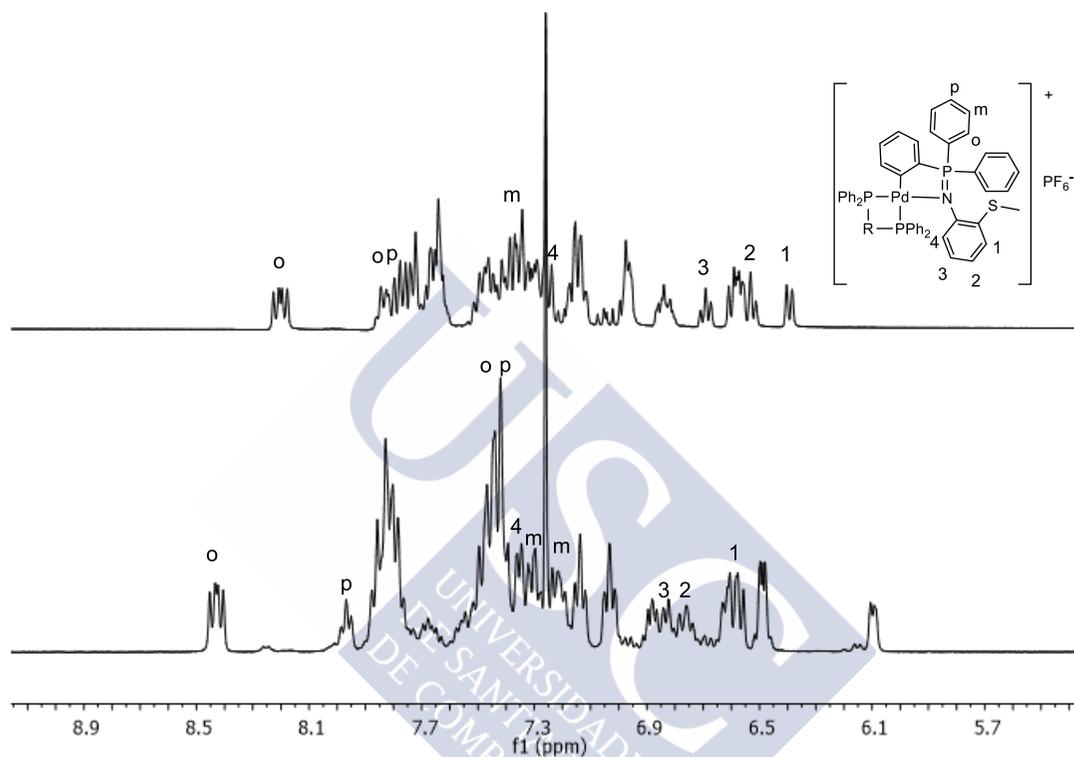


Figura 121. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos con ligandos quelato Pd1E (arriba) y Pd1J (abajo)

El análisis de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos sintetizados permite determinar el modo de coordinación de la difosfina. Los compuestos dinucleares producen tres señales en el espectro, dos singletes correspondientes a los átomos de fósforo de la fosfina y del iminofosforano y un septuplete producido por el anión hexafluorofosfato (**Figura 122**).

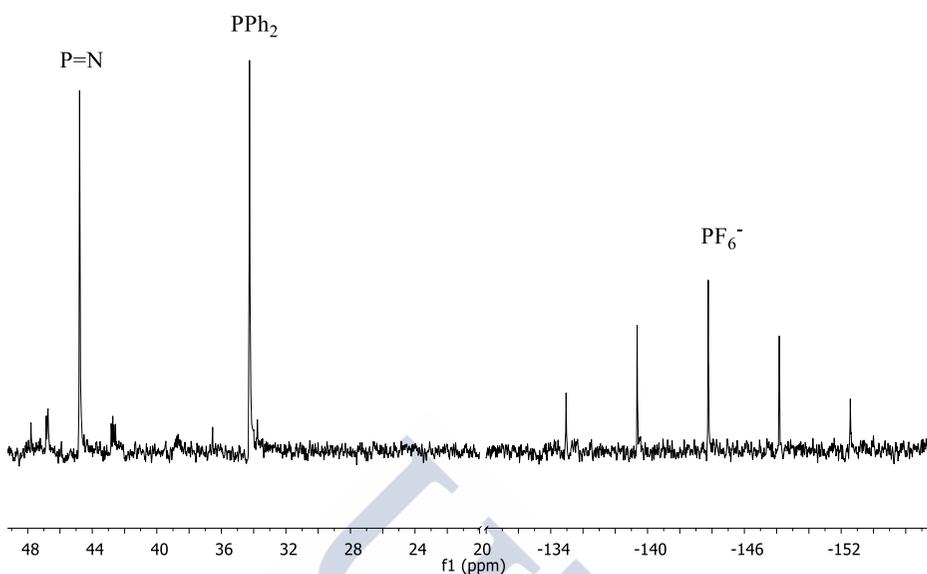


Figura 122. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto dinuclear Pd11

En los compuestos con ligandos fosfina quelato, los tres fósforos son químicamente distintos y se acoplan entre sí, por lo que, aparte del septuplete del anión hexafluorofosfato, el compuesto produce tres señales más. Debido al efecto *trans*, la señal del fósforo en posición *trans* al carbono metalado es la más apantallada (**Figura 123**).

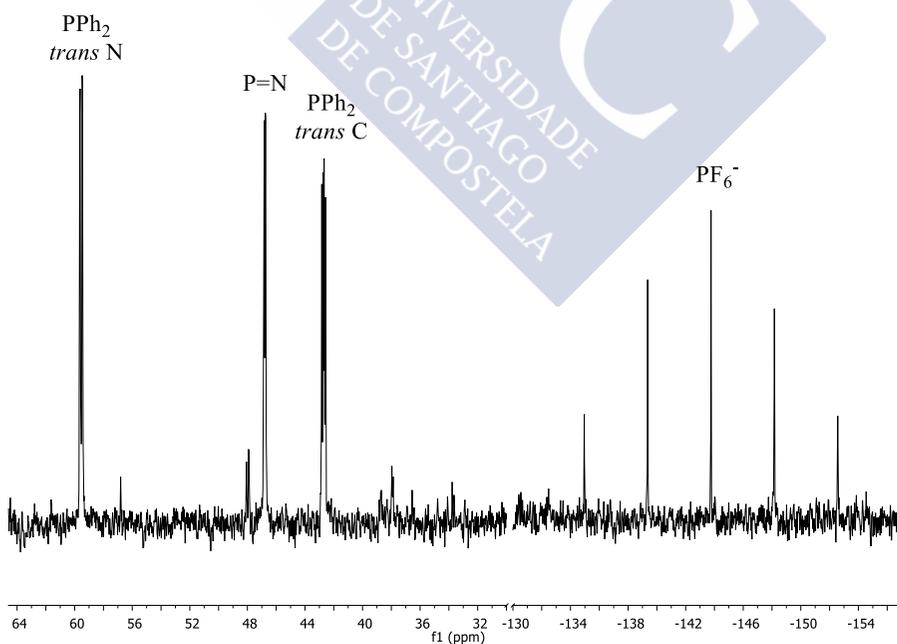


Figura 123. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto quelato Pd1J

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Mediante la espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se pudo detectar que se producen mezclas de los compuestos con ligandos quelato y puente en muchas ocasiones al emplear medio equivalente de difosfina en la síntesis de estos (**Figura 124**).

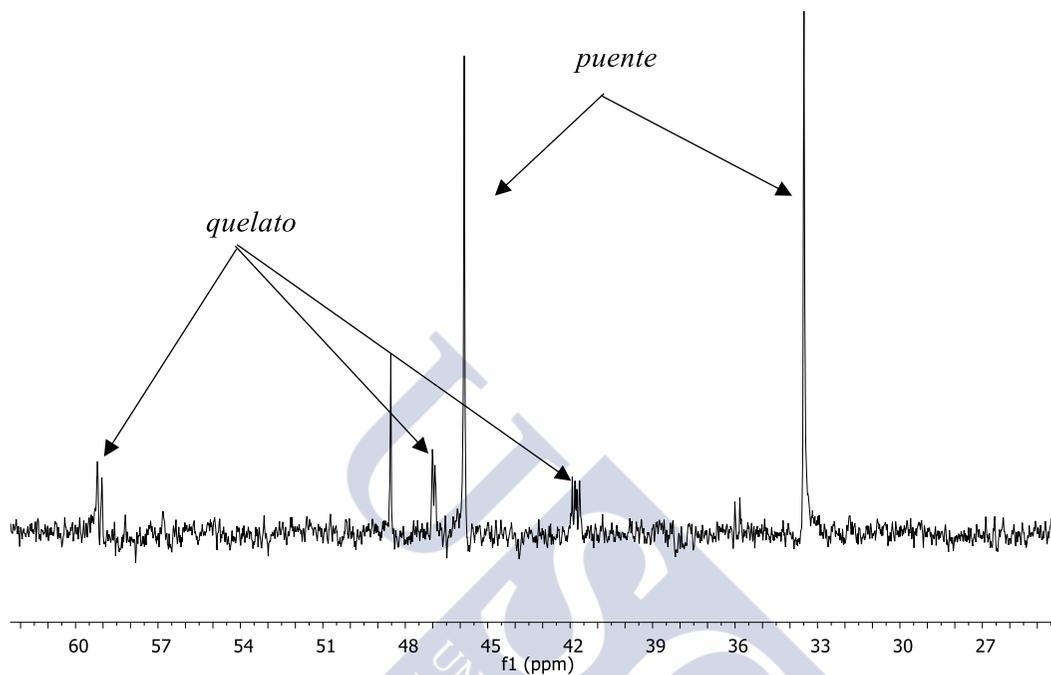
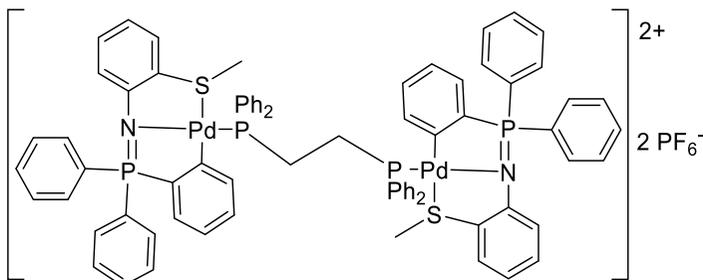


Figura 124: Mezcla de compuestos obtenida al intentar sintetizar el compuesto Pd2I

Datos analíticos

Pd1I



Fórmula molecular: C₇₆H₆₆F₁₂N₂P₆Pd₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.8; H, 3.9; N, 1.7; S, 3.8

% Experimental: C, 53.9; H, 3.9; N, 1.6; S, 3.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.02 (s, 6H, CH₃S) 6.60 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.73 (m, 4H, H-ArPd) 6.83 (m, 2H, H2) 6.95 (m, 2H, H3) 7.03 (m, 4H, H-ArPd) 7.19 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H4) 7.43 (m, 12H, *m*-Ph₂P, *p*-Ph₂P) 7.56 (m, 12H, *m*-Ar, *p*-Ar) 7.77 (m, 16H, *o*-Ar, *o*-Ph₂P)

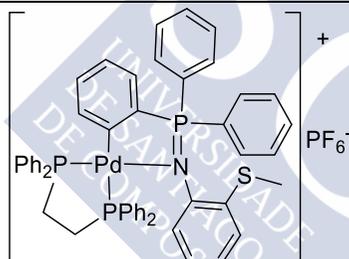
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.76 (hp, PF₆⁻) 34.26 (s, PPh₂) 44.79 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 83.1 %

Pd1J



Fórmula molecular: C₅₁H₄₅F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.4; H, 4.3; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 55.8; H, 4.2; N, 1.5; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.78 (m, 2H, CH₂dppm) 2.10 (s, 3H, CH₃S) 6.10 (m, 1H, H-ArPd) 6.49 (m, 2H, CH₂dppm) 6.58 (m, 3H, H1, H-ArPd) 6.76 (m, 1H, H2) 6.82 (m, 1H, H3) 6.88 (m, 1H, H-ArPd) 7.03 (m, 2H, *p*-PPh₂) 7.14 (m, 2H, *p*-PPh₂) 7.21 (m, 2H, *m*-Ar) 7.30 (m, 2H, *m*-Ar) 7.35 (m, 1H, H4) 7.45 (m, 9H, *m*-PPh₂, *o*-Ar, *p*-Ar) 7.82 (m, 8H, *o*-PPh₂) 7.97 (m, 1H, *p*-Ar) 8.43 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.5, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.76 (hp, PF₆⁻) 42.70 (dd, ³J^{31P-P} 26.9, ³J^{31P-P} 16.1 Hz, PPh₂ *trans* C) 46.70 (dd, ³J^{31P-P} 16.1, ³J^{31P-P} 3.3 Hz, PPh₂ *trans* N) 59.55 (dd, ³J^{31P-P} 26.9, ³J^{31P-P} 3.3 Hz, P=N)

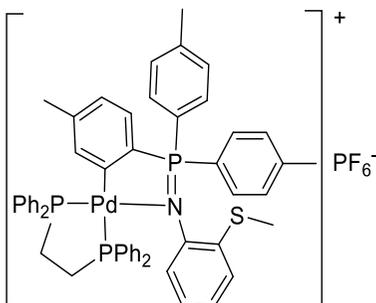
IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 72.3 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Pd2J



Fórmula molecular: C₅₄H₅₁F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.5; H, 4.7; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 58.6; H, 4.8; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.77 (m, 2H, CH₂dppm) 1.84 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.08 (s, 3H, CH₃S) 2.28 (s, 3H, CH₃Ar) 2.67 (s, 3H, CH₃Ar) 6.07 (m, 1H, H-ArPd) 6.47 (m, 2H, CH₂dppe) 6.61 (m, 4H, H1, H2, H-ArPd) 6.95 (m, 1H, H3) 7.02 (m, 2H, p-PPh₂) 7.09 (m, 4H, p-PPh₂, m-Ar) 7.23 (m, 1H, H4) 7.40 (m, 12H, m-PPh₂, o-PPh₂) 7.57 (m, 2H, m-Ar) 7.72 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.4, ³J^{H-H} 7.5 Hz, o-Ar) 7.81 (m, 4H, o-PPh₂) 8.41 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.4, ³J^{H-H} 7.5 Hz, o-Ar)

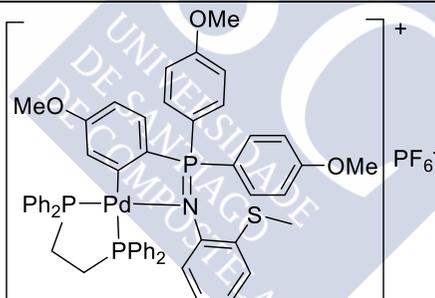
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.8 (sp, PF₆⁻) 41.80 (dd, ³J^{31P-P} 26.9, ³J^{31P-P} 15.8 Hz, PPh₂ trans C) 46.91 (dd, ³J^{31P-P} 15.8, ³J^{31P-P} 2.8 Hz, PPh₂ trans N) 59.12 (dd, ³J^{31P-P} 26.9, ³J^{31P-P} 2.8 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1286 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 74.5 %

Pd3J



Fórmula molecular: C₅₄H₅₁F₆NO₃P₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.0; H, 4.5; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 57.2; H, 4.8; N, 1.1; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.81 (m, 2H, CH₂dppm) 2.08 (s, 3H, CH₃S) 3.52 (s, 3H, CH₃OArPd) 3.74 (s, 3H, CH₃O) 4.08 (s, 3H, CH₃O) 6.08 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.3 Hz, H-ArPd) 6.46 (m, 3H, CH₂dppe, H-ArPd) 6.59 (m, 3H, H1, m-Ar) 6.71 (m, 2H, H2, H3) 6.76 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.3 Hz, m-Ar) 7.03 (m, 2H, p-PPh₂) 7.16 (m, 2H, p-PPh₂) 7.23 (m, 4H, m-PPh₂) 7.31 (m, 2H, o-Ar) 7.37 (m, 2H, H4, H-Ar) 7.46 (m, 8H, m-PPh₂, o-PPh₂) 7.77 (m, 4H, o-PPh₂) 8.41 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.3, ³J^{H-H} 7.3 Hz, o-Ar)

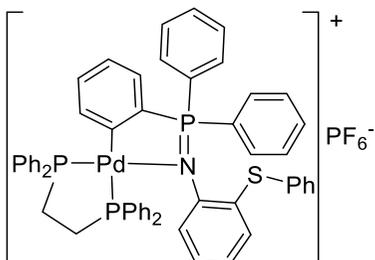
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.82 (sp, PF₆⁻) 42.54 (dd, ³J^{31P-P} 26.5, ³J^{31P-P} 14.9 Hz, PPh₂ trans C) 46.54 (dd, ³J^{31P-P} 14.9, ³J^{31P-P} 3.5 Hz, PPh₂ trans N) 59.49 (dd, ³J^{31P-P} 26.5, ³J^{31P-P} 3.5 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 80.3 %

Pd4J



Fórmula empírica: C₅₆H₄₇F₆NP₄PdS

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.6; H, 4.3; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 60.8; H, 4.5; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.89 (m, 2H, CH₂dppe) 5.98 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, H1) 6.31 (m, 1H, H2) 6.51 (m, 1H, H3) 6.59 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 6.79 (m, 4H, *m*-Ar, *H*-ArPd) 6.88 (m, 1H, *H*-ArPd) 6.99 (m, 2H, *p*-PPh₂) 7.16 (m, 6H, *o*-PhS, *o*-PPh₂) 7.26 (m, 6H, *m*-Ar, *p*-Ar, *H*-ArPd, CH₂dppe) 7.33 (m, 4H, *m*-Ar, PPh₂) 7.45 (m, 8H, PPh₂) 7.71 (m, 2H, *p*-PPh₂) 7.80 (m, 5H, *o*-Ar, *p*-Ar, PPh₂) 7.92 (m, 1H, *p*-Ar) 8.45 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.7, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.76 (hp, PF₆⁻) 41.61 (dd, ³J^{31P-P} 27.0, ³J^{31P-P} 16.3 Hz, PPh₂ *trans* C) 47.20 (dd, ³J^{31P-P} 16.3, ³J^{31P-P} 3.3 Hz, PPh₂ *trans* N) 59.59 (dd, ³J^{31P-P} 27.0, ³J^{31P-P} 3.3 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1293 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 73.4 %

Datos cristalográficos

Pd4I

Se obtuvieron cristales aptos para su estudio estructural mediante difracción de rayos X del compuesto **Pd4I** mediante la lenta evaporación de una disolución en cloroformo que contenía el compuesto.

En la celdilla unidad cristalizaron dos moléculas de compuesto junto con cuatro moléculas de cloroformo y dos aniones de hexafluorofosfato. En la siguiente imagen se muestra sólo una molécula de compuesto (molécula 1) y se omiten los átomos de hidrógeno, las moléculas de cloroformo y los aniones de hexafluorofosfato, para que la visualización estructural sea más sencilla (**Figura RX 16**).

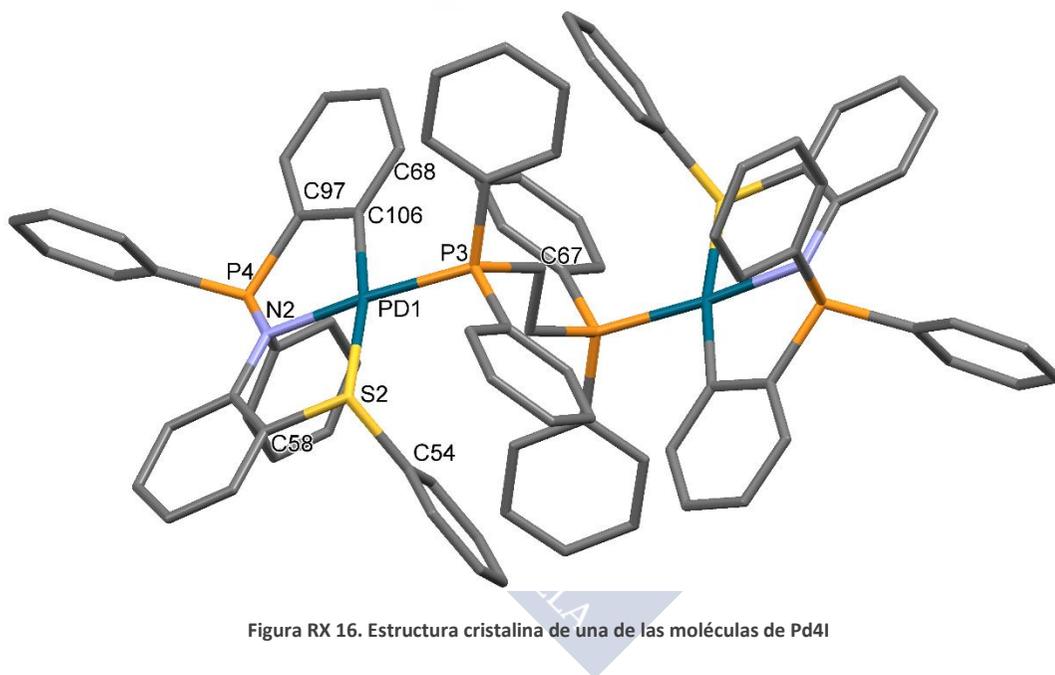


Figura RX 16. Estructura cristalina de una de las moléculas de Pd4I

En la **Figura RX 17** se muestra media molécula del compuesto dinuclear y también los ángulos de enlace del centro metálico. Los elipsoides representan una probabilidad del 75 %.

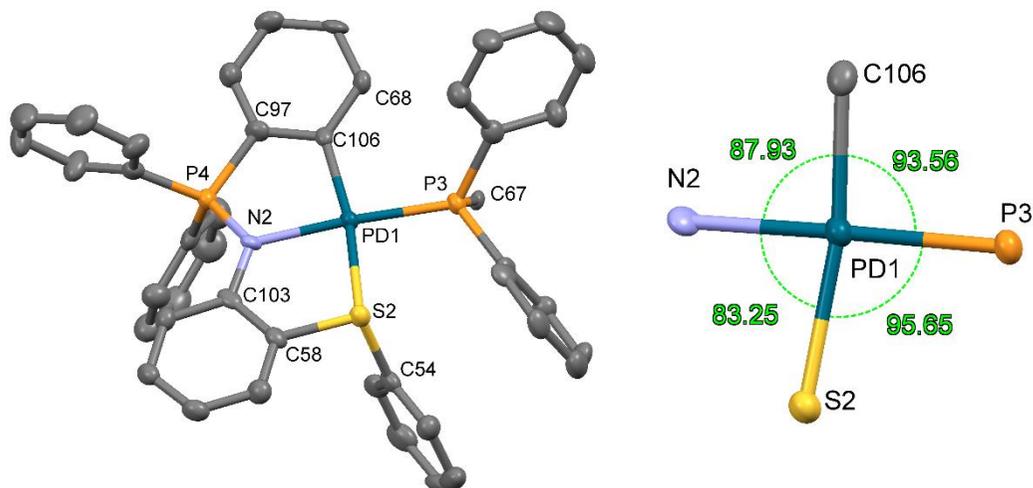


Figura RX 17. Estructura de una subunidad ciclometalada y ángulos de enlace del entorno del átomo de Pd

Tabla 44. Distancias y ángulos de enlace de la molécula 1

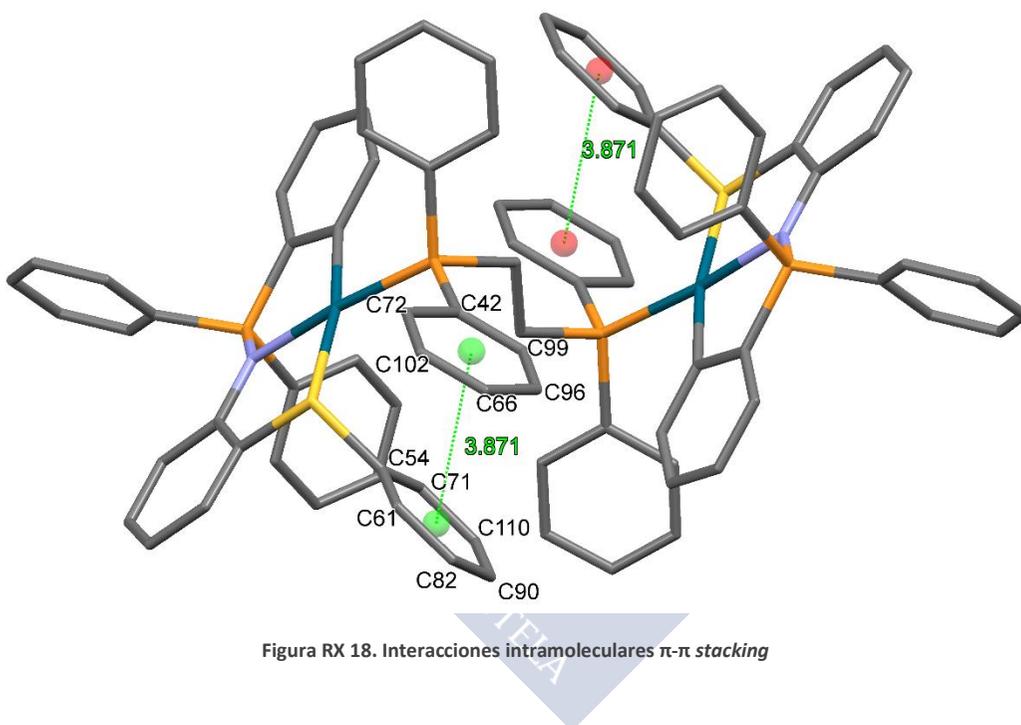
Molécula 1			
Enlace	Longitud de enlace/Å	Enlaces	Ángulo de enlace/ $^{\circ}$
Pd–C	2.034	C–Pd–N	87.93
Pd–N	2.076	N–Pd–S	83.25
Pd–S	2.358	S–Pd–P	95.65
Pd–P	2.251	P–Pd–C	93.56

Tabla 45. Distancias y ángulos de enlace de la molécula 2

Molécula 2			
Enlace	Longitud de enlace/Å	Enlaces	Ángulo de enlace/ $^{\circ}$
Pd–C	2.037	C–Pd–N	87.60
Pd–N	2.070	N–Pd–S	83.21
Pd–S	2.366	S–Pd–P	95.64
Pd–P	2.249	P–Pd–C	93.95

Se observa que se formó el compuesto dinuclear deseado. Las distancias y ángulos de enlace de las dos subunidades de paladaciclo son idénticas, por otra parte, se observa que las dos moléculas de compuesto que cristalizaron en la celda unidad no son totalmente iguales, aunque sí muy parecidas, como se pueden ver si se compararan las distancias de enlace y los ángulos de enlace de ambas moléculas. En este caso se observa que el ángulo S–Pd–P es más amplio que el ángulo P–Pd–C, de forma similar a como ocurría en el compuesto **Pd4G** (compuesto con ligando fosfina dppb *punte*), pero tampoco es un ángulo tan agudo como el del compuesto **Pd5D** (compuesto con ligando fosfina dppm *punte*).

No se detectaron interacciones intermoleculares, pero sí intramoleculares entre los fenilos enlazados a los azufres y los de la fosfina (**Figura RX 18**). Esta situación se produce en las dos moléculas, aunque con diferencias: en la denominada molécula 1 los centroides están separados por 3.871 Å, desplazados entre sí 2.304 Å y los planos en los que están contenidos forman un ángulo de 18.698°. En la molécula 2 los centroides están separados 3.959 Å y desplazados entre sí 2.356 Å, formando los planos en los que está contenidos un ángulo de 12.844°. Se cree que estas interacciones intramoleculares son la que producen que el ángulo S–Pd–P sea ligeramente más agudo que el del compuesto **Pd4G**, que es estructuralmente muy similar.



En la **Figura RX 19** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad. En esta ocasión se muestran las moléculas de cloroformo y los aniones de hexafluorofosfato.

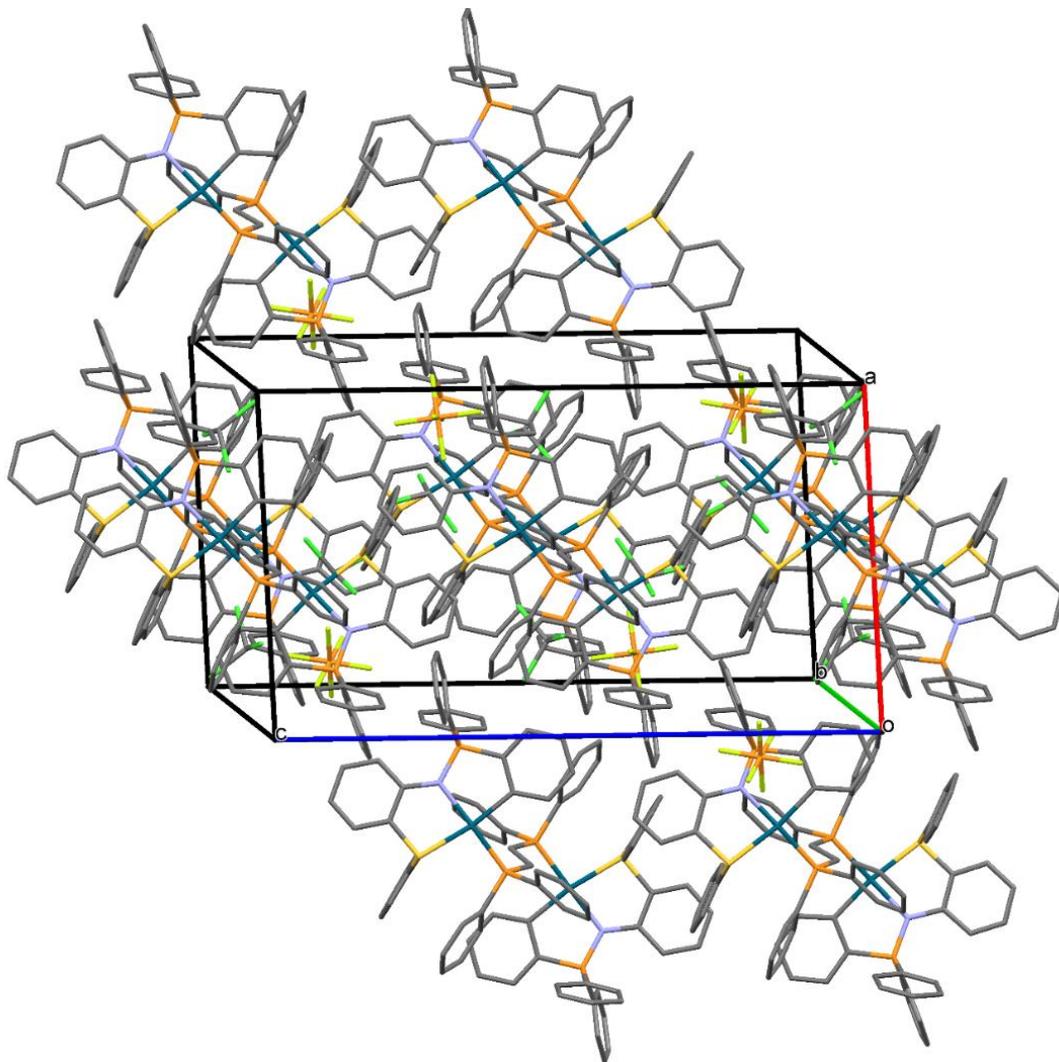


Figura RX 19. Empaquetamiento de las moléculas de Pd4I

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano
Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 46. Datos cristalográficos del compuesto Pd4I

Fórmula empírica	$C_{90}H_{72}Cl_{12}F_{12}N_2P_6Pd_2S_2$
Masa molecular	2297.64
Temperatura	100.0(2) K
Longitud de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13.541(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 70.827(5)^\circ$ $b = 16.231(5) \text{ \AA}$ $\beta = 86.528(5)^\circ$ $c = 23.663(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 74.915(5)^\circ$
Volumen	$4741(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad calculada	1.609 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	0.933 mm^{-1}
F(000)	2304
Tamaño del cristal	0.14 x 0.09 x 0.08 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	$0.91\text{-}26.37^\circ$
Intervalo de h, k, l	$-16 \leq h \leq 16, -20 \leq k \leq 20, -29 \leq l \leq 29$
Reflexiones medidas/independientes	113773 / 19396 [$R_{int} = 0.0894$]
Datos/restricciones/parámetros	19396 / 0 / 1135
Bondad de ajuste según F^2	1.049
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0506, wR_2 = 0.1059$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0871, wR_2 = 0.1250$

SÍNTESIS DE UN PALADACICLO BIMETALADO

Se sintetizó un ligando multidentado con dos posibles posiciones equivalentes en las que se podría producir la metalación.

Síntesis del ligando:

La síntesis se realizó mediante la reacción de Staudinger entre la azida **A1** y la fosfina dppm.

Procedimiento experimental

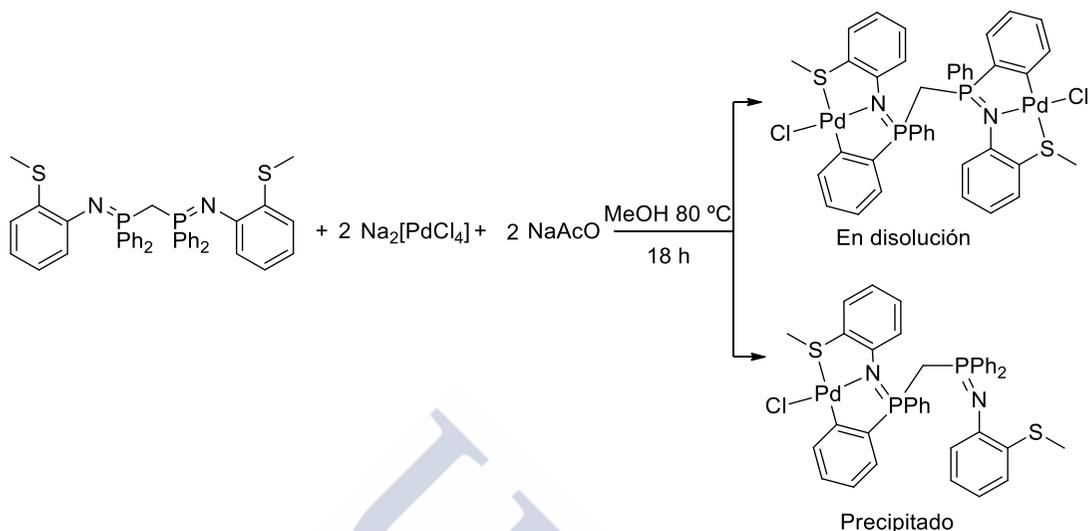


En un tubo de reacción se introdujeron 349 mg de fosfina dppm (0.908 mmoles), el doble de moles de la correspondiente azida (1.816 mmoles, 300 mg) y 15 cm³ de dietil éter. La reacción se agitó durante 18 horas observándose la liberación de nitrógeno, posteriormente se evaporó a vacío y se obtuvo el ligando deseado.

Síntesis del compuesto ciclometalado

Se realizaron dos reacciones, utilizando uno o dos equivalentes de Na₂[PdCl₄] con el fin de obtener los compuestos monociclometalado y diciclometalado respectivamente. La reacción con un equivalente de sal metálica produjo una mezcla irresoluble, pero la reacción con dos equivalentes de agente metalante dio lugar a la formación de los dos ciclometalados.

Procedimiento experimental



En un tubo de reacción se introdujeron 84 mg de ligando (0.128 mmoles), dos equivalentes de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (0.255 mmoles, 75 mg) y dos equivalentes de NaAcO (0.255 mmoles, 20.9 mg). Al tubo se le realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y se añadió mediante una cánula 15 cm^3 de metanol previamente desoxigenado. La mezcla se calentó a reflujo durante 18 horas, después de las cuales se obtuvieron una disolución y un precipitado que se separaron por centrifugación. La disolución se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano, se filtró sobre sílice para eliminar impurezas y se recrystalizó con hexano obteniéndose el compuesto monometalado. El precipitado también se disolvió en diclorometano, se filtró sobre sílice y se recrystalizó con hexano consiguiéndose el compuesto bimetalado.

Análisis de los compuestos mediante espectroscopia de RMN

La caracterización del ligando mediante espectroscopia de RMN de ^1H no supuso ninguna dificultad, pues su espectro es muy similar al del iminofosforano **L1** (**Figura 125**).

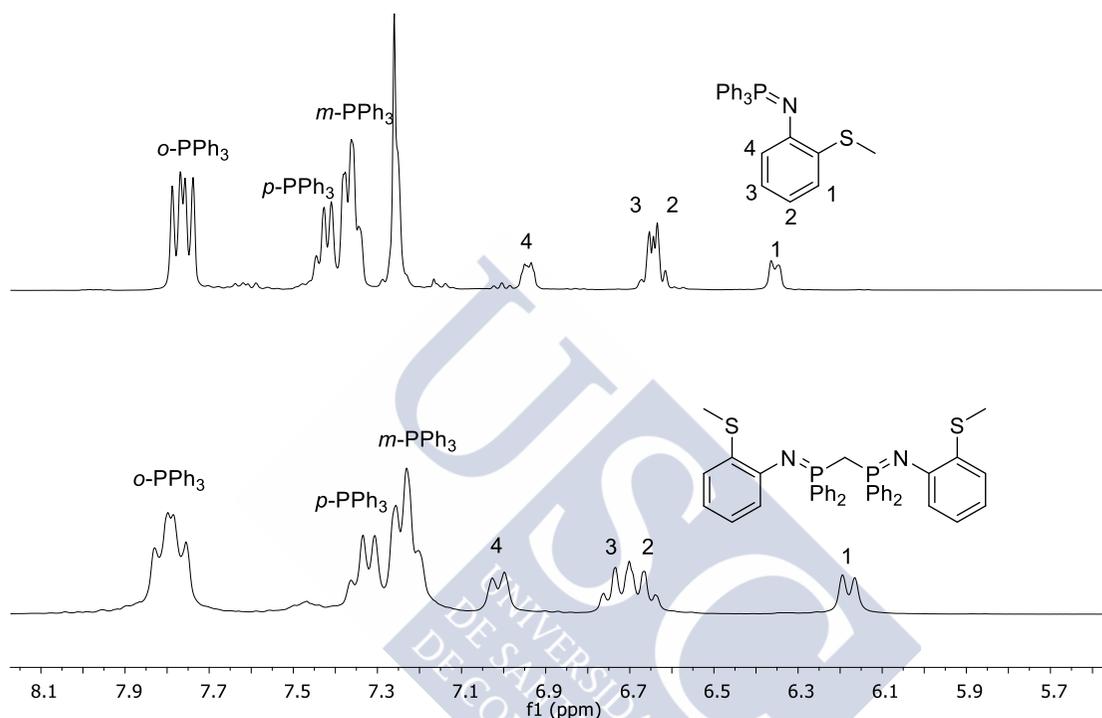
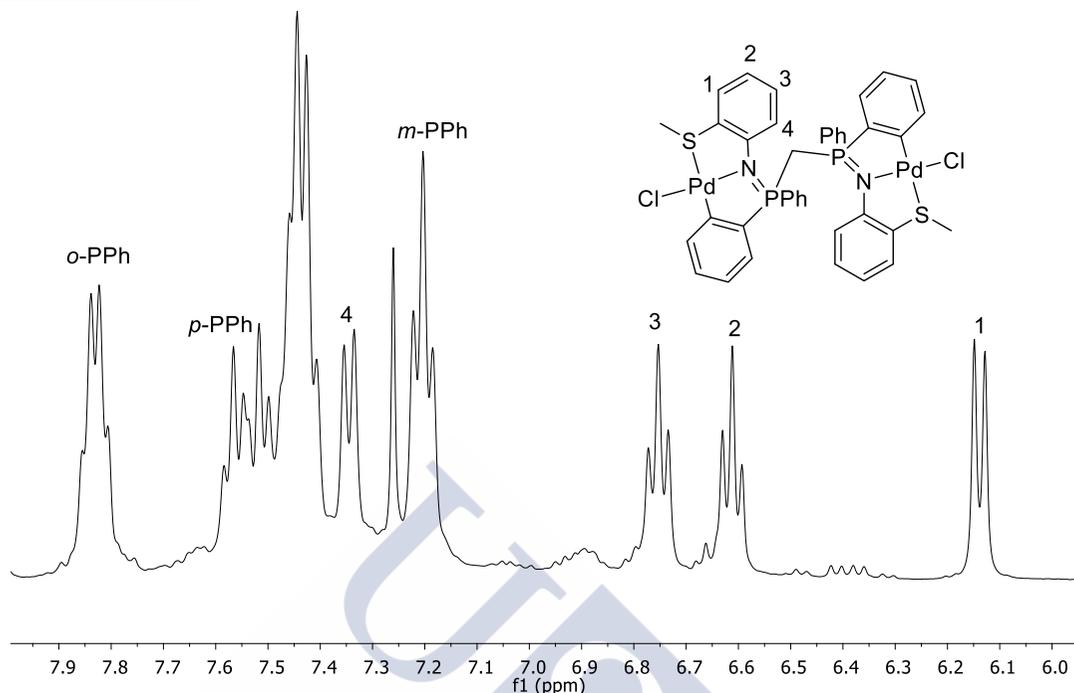
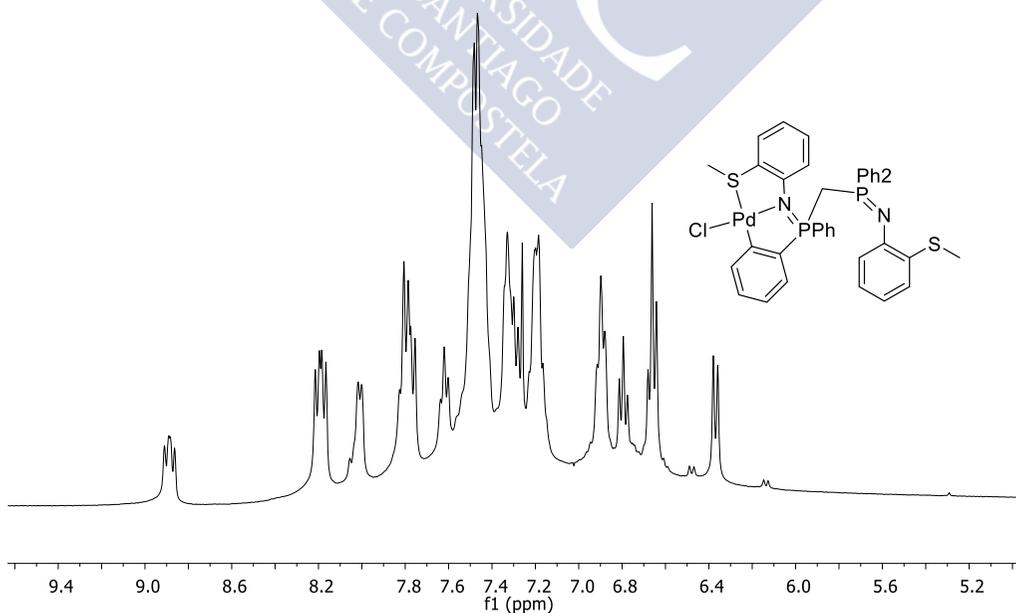


Figura 125. Comparación entre los espectros de RMN de ^1H del ligando L1 (arriba) y del ligando LD (abajo)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto bimetallado **PdDA** es relativamente sencillo de interpretar, debido a que la estructura de la molécula es simétrica. Al igual que en otros paladacilos, al producirse el enlace Pd-C, el anillo metalado produce 4 señales en el espectro que, en este caso, son difíciles de identificar, pues se solapan con otras señales (**Figura 126**).



El compuesto monometalado PdDA no es una molécula simétrica, por lo que produce en el espectro de ^1H muchas señales y es difícil identificar cuáles corresponden al anillo metalado y cuáles son producidas por los anillos no metalados (**Figura 127**).



Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

En el espectro del compuesto monometalado aparecen 2 señales, correspondientes al núcleo de ^{31}P imínico enlazado al anillo metalado y al ^{31}P cuyo fenilo no está metalado. En el compuesto bimetalado, los dos núcleos de fósforo son químicamente equivalentes y aparecen en el espectro como un único singlete (**Figura 128**).

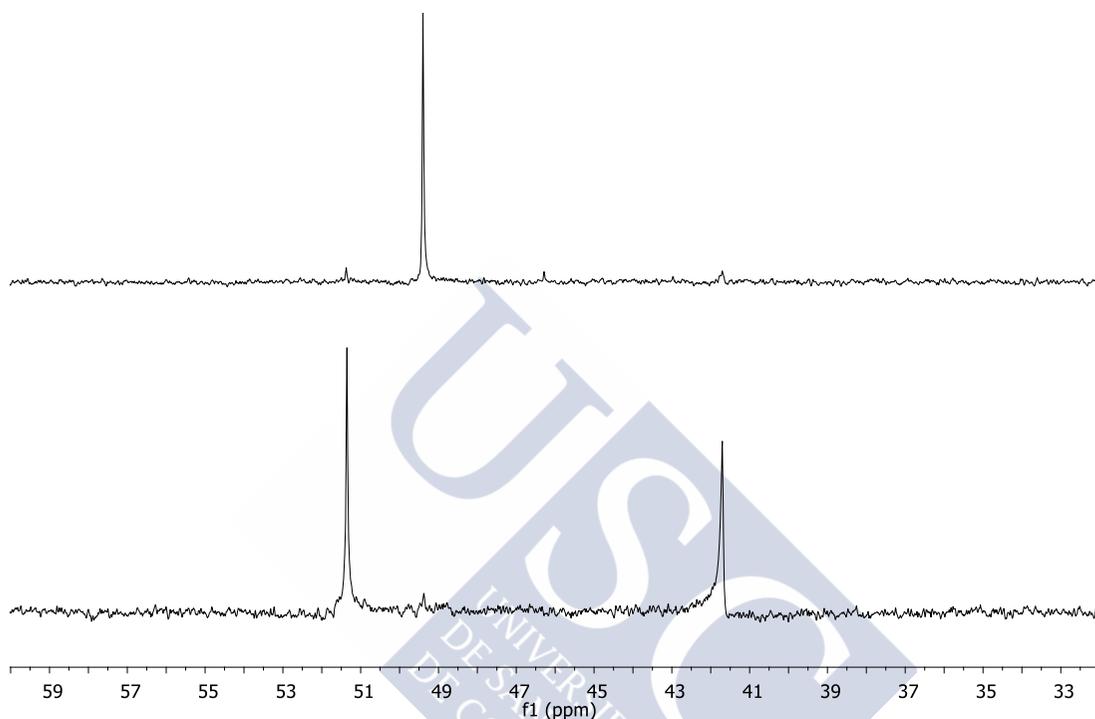
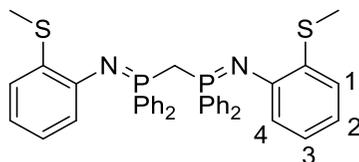


Figura 128. Comparación de los espectros de RMN de ^{31}P del compuesto bimetalado PdDA (arriba) y monometalado PdDB (abajo)

Datos analíticos

LD



Fórmula molecular: $C_{39}H_{36}N_2P_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 71.1; H, 5.5; N, 4.3; S, 9.7

% Experimental: C, 71.1; H, 5.6; N, 4.3; S, 9.7

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.48 (s, 6H, CH_3S) 3.85 (m, 2H, CH_2dppm) 6.21 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.2 Hz, H1) 6.72 (m, 4H, H2, H3) 7.04 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.2 Hz, H4) 7.30 (m, 12H, *m*-Ar, *p*-Ar) 7.82 (dd, 8H, $^3J^{H-P}$ 11.7, $^3J^{H-H}$ 7.7 Hz, *o*-Ar)

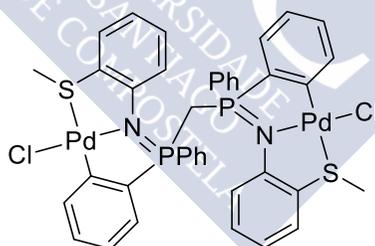
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 22.37 (s, P=N)

IR: $\nu(P=N)$: 1332 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 54.3 %

PdDA



Fórmula molecular: $C_{39}H_{34}Cl_2N_2P_2Pd_2S_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 49.8; H, 3.6; N, 2.3; S, 6.8

% Experimental: C, 48.9; H, 3.6; N, 2.2; S, 6.8

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.05 (s, 6H, CH_3S) 6.14 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 8.1 Hz, H1) 6.61 (m, 2H, H2) 6.75 (m, 2H, H3) 7.20 (m, 4H, *m*-Ar) 7.34 (d, 2H, $^3J^{H-H}$ 7.7 Hz, H4) 7.50 (m, 10H, *H*-ArPd, *p*-Ar) 7.83 (m, 4H, *o*-Ar)

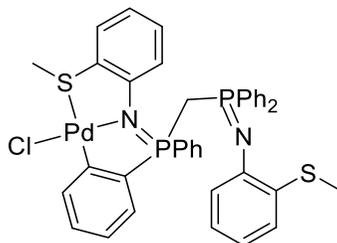
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 49.40 (s, P=N)

IR: $\nu(P=N)$: 1298 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 33.3 %

PdDB



Fórmula molecular: C₃₉H₃₅ClN₂P₂PdS₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 58.6; H, 4.4; N, 3.5; S, 8.0

% Experimental: C, 58.7; H, 4.4; N, 3.5; S, 8.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.54 (s, 3H, CH₃S) 2.76 (s, 3H, CH₃S) 6.37 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.1 Hz, H-Ar) 6.66 (m, 2H, H-Ar) 6.79 (m, 1H, H-Ar) 6.89 (m, 2H, H-Ar) 7.20 (m, 4H, m-PPh₂) 7.31 (m, 3H, H-Ar) 7.46 (m, 7H, o-PPh₂, p-PPh₂, H-Ar) 7.62 (m, 1H, H-Ar) 7.79 (m, 3H, p-PPh₂, H-Ar) 3.01 (m, 1H, H-Ar) 8.19 (dd, 8H, ³J^{H-P} 12.1, ³J^{H-H} 7.6 Hz, o-PPh₂) 8.89 (m, 1H, H-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 41.70 (s, P=N) 51.36 (s, P=N)

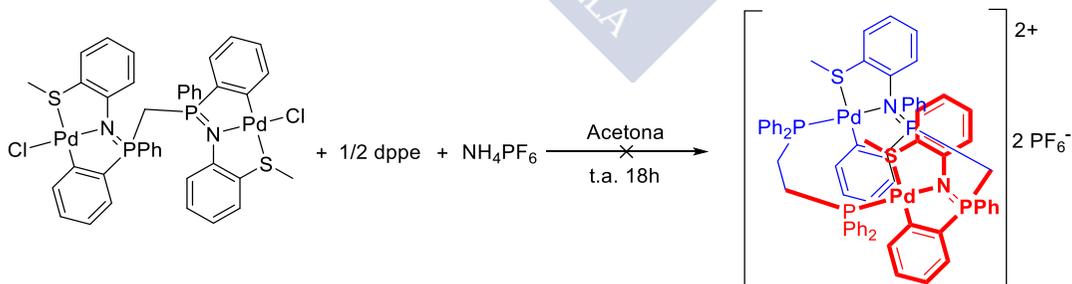
IR: ν(P=N): 1297 cm⁻¹ ν(P=N): 1331 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 36.4 %

Reactividad con fosfinas

Se hizo reaccionar el compuesto bimetalado PdDA con medio equivalente de fosfina dppe en presencia de hexafluorofosfato amónico con el fin de sintetizar un compuesto en el que la difosfina estuviese enlazada a los dos centros metálicos. La reacción no tuvo el éxito deseado.



Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

Se obtuvo una mezcla irresoluble, se disolvió en cloroformo y se dejó evaporar lentamente, obteniéndose un cristal que resultó ser de un compuesto coordinado de paladio en el que el ligando **LD** actúa como un ligando tetradentado (**Figura 129**):

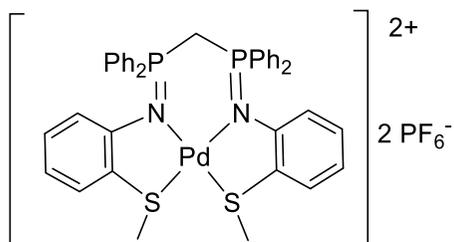


Figura 129. Compuesto coordinado obtenido



Datos cristalográficos

LDcoordinado.

Al intentar recrystalizar el compuesto ciclometalado se obtuvo un cristal de un compuesto con el paladio coordinado a dos átomos de nitrógeno y dos de azufre (**Figura RX 20**). El compuesto cristalizó junto con dos moléculas de cloroformo y dos aniones de hexafluorofosfato. Los átomos de hidrógeno no se muestran en la siguiente figura para facilitar la visualización de la estructura. También se muestran los ángulos de enlace del paladio con el ligando. Los elipsoides representan una probabilidad del 75 %.

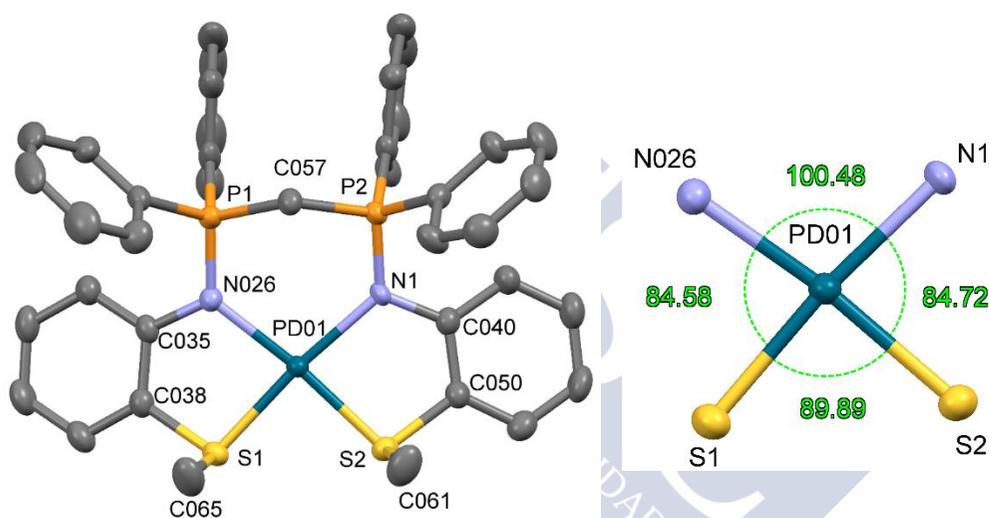


Figura RX 20. Estructura del compuesto coordinado y ángulos de enlace del átomo de paladio

Tabla 47. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de Enlace/Å
Pd–N	2.075
Pd–N'	2.079
Pd–S	2.268
Pd–S'	2.265

El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$. Se observa que en el compuesto obtenido el átomo de paladio está enlazado a dos ligandos de azufre y dos de nitrógeno en posición *cis*, adoptando una disposición plano cuadrada, donde

la suma de los ángulos es de 359.58° . Observando los ángulos y las distancias de enlace, la molécula parece no ser perfectamente simétrica.

No se han observado interacciones intermoleculares entre las moléculas de este compuesto, pero sí intramoleculares, de naturaleza π - π *stacking* entre los anillos de la fosfina (**Figura RX 21**). Los centroides de los anillos están separados 3.475 \AA y desplazados entre sí 0.590 \AA formando los planos en los que están contenidos 5.49° .

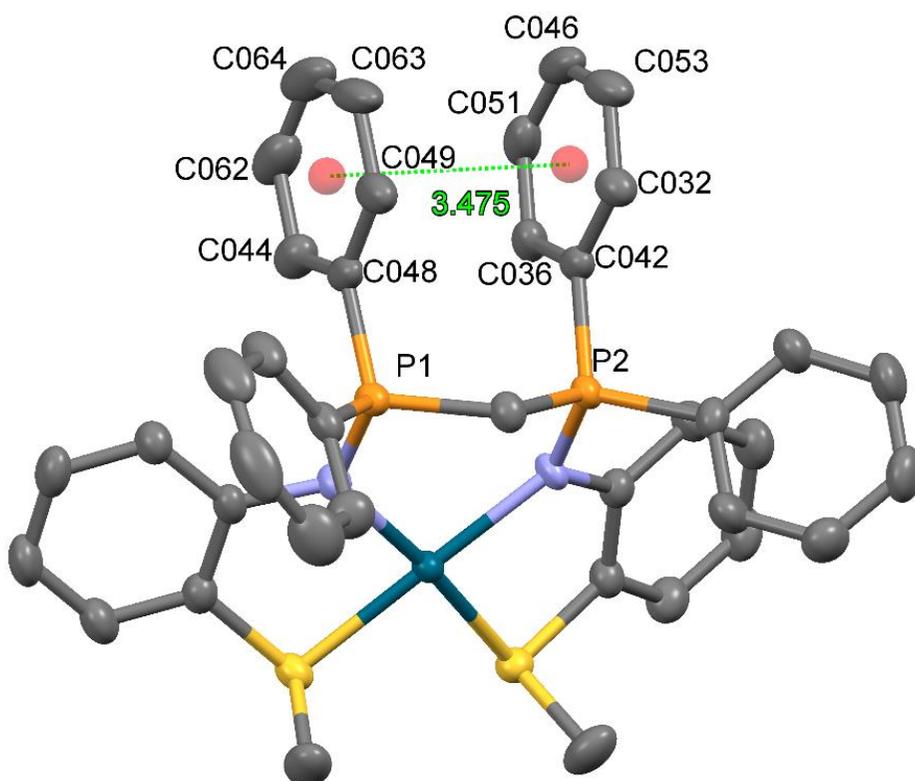


Figura RX 21. Interacciones intramoleculares π - π *stacking*

En la **Figura RX 22** se muestra cómo se empaquetan las moléculas en la celda unidad. Se muestran las moléculas de cloroformo y los aniones de hexafluorofosfato.

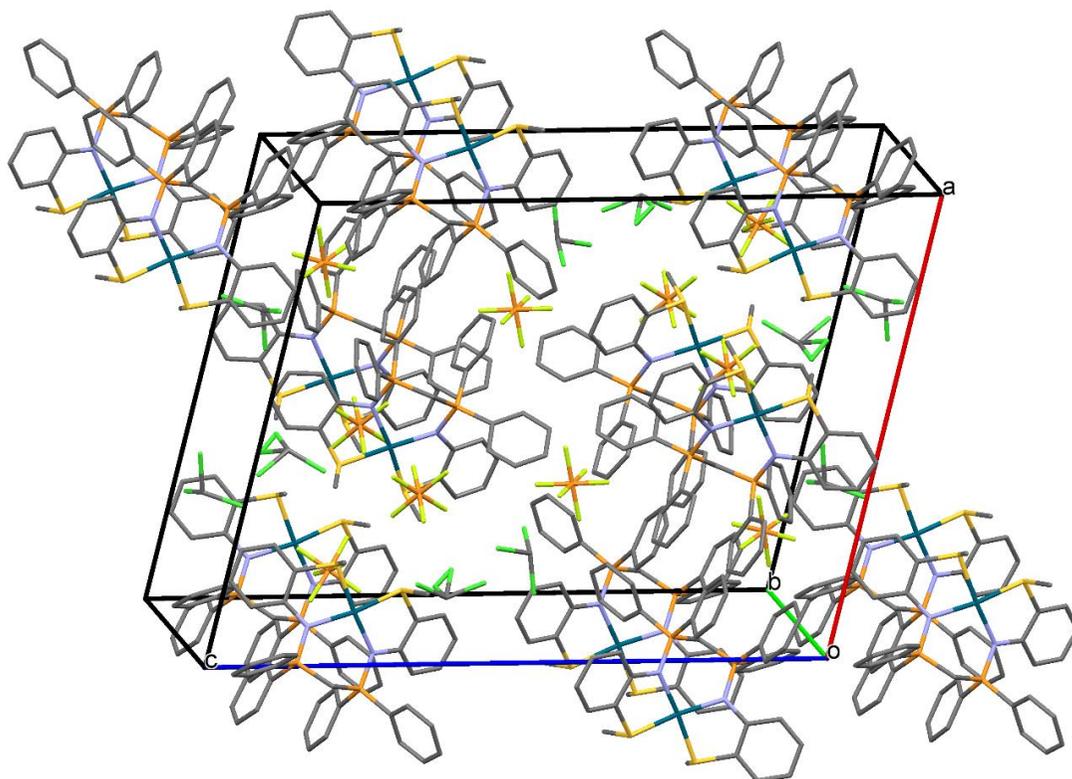


Figura RX 22. Empaquetamiento de las moléculas del compuesto coordinado

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 48. Datos cristalográficos del ligando LD coordinado

Fórmula empírica	$C_{41}H_{38}Cl_6F_{12}N_2P_4PdS_2$
Masa molecular	1293.83
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 20.7967(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.8579(4)$ Å $\beta = 99.064(3)^\circ$ $c = 27.2320(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4953.9 Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.735 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.992 mm ⁻¹
F(000)	2548
Tamaño del cristal	0.40 x 0.17 x 0.15 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.15-30.51°
Intervalo de h, k, l	-27<= h <=29, -12<= k <=12, -38<= l <=38
Reflexiones medidas/independientes	244322 / 15123 [$R_{int} = 0.0639$]
Datos/restricciones/parámetros	15123 / 7 / 626
Bondad de ajuste según F^2	1.089
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0508$, $wR_2 = 0.1189$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0698$, $wR_2 = 0.1313$

SÍNTESIS DE PALADACICLOS CON UN LIGANDO TRIDENTADO [C,N,O]

Existen precedentes de ligandos tridentados ciclometalados en los que el átomo metálico está coordinado por un átomo de nitrógeno y otro de oxígeno, estos ligandos, de forma similar a otros ligandos expuestos anteriormente en este mismo capítulo, pueden dar lugar a compuestos de coordinación, sin que se llegue a formar el enlace metal-carbono²⁸⁴ (**Figura 130**).

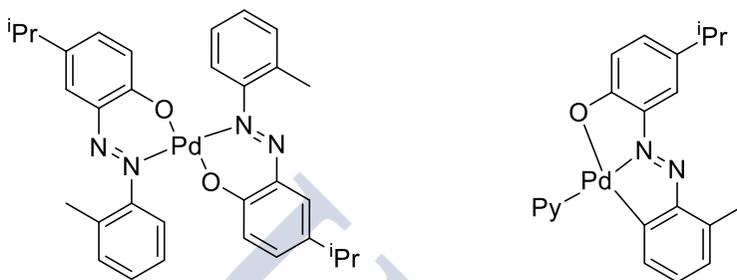


Figura 130. Compuesto coordinado (izquierda) y ciclometalado derivado de un ligando [C, N, O]

En este trabajo se decidió sintetizar un ligando iminofosforano estructuralmente muy similar a los ligandos derivados de tioanilinas descritos anteriormente. La principal diferencia radica en que el átomo de oxígeno en este ligando se comporta como un ligando aniónico y no como un ligando neutro, como pasaba en el caso de los compuestos con azufre.

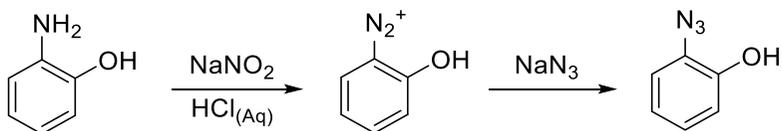
Síntesis del ligando

En primer lugar, se sintetizó una azida y posteriormente se hizo reaccionar esta con trifenilfosfina para formar el ligando deseado. Se utilizaron los mismos procedimientos anteriormente descritos.

²⁸⁴ E. Steiner, F. A. L. L'Eplattenier; *Helv. Chim. Acta*, **1978**, *61*, 2264

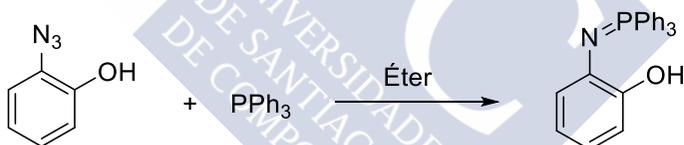
Procedimiento experimental

Síntesis de la azida precursora



En un balón de 100 mL se introdujeron 600 mg de anilina a la que se añadieron 1 cm³ de agua, 1.5 cm³ de HCl concentrado y 7 cm³ de acetato de etilo. El balón se enfrió en un baño de hielo hasta que la temperatura bajó de los 5 °C. A la mezcla de la reacción se le añadió lentamente y sin que la temperatura rebasase los 5 °C una disolución acuosa fría de NaNO₂ con un exceso molar del 70 % (370 mg) y se agitó durante 30 minutos hasta que se formó el diazónido. Después se le añadió lentamente un exceso molar del 70 % de NaN₃ (350 mg) disuelto en agua para formar la azida. Después de 30 minutos de agitación entre una temperatura de 0-5 °C la azida orgánica se extrajo con acetato de etilo, a continuación la fase orgánica se lavó con agua, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a vacío obteniéndose la azida orgánica correspondiente.

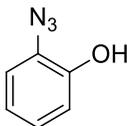
Síntesis del ligando iminofosforano



En un tubo de reacción se introdujeron 300 mg de azida y 262 mg de trifetilfosfina y se les añadieron 15 cm³ de dietil éter. La reacción se agitó durante 18 horas observándose la liberación de nitrógeno, el ligando iminofosforano precipitó en el seno de la disolución y se aisló por centrifugación.

Datos analíticos

AO



Fórmula molecular: C₆H₅N₃O

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.3; H, 3.7; N, 31.1

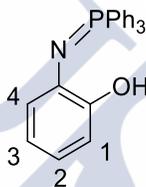
% Experimental: C, 53.2; H, 3.8; N, 31.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 5.36 (s, 1H, H-O) 6.94 (m, 2H, H-Ar) 7.07 (m, 2H, H-Ar)

Aspecto: Líquido castaño

Rendimiento: 87.5 %

LO



Fórmula molecular: C₂₄H₂₀NOP

Análisis elemental: % Calculado: C, 78.0; H, 5.5; N, 3.8

% Experimental: C, 78.1; H, 5.6; N, 3.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.42 (m, 2H, H1, H3) 6.64 (m, 1H, H2) 6.87 (m, 1H, H4) 7.33 (s, 1H, H-O) 7.50 (m, 9H, m-PPh₃, p-PPh₃) 7.71 (dd, 6H, ³J^{H-P} 11.7, ³J^{H-H} 7.5 Hz, o-PPh₃)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 27.1 (s, P=N)

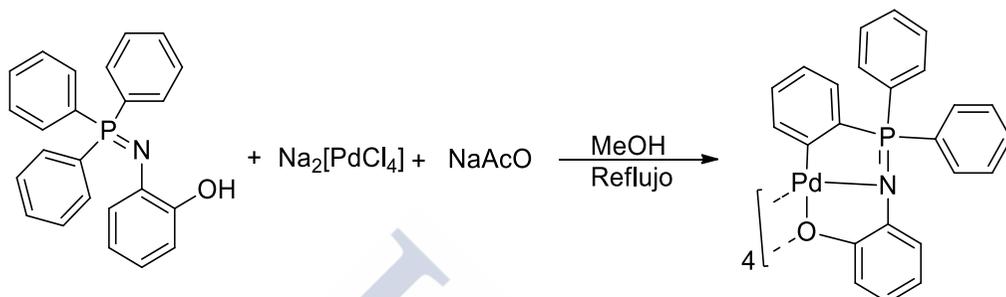
IR: ν(P=N): 1316 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 65.1 %

Síntesis del paladaciclo

El paladaciclo se sintetizó de forma análoga a otros compuestos ciclometalados de paladio descritos anteriormente. A pesar que durante la formación del compuesto el ligando pierde dos protones, el hidroxílico y el del carbono que se metala, se obtuvieron buenos resultados utilizando un equivalente de base.



En un tubo de reacción se introdujeron 75 mg de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (0.255 mmoles) y cantidades equimolares de acetato sódico (21 mg) y del ligando correspondiente (94 mg). Al tubo se le hicieron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y se le introdujeron 15 cm^3 de metanol previamente desoxygenado. La reacción se calentó a reflujo durante 18 horas, se observó que se formaba un precipitado en el seno de la disolución que se eliminó por centrifugación. La disolución obtenida se evaporó a vacío, se disolvió con diclorometano, se filtró sobre sílica y se recrystalizó con hexano, obteniéndose el compuesto ciclometalado.

Se asigna tentativamente una estructura tetranuclear, similar a la de los compuestos ciclometalados derivados de tiosemicarbazonas. Existen precedentes en los que se han sintetizado compuestos muy similares²⁸⁵ y confirmado mediante difracción de rayos X de que se trataban de compuestos tetranucleares²⁸⁶ (**Figura 131**).

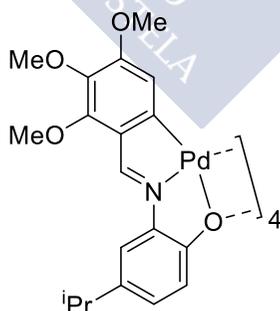


Figura 131. Compuesto ciclometalado tetranuclear

²⁸⁵ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila; *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398

²⁸⁶ J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5408

No se obtuvo un cristal apto para su análisis mediante Difracción de Rayos X del compuesto PdO, pero cuando se intentó cristalizar se obtuvieron cristales que resultaron ser de óxido de trifenilfosfina ciclometalado (**Figura 132**).

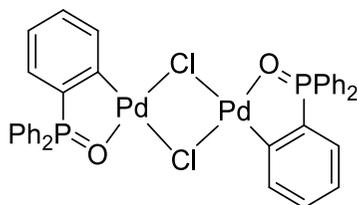


Figura 132. Óxido de trifenilfosfina ciclometalado

Ante este hecho se intentó sintetizar el óxido de trifenilfosfina ciclometalado mediante el método anteriormente descrito, sin ningún resultado. También se intentó la reacción sin la presencia de base y a temperatura ambiente sin obtener el compuesto. Tampoco tuvo éxito el intento de formar el correspondiente compuesto ciclometalado de platino utilizando [Pt(DMSO)₂Cl₂] como agente metalante.

Existen precedentes de compuestos similares que fueron sintetizados mediante una reacción de transmetalación²⁸⁷ (**Figura 133**), aunque no hay precedentes de sintetizar el paladacilo derivado de óxido de trifenilfosfina.

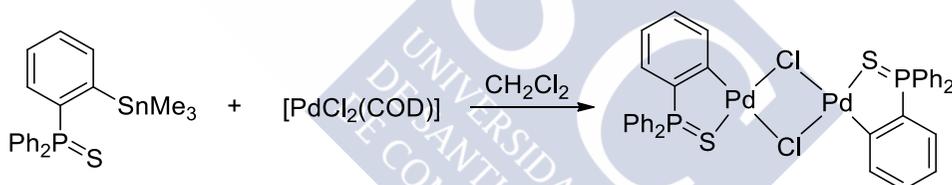


Figura 133. Síntesis del sulfuro de trifenilfosfina ciclometalado

La hipótesis que se plantea de cómo se formó el compuesto en una disolución de cloroformo y etanol que se evaporaba lentamente es que se produjo la hidrólisis del ligando iminofosforano sin llegar a romperse el enlace C–Pd, formándose después el compuesto dinuclear con ligandos cloruro puente (**Figura 134**).

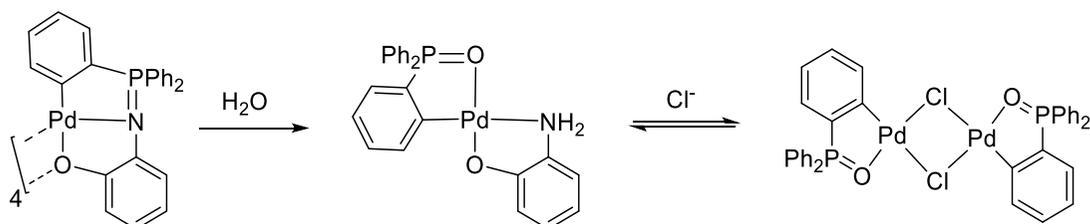


Figura 134. Posible hidrólisis del compuesto PdO para formar óxido de trifenilfosfina ciclometalado

²⁸⁷ S. H. Priver, M. A. Bennett, A. C. Willis, S. Pottabathula, M. Lakshmi Kantam, S. K. Bhargava; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 12000

Caracterización mediante espectroscopia de RMN

Si se comparan los espectros del ligando y del compuesto ciclopaladado se observa que las señales producidas por los protones los fenilos enlazados al núcleo de ^{31}P dejan de ser equivalentes, debido a que uno estos se metala (**Figura 135**). Este anillo produce en el espectro cuatro señales, el anillo anilínico produce otras cuatro señales y es difícil realizar la asignación de cada una con precisión. También se observa que desaparece la señal del protón hidroxílico. En el RMN de ^{31}P aparece un único singlete correspondiente al fósforo imínico.

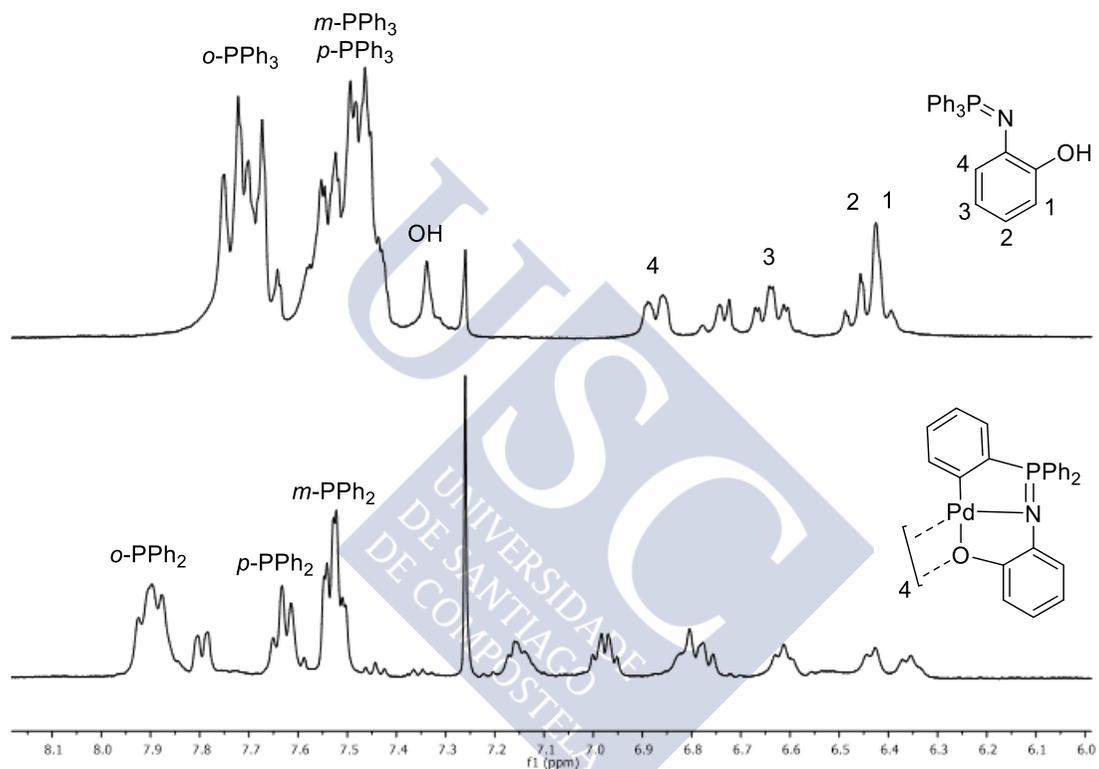
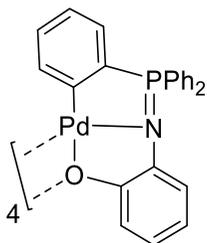


Figura 135. Espectro del ligando (arriba) y del compuesto ciclopaladado (abajo)

Datos analíticos

PdO



Fórmula molecular: (C₂₄H₁₈NO₂Pd)₄

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.8; H, 3.8; N, 3.0

% Experimental: C, 60.6; H, 4.0; N, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.40 (m, 1H, *H*-Ar) 6.61 (m, 1H, *H*-Ar) 6.80 (m, 2H, *H*-Ar) 6.98 (dd, 1H, ³*J*^{H-P} 12.5, ³*J*^{H-H} 7.1 Hz, *o*-ArPd) 7.16 (m, 1H, *H*-Ar) 7.53 (td, 4H, ⁴*J*^{H-P} 2.6, ³*J*^{H-H} 7.6 Hz, *m*-Ar) 7.62 (m, 2H, *p*-Ar) 7.79 (m, 2H, *H*-Ar) 7.90 (m, 4H, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 38.30 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1313 cm⁻¹

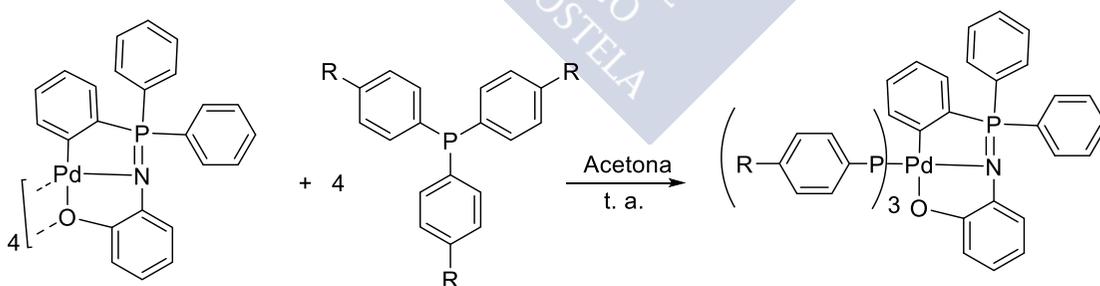
Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 87.6 %

Reactividad frente a fosfinas terminales

Los ligandos fosfina son capaces de romper el enlace Pd–O que hace de puente entre las unidades de paladacilo que forman el tetrámero. A diferencia de los casos anteriores no se formará un compuesto catiónico, ya que el compuesto formado cumple la regla de los 16 electrones.

Procedimiento Experimental



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado y de la fosfina correspondiente, al tubo se le realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm³ de acetona por la que previamente se le había burbujado una corriente de nitrógeno, y se agitó a temperatura ambiente. Después de 18 horas la disolución resultante se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró

Capítulo 4: Síntesis de Paladacillos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

sobre papel de filtro. La disolución obtenida se recristalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Tabla 49. Compuestos sintetizados y reactivos utilizados

Compuesto	R	Fosfina/mg	PdO/mg
PdOA	H	22.1	40
PdOB	Me	25.7	40
PdOC	OMe	29.7	40

Análisis de los compuestos mediante espectroscopia de RMN

El grupo fosfina produce tres grupos de señales en el RMN correspondientes a los protones *orto*, *meta* y *para* (si no está sustituida), que suelen solaparse con las señales del compuesto metalado dificultando la asignación de señales (**Figura 136**).

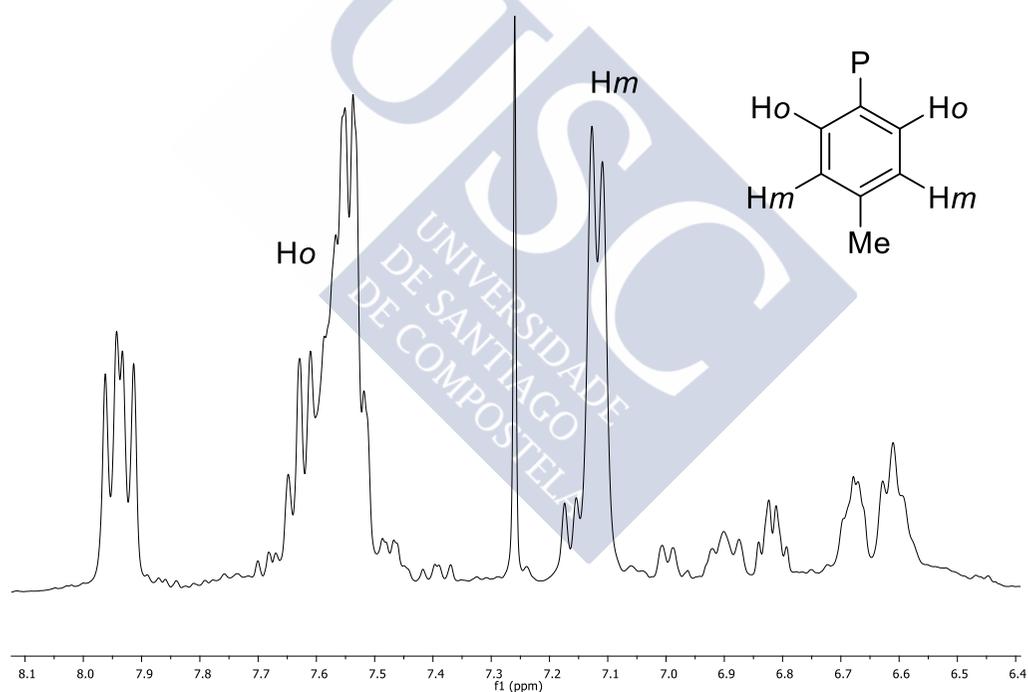


Figura 136: Espectro de RMN del compuesto PdOB; se asignan las señales de los protones del ligando triarilfosfina

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de esta serie de compuestos se observan dos singletes, correspondientes al fósforo imínico y al fósforo del ligando triarilfosfina (**Figura 137**)

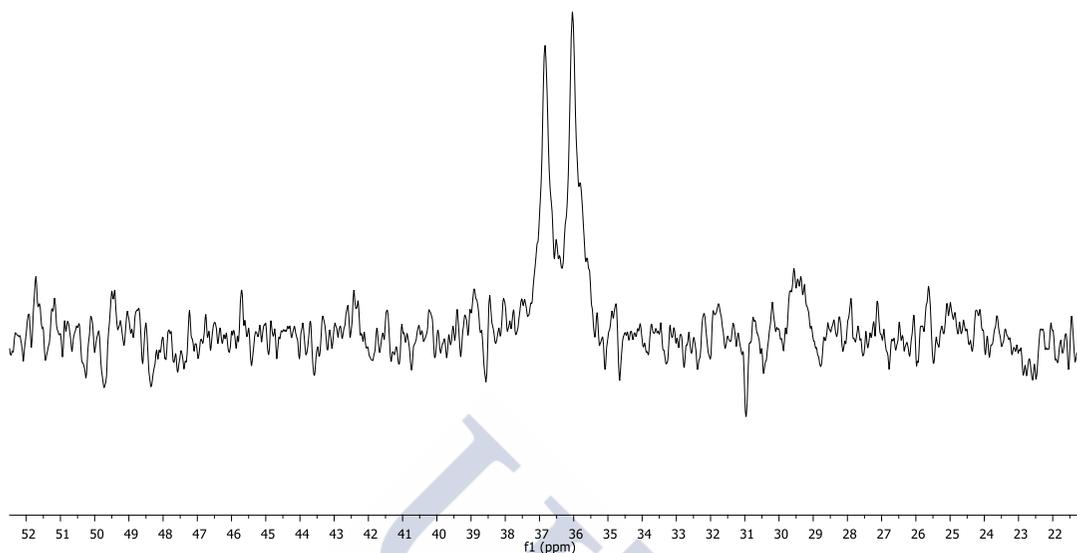
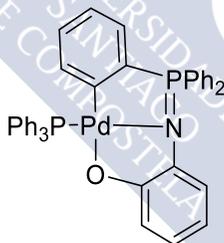


Figura 137: Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto PdOA

Datos analíticos

PdOA



Fórmula molecular: $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{NOP}_2\text{Pd}$

Análisis elemental: % Calculado: C, 68.5; H, 4.5; N, 1.9

% Experimental: C, 68.8; H, 4.6; N, 1.8

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.60 (m, 3H, *H*-Ar) 6.81 (m, 2H, *H*-Ar) 7.03 (m, 1H, *H*-Ar) 7.34 (m, 11H, *m*- PPh_3 , *p*- PPh_3 , *H*-Ar) 7.56 (m, 12H, *o*- PPh_3 , *m*-Ar, *p*-Ar) 7.95 (m, 4H, *o*-Ar)

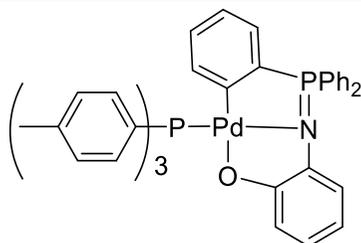
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 36.06 (s, PPh_3) 36.86 (s, P=N)

IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$: 1280 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 89.2 %

PdOB



Fórmula molecular: C₄₅H₃₉NOP₂Pd

Análisis elemental: % Calculado: C, 69.5; H, 5.1; N, 1.8

% Experimental: C, 69.7 H, 5.2; N, 1.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.34 (s, 9H, (CH₃)₃P) 6.64 (m, 4H, *H*-Ar) 6.82 (m, 1H, *H*-Ar) 6.90 (m, 1H, *H*-Ar) 7.12 (d, , ³J^{H-H} 7.2 Hz, *m*-Ar₃P) 7.55 (m, 13H, *o*-Ar₃P, *m*-Ar, *p*-Ar, *H*-Ar) 7.94 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.7, ³J^{H-H} 7.8 Hz, *o*-Ar)

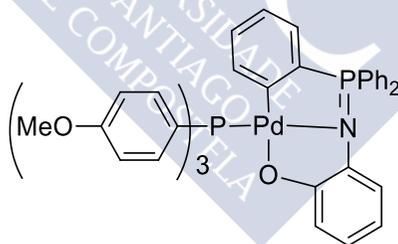
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 36.45 (s, PPh₃) 37.45 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1280 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 67.9 %

PdOC



Fórmula molecular: C₄₅H₃₉NO₄P₂Pd

Análisis elemental: % Calculado: C, 65.4; H, 4.8; N, 1.7

% Experimental: C, 65.6; H, 4.8; N, 1.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.80 (s, 9H, (CH₃O)₃P) 6.67n (m, 4H, *H*-Ar) 6.85 (m, 8H, *m*-Ar₃P, *H*-Ar) 7.26 (m, 1H, *H*-Ar) 7.58 (m, 13H, *m*-Ar, *p*-Ar, *o*-Ar₃P, *H*-Ar) 7.94 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.7, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 31.30 (s, PPh₃) 34.49 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1283 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 82.6 %

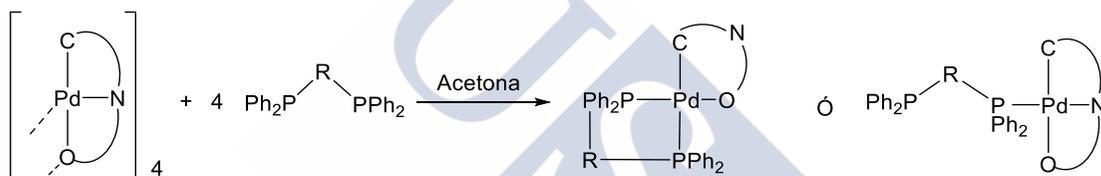
Reactividad frente a difosfinas

Se estudió la reactividad del paladacilo sintetizado frente a diferentes difosfinas y utilizando distintas proporciones de reactivos. El objetivo era estudiar el modo de coordinación del ligando fosfina y si la proporción de reactivos influía en el compuesto final obtenido. Así, se hizo reaccionar al compuesto de paladio obtenido con diferentes con distintos tamaños de cadena carbonada espaciadora.

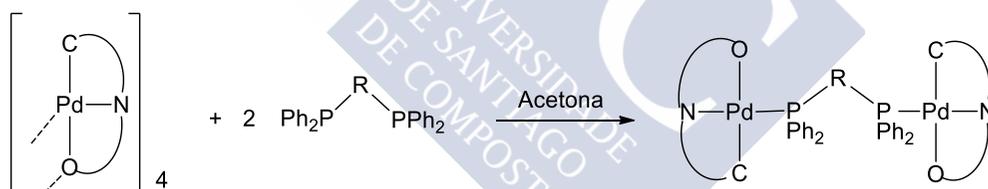
Procedimiento experimental

Se hizo reaccionar el compuesto ciclometalado con estos ligandos difosfina cuya longitud de la cadena carbonada es de sólo un átomo. Se hicieron dos reacciones para cada ligando:

- Utilizando un equivalente de fosfina, con el objetivo de observar la formación de compuesto con fosfina actuando como terminal o quelato.



- Utilizando medio equivalente de fosfina con el fin de obtener un compuesto dinuclear.



En ambas situaciones se utilizó el mismo procedimiento:

En un tubo de reacción se introdujeron el compuesto ciclometalado y la fosfina correspondiente, al tubo se le realizó 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm³ de acetona previamente desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. Después de 18 horas si aparecía un precipitado en la disolución resultante se separaba por centrifugación, la disolución se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro. La disolución obtenida se recristalizó en hexano obteniéndose un sólido.

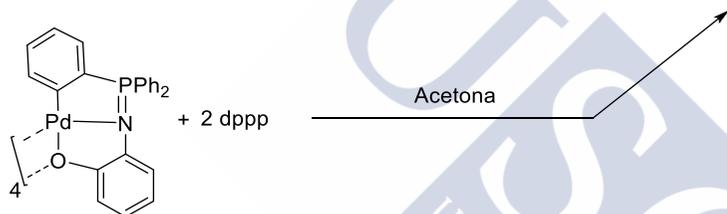
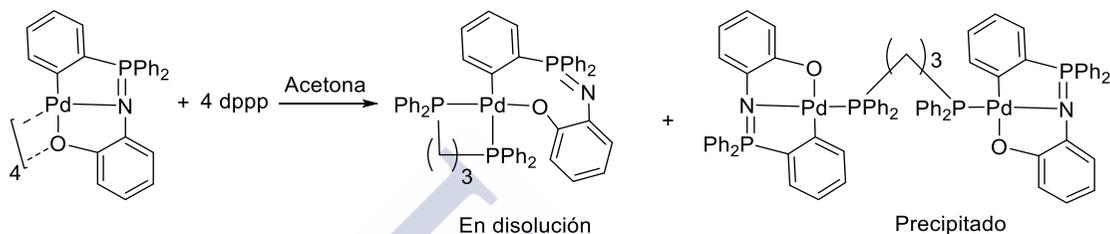
Reactividad frente a dppm y vdpp

En todos los casos se obtuvo una mezcla irresoluble y no se logró determinar la formación de un compuesto ciclometalado enlazado a un ligando difosfina.

Reactividad frente a dppp, dppb y dppf

- Fosfina dppp

La reacción de medio equivalente de ligando dppp con el paladacillo produjo dos compuestos: el compuesto dinuclear (PdOD), que aparece como un precipitado en la disolución y el compuesto con difosfina quelato (PdOE), que estaba en disolución. El compuesto dinuclear también se obtuvo de forma exclusiva utilizando un equivalente de fosfina y uno de paladacillo.



- Fosfina dppb

Tanto si se utilizaba medio equivalente de fosfina o un equivalente, el compuesto dinuclear (PdOF) precipitaba en el seno de la disolución. No se obtuvo en ningún caso el compuesto con la fosfina actuando como un ligando terminal o quelato.

- Fosfina dppf

Sólo se obtuvo el correspondiente compuesto dinuclear cuando se hizo reaccionar un equivalente de paladio con medio equivalente de fosfina.

Tabla 50. Compuestos sintetizados y reactivos utilizados

Compuesto	Difosfina	Fosfina/mg	PdO/mg	Coordinación
PdOD	dppp	34.8	40	Quelato
PdOE	dppp	17.4	40	Puente
PdOF	dppb	18.0	40	Puente
PdOG	dppf	23.4	40	Puente

Caracterización de los compuestos con difosfinas mediante espectroscopia de RMN

La espectroscopia de RMN de ^1H permite determinar el modo de coordinación de la difosfina debido a que los espectros de los compuestos son muy distintos en función de si la fosfina actúa como un ligando quelato, puente o terminal.

Los compuestos en los que la fosfina (dppp o dppb) actúa como un ligando puente son simétricos y las dos unidades de paladacilo por las que están formados son químicamente equivalentes (**Figura 138**).

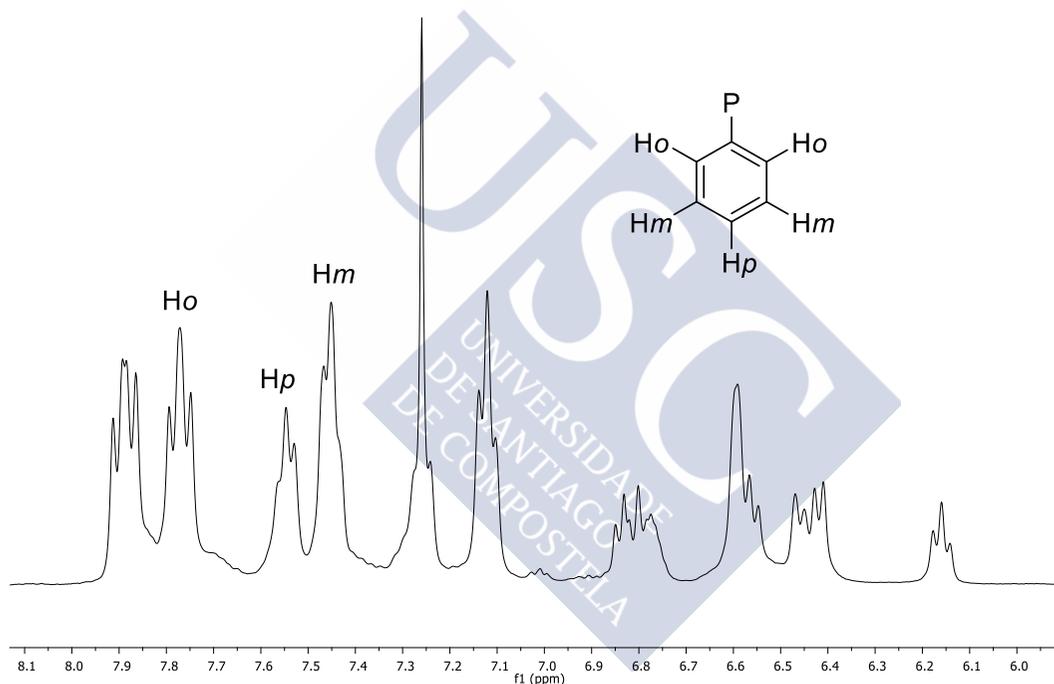


Figura 138. Asignación de las señales de los protones de los grupos arilo de la difosfina dppp en el compuesto PdOE

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ aparecen dos señales: la del núcleo de ^{31}P imínico y la del núcleo ^{31}P de la difosfina, que son químicamente equivalentes. Estas señales aparecen como singletes (**Figura 139**).

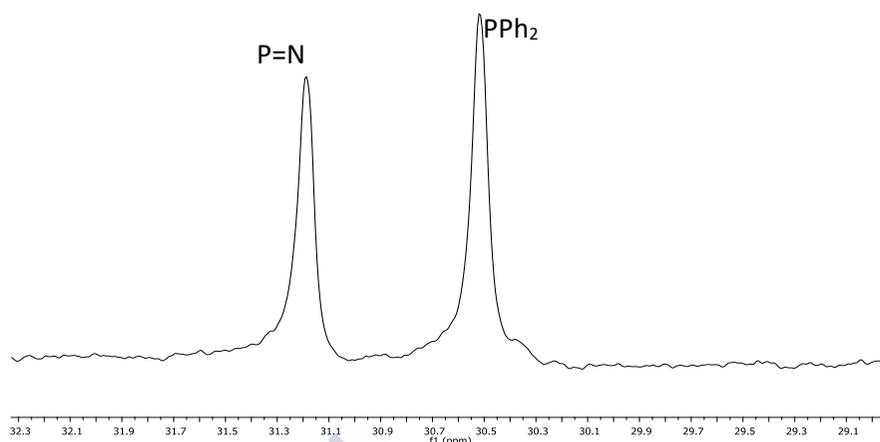


Figura 139. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto PdXE

El espectro de RMN de ^1H del compuesto con fosfina dppp actuando como un ligando quelato es particularmente difícil de interpretar, ya que en este compuesto no hay anillos aromáticos químicamente equivalentes, lo que produce que la zona aromática del espectro presente un gran número de señales que se solapan entre sí. Sin embargo, el espectro de RMN de ^{31}P es fácil de interpretar: en este aparecen tres señales, las correspondientes a al núcleo de ^{31}P imínico y las dos producidas por los ^{31}P de la difosfina, siendo el núcleo de ^{31}P en posición *trans* al carbono el que más se apantalla (**Figura 140**). También se observa que se producen acoplamientos entre el núcleo del fósforo *trans* al carbono con los otros dos núcleos; esta situación sería imposible si la fosfina actuase como un ligando terminal (implicaría acoplamientos a 7 enlaces) o como un ligando bidentado puente (los núcleos serían químicamente equivalentes).

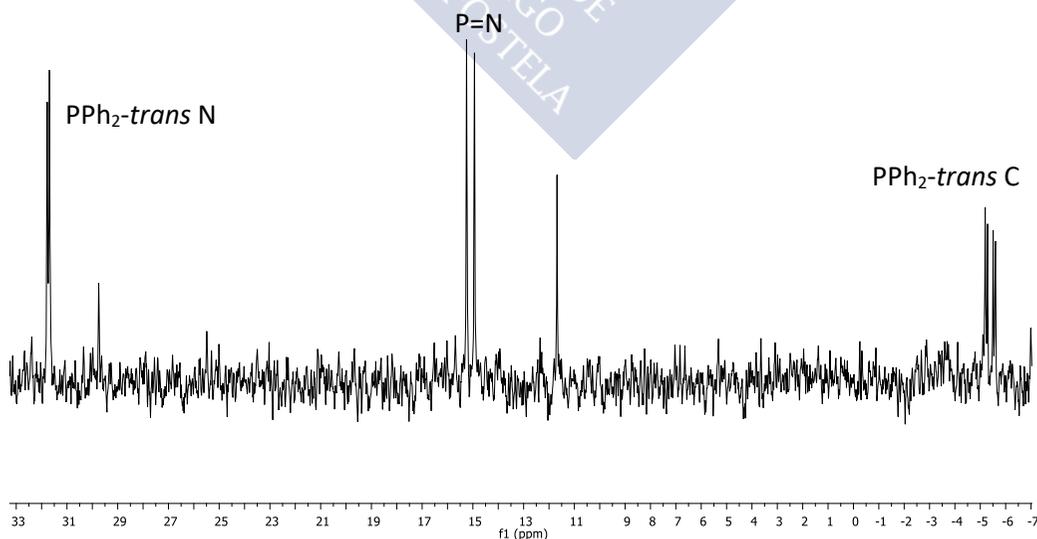
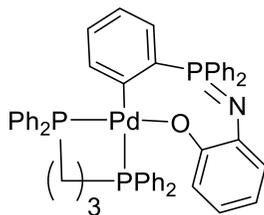


Figura 140. RMN de ^{31}P del compuesto PdOD

Datos analíticos

PdOD



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄NOP₃Pd

Análisis elemental: % Calculado: C, 69.1; H, 5.0; N, 1.6

% Experimental: C, 69.3; H, 5.2; N, 1.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.28 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H-Ar) 6.43 (m, 1H, H-Ar) 6.9-7.9 (34H, H-Ar, PPh₂) 8.19 (m, 2H, o-Ar) 8.41 (m, 1H, H-Ar)

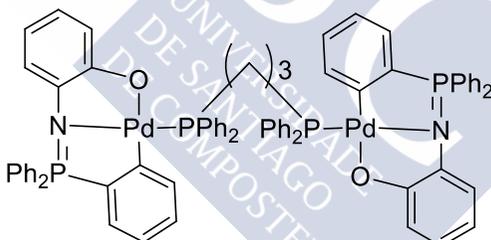
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -5.40 (dd, ²J^{P-P} 50.5, ³J^{H-H} 14.7 Hz, PPh₂ trans C) 15.02 (d, ²J^{P-P} 50.5 Hz, PPh₂ trans N) 31.73 (d, ³J^{P-P} 14.7 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1280 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 34.6 %

PdOE



Fórmula molecular: C₇₅H₆₂N₂O₂P₄Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 66.2; H, 4.6; N, 2.1

% Experimental: C, 66.3; H, 4.7; N, 2.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.04 (m, 2H, CH₂dppp) 2.81 (m, 4H, CH₂dppp) 6.16 (m, 2H, H-Ar) 6.44 (m, 4H, H-Ar) 6.58 (m, 6H, H-Ar) 6.81 (m, 4H, H-Ar) 7.12 (m, 8H, m-Ar) 7.50 (m, 16H, p-Ar, p-PPh₂, m-PPh₂) 7.77 (m, 8H, o-PPh₂) 7.89 (m, 8H, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 30.52 (s, PPh₂) 31.19 (s, P=N)

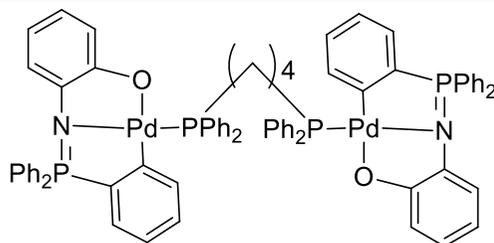
IR: ν(P=N): 1276 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 47.1 %

Capítulo 4: Síntesis de Paladaciclos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados $[C,N,S]$ y $[C,N,O]$

PdOF



Fórmula molecular: $C_{76}H_{64}N_2O_2P_4Pd_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 66.4; H, 4.7; N, 2.0

% Experimental: C, 66.5; H, 4.8; N, 2.1; S

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 6.12 (m, 2H, H-Ar) 6.50 (m, 4H, H-Ar) 6.61 (m, 6H, H-Ar) 6.7 (m, 4H, H-Ar) 7.50 (m, 24H, *m*-Ar, *p*-Ar, *m*-PPh₂, *p*-PPh₂) 7.89 (m, 16H, *o*-Ar, *o*-PPh₂)

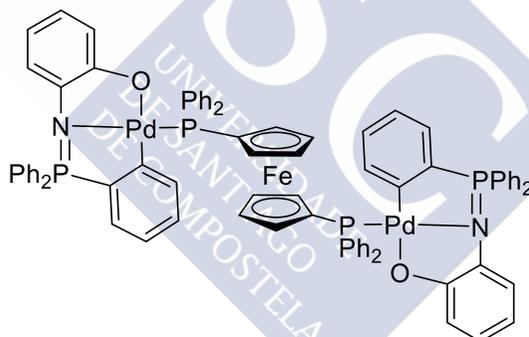
RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 30.94 (s, PPh₂) 32.43 (s, P=N)

IR: $\nu(P=N)$: 1279 cm^{-1}

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 24.5 %

PdOG



Fórmula molecular: $C_{82}H_{64}FeN_2O_2P_4Pd_2$

Análisis elemental: % Calculado: C, 65.6; H, 4.3; N, 1.9

% Experimental: C, 65.6; H, 4.4; N, 1.9

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.13 (m, 4H, *H*-Cp) 4.81 (m, 4H, *H*-Cp) 6.18 (m, 2H, *H*-Ar) 6.57 (m, 8H, *H*-Ar) 6.81 (m, 4H, *H*-Ar) 7.23 (m, 2H, *H*-Ar) 7.48 (m, 32H, PPh₂, *m*-Ar, *p*-Ar) 7.88 (m, 8H, *o*-Ar)

RMN de ^{31}P (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 26.59 (s, PPh₂) 31.87 (s, P=N)

IR: $\nu(P=N)$: 1280 cm^{-1}

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 72.7 %

Datos cristalográficos

Óxido de trifenilfosfina ciclometalado

Intentando cristalizar el compuesto PdX mediante la lenta evaporación de una disolución de este en cloroformo se obtuvieron cristales que resultaron ser de óxido de trifenilfosfina ciclometalado (**Figura RX 23**). Cristalizaron don moléculas en la celdilla unidad, como se muestra en la siguiente figura, en las que se omitieron los átomos de hidrógeno para una mejor visualización.

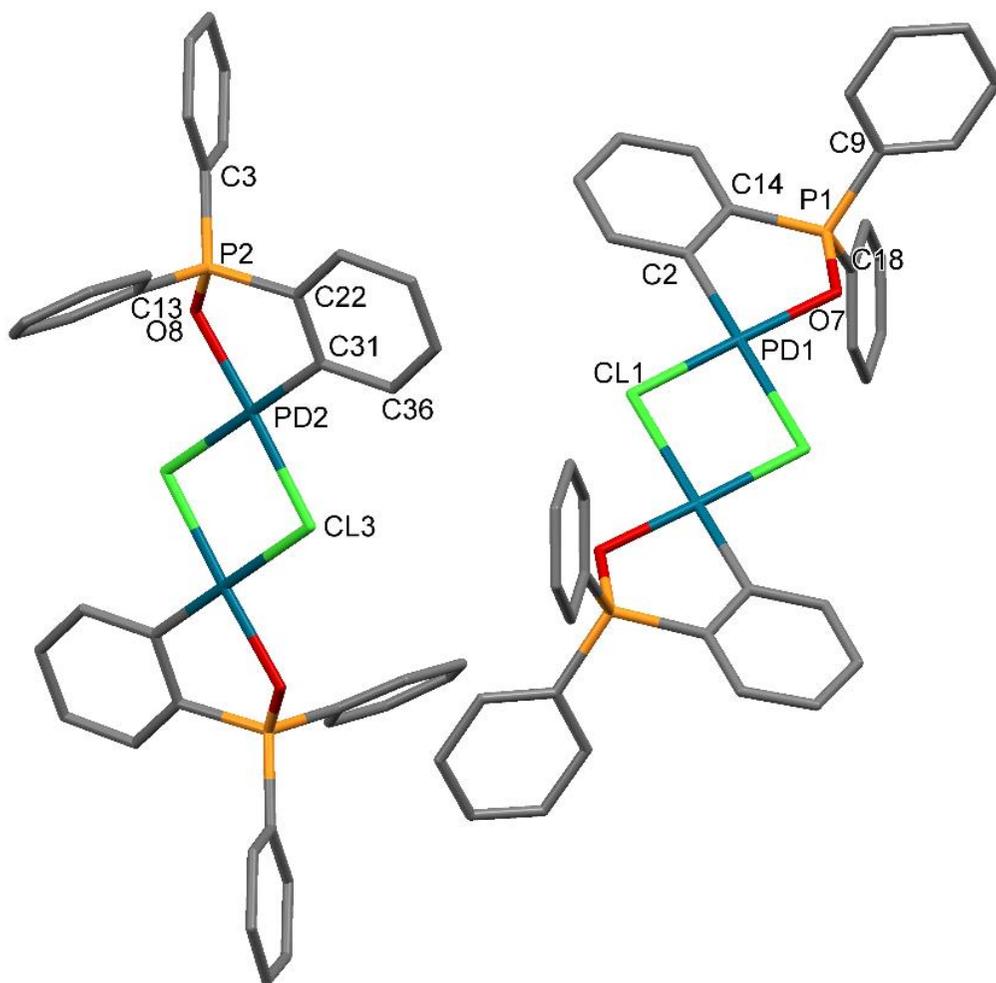


Figura RX 23. Estructura de las moléculas del ciclometalado

En la **Figura RX 24** se muestra sólo una de las moléculas y los ángulos de enlace del centro metálico. Los elipsoides representan una probabilidad del 50 %.

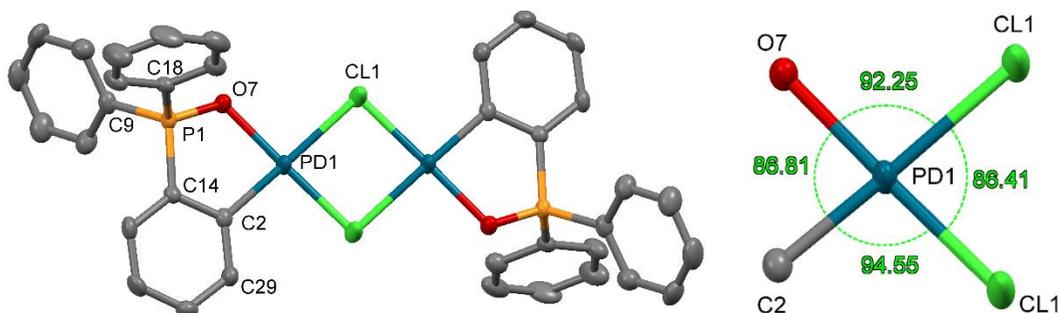


Figura RX 24. Estructura de una molécula y ángulos de enlace del centro metálico

Tabla 51. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de Enlace/Å
Pd–C	1.961
Pd–O	2.072
Pd–Cl <i>trans</i> O	2.305
Pd–Cl <i>trans</i> C	2.459

En la estructura se observa que la molécula es un dímero formada por dos unidades de óxido de trifenilfosfina ciclometalado, donde el oxígeno actúa como heteroátomo coordinante, unidas por ligandos cloro puente. El paladio tiene una configuración plano cuadrada, siendo la suma de sus ángulos de 360.01° . Si se observan las distancias de enlace se observa que la longitud del enlace Pd–Cl varía en función de si el ligando Cl está enfrente a un carbono o al oxígeno en posición *trans*, siendo más corto cuando es el oxígeno el átomo que se encuentra en posición *trans*.

Se han analizado las interacciones intermoleculares de la estructura cristalina, encontrándose interacciones π - π *stacking* entre los fenilos del grupo fosfina (**Figura RX 25**). La distancia entre los centroides es de 3.870 Å y están desplazados entre sí 1.676 Å; los planos en los que están contenidos forman un ángulo de 3.997° .

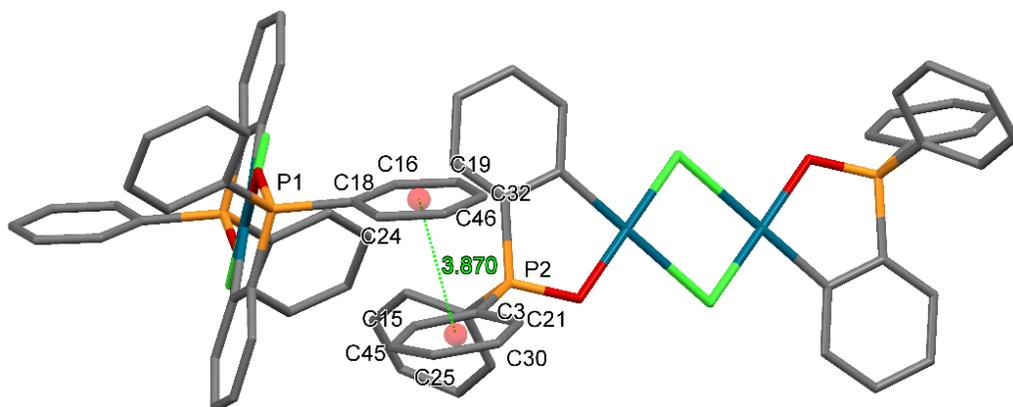


Figura RX 25. Interacciones intermoleculares de tipo π - π stacking

En la **Figura RX 26** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad.

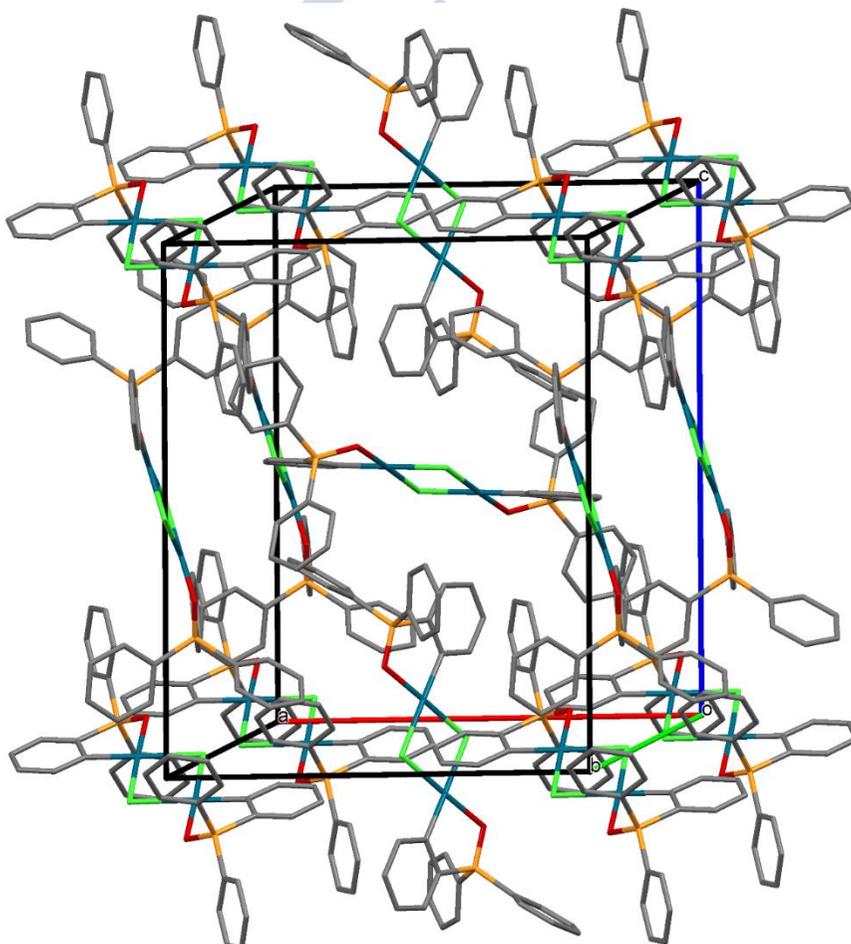


Figura RX 26. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 52. Datos Cristalográficos del óxido de trifenilfosfina ciclometalado

Fórmula empírica	$C_{36}H_{28}Cl_2NO_2P_2Pd_2$
Masa molecular	838.22
Temperatura	100.0(2) K
Longitud de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16.503(5)$ Å $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 10.164(5)$ Å $\beta = 95.459(5)^\circ$ $c = 19.571(5)$ Å $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	$3268(2)$ Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.704 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.394 mm ⁻¹
F(000)	1664
Tamaño del cristal	0.24 x 0.12 x 0.08 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.54 - 26.37°
Intervalo de h, k, l	$-20 \leq h \leq 15, -12 \leq k \leq 12, -24 \leq l \leq 24$
Reflexiones medidas/independientes	27307 / 6677 [$R_{int} = 0.0716$]
Datos/restricciones/parámetros	6677 / 0 / 397
Bondad de ajuste según F^2	0.995
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0436, wR_2 = 0.0851$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0749, wR_2 = 0.0956$

PdOF

Se obtuvieron cristales aptos para su análisis estructural por Difracción de Rayos X mediante la lenta evaporación de una disolución del compuesto en cloroformo. En la **Figura RX 27** se muestra la estructura de la molécula, omitiéndose los átomos de hidrógeno. Cristalizó en el sistema triclinico con grupo espacial es $P\bar{1}$.

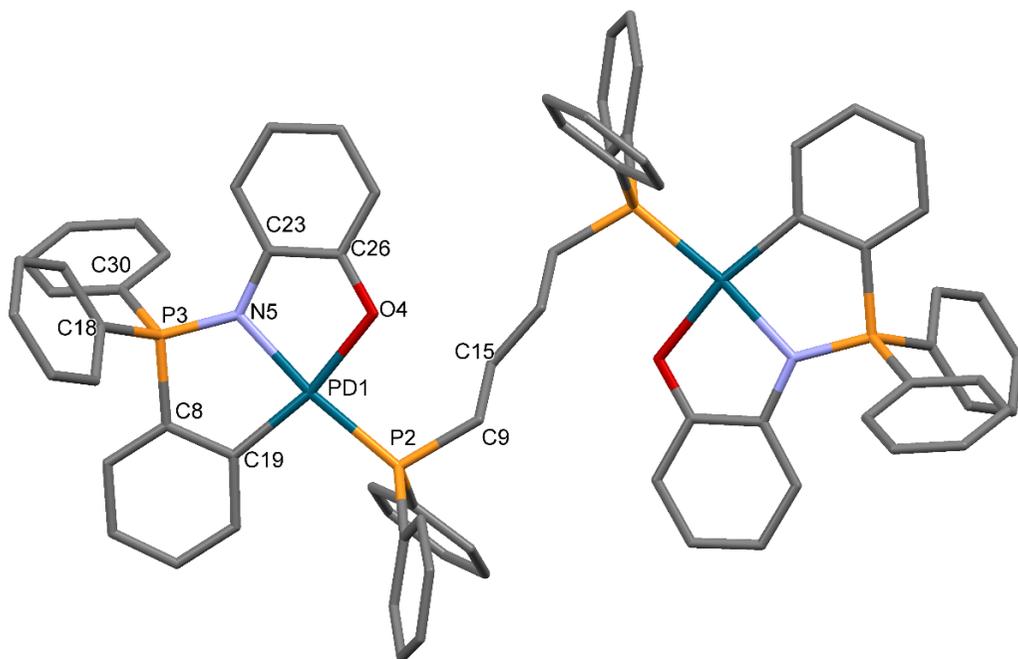


Figura RX 27. Estructura cristalina del compuesto PdOF

En la **Figura RX 28** se muestra mitad de la molécula y se indican los ángulos de enlace del átomo de paladio. Los elipsoides representan una probabilidad del 50 %.

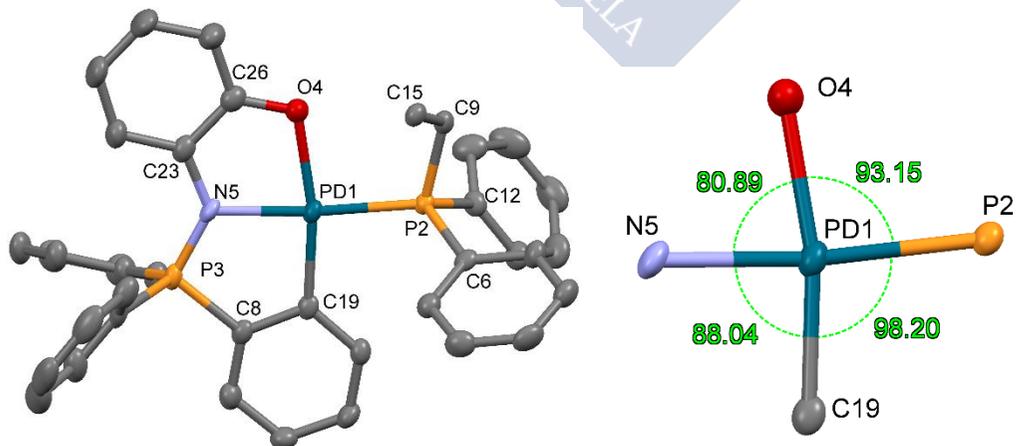


Figura RX 28. Se muestra sólo una subunidad de paladacilo y los ángulos de enlace del átomo de Pd

Tabla 53. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de Enlace/Å
Pd–C	1.995
Pd–N	2.044
Pd–O	2.090
Pd–P	2.243

La estructura muestra que se obtuvo el compuesto deseado, en el que dos unidades de paladacillo están unidos por un ligando dppb que actúa como *punte*. El átomo de paladio presenta una configuración plano cuadrada, siendo la suma de sus ángulos de enlace 360.28° . La longitud de los enlaces C–Pd y N–Pd son similares a las medidas en otras moléculas sintetizadas en este trabajo.

Se han detectado interacciones intermoleculares del tipo π - π *stacking* entre uno de los anillos fenílicos unidos al átomo de fósforo (**Figura RX 29**). La distancia entre los centroides de los anillos es de 3.797 Å y están desplazados 1.659 Å siendo los planos que los contienen paralelos.

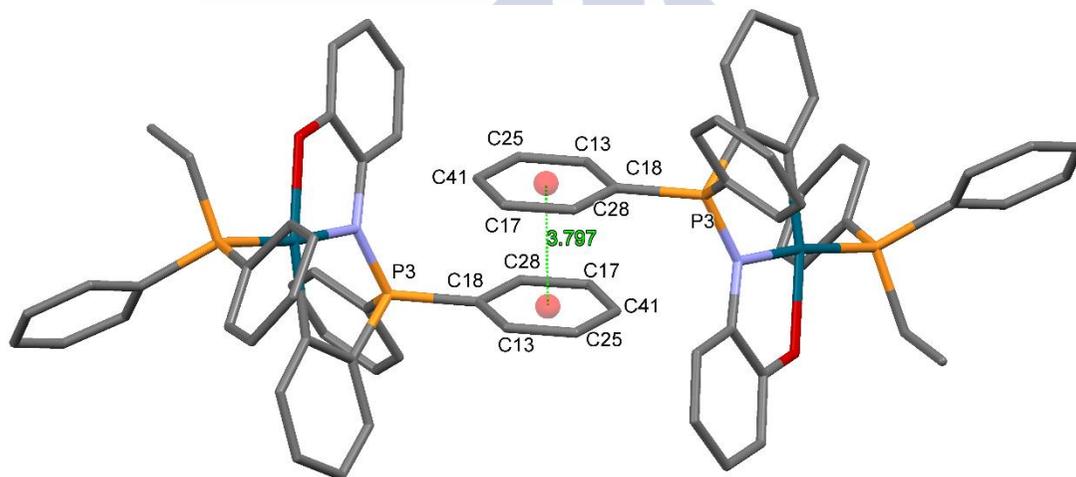


Figura RX 29. Interacciones intermoleculares π - π *stacking*

En la **Figura RX 30** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad.

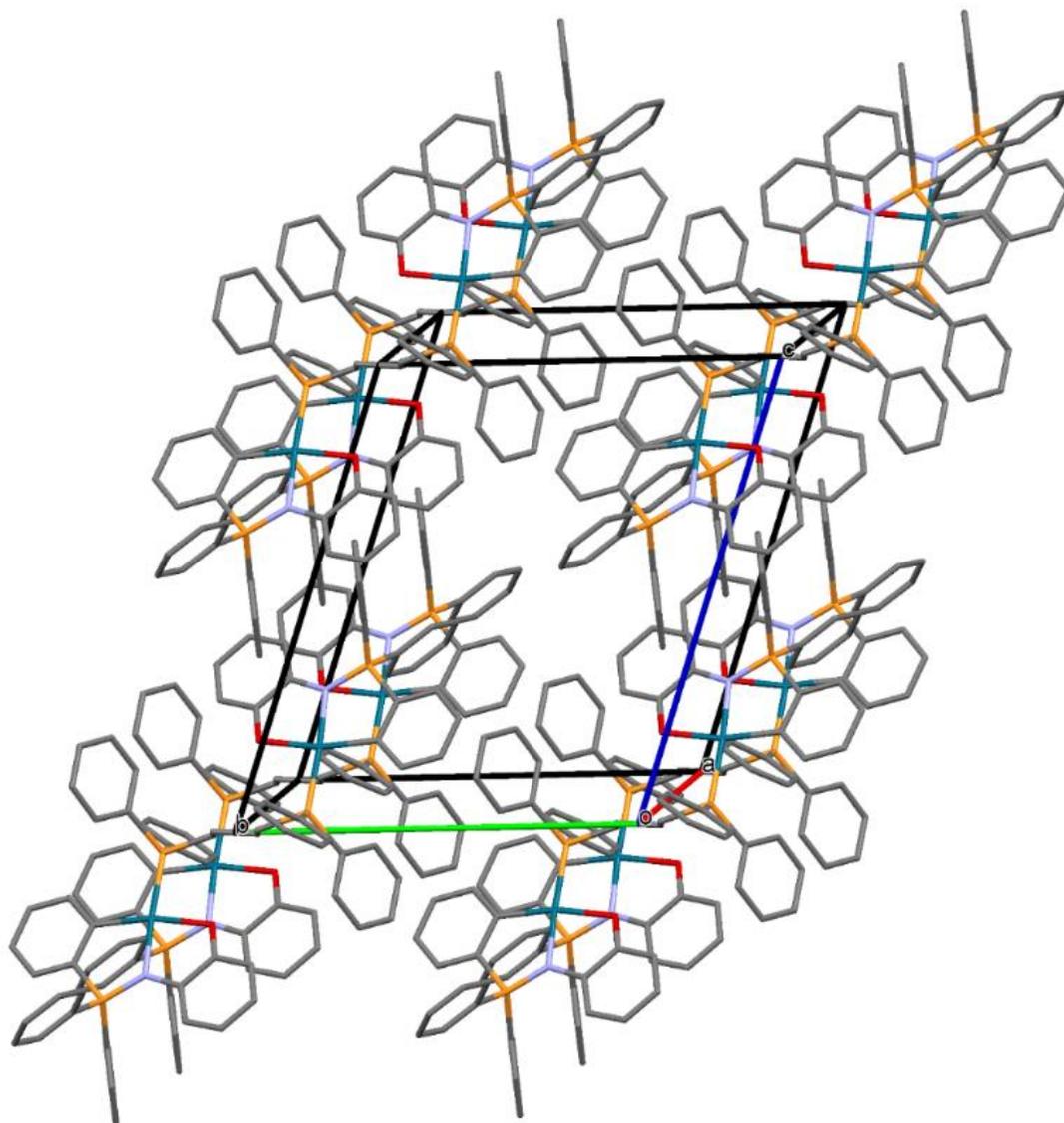


Figura RX 30 Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 4: Síntesis de Paladacilos Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S] y [C,N,O]

Tabla 54. Datos Cristalográficos del compuesto PdOF

Fórmula empírica	$C_{38}H_{32}NOP_2Pd$
Masa molecular	686.99
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 9.272(5)$ Å $\alpha = 107.268(5)^\circ$ $b = 12.869(5)$ Å $\beta = 100.019(5)^\circ$ $c = 17.097(13)$ Å $\gamma = 101.132(5)^\circ$
Volumen	$1852.3(13)$ Å ³
Z	2
Densidad calculada	1.232 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.614 mm ⁻¹
F(000)	702
Tamaño del cristal	0.03 x 0.12 x 0.52 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.29 - 26.02°
Intervalo de h, k, l	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Reflexiones medidas/independientes	42902 / 7301 [$R_{int} = 0.0563$]
Datos/restricciones/parámetros	7301 / 0 / 388
Bondad de ajuste según F^2	1.075
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0361, wR_2 = 0.0988$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0465, wR_2 = 0.1022$



SÍNTESIS DE COMPUESTOS
CICLOMETALADOS DE PLATINO
DERIVADOS DE LIGANDOS
IMINOFOSFORANO
TRIDENTADOS [C,N,S]



ANTECEDENTES

El platino posee una reactividad similar al paladio en química de coordinación y, de hecho, aunque no son tan numerosos como los de paladio, existen muchos ejemplos de ciclometalados de platino (**Figura 141**). Pese a que los más comunes son aquellos en los que en la metalación se produce en un carbono sp^2 perteneciente a un arilo, existen ejemplos en los que el carbono que se metala es el de un ciclopentadienilo²⁸⁸, un carbono²⁸⁹ sp^3 , un carbeno²⁹⁰ o un iluro de fósforo²⁹¹.

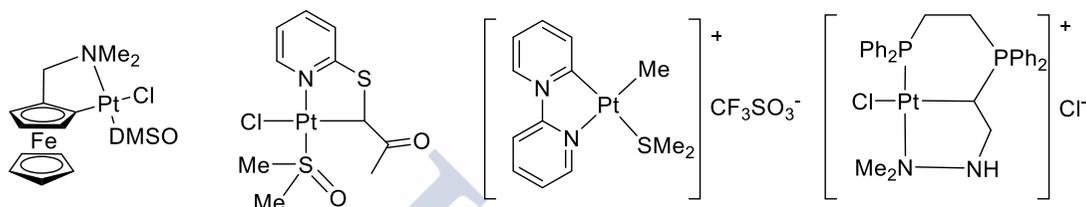


Figura 141. Compuestos ciclometalados de platino con carbonos metalados de distinta naturaleza

En cuanto a la naturaleza del átomo donador, se debe tener en cuenta que el platino es un ácido de Pearson *blando*, por lo que formará compuestos de coordinación más estables con bases de Pearson *blandas* (azufre, fósforo, selenio) que con bases *duras* (oxígeno, nitrógeno). Eso no significa que no existan ejemplos de compuestos ciclometalados de platino estables en los que el heteroátomo sea una base *dura* como el oxígeno²⁹²; estos compuestos pueden dar lugar a reacciones de intercambio de ligandos²⁹³ (**Figura 142**).

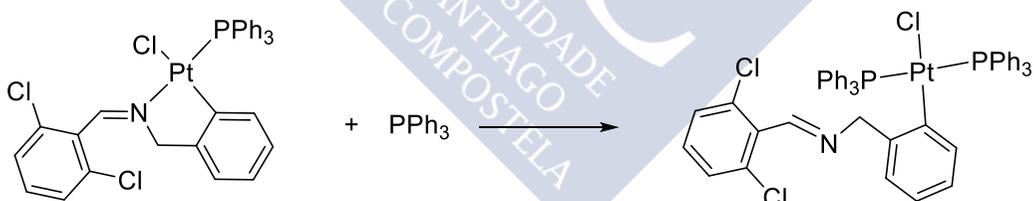


Figura 142. Intercambio de ligandos

²⁸⁸ P. Ramani R. Ranatunge-Bandarage, Brian H. Robinson, Jim Simpson; *Organometallics*, **1994**, *13*, 500

²⁸⁹ A. D. Ryabov, I. M. Panyashkina, V. A. Polyakov, A. Fischer; *Organometallics*, **2002**, *21*, 1633

²⁹⁰ J. Moussa, G. R. Freeman, J. A. Gareth Williams, L.-M. Chamoreau, P. Herson, H. Amouri; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 761

²⁹¹ X. L. R. Fontaine, A. M. Herring, D. P. Markham, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett; *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 699

²⁹² M. A. Bennett, S. K. Bhargava, M. Ke, A. C. Willis; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3537

²⁹³ A. Capapé, M. Crespo, J. Granell, M. Font-Bardía, X. Solans; *Dalton Trans.*, **2007**, 2030

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Los compuestos ciclometalados de platino con dos heteroátomos donadores son muy comunes debido a que muchos de ellos presentan propiedades luminiscentes. Así, se han sintetizado compuestos con ligandos tridentados con dos átomos de nitrógeno²⁹⁴⁻²⁹⁵, de fósforo²⁹⁶ o con ligandos tipo [C,N,S]²⁹⁷ entre los que se incluyen las tiosemicarbazonas²⁹⁸ (Figura 143).

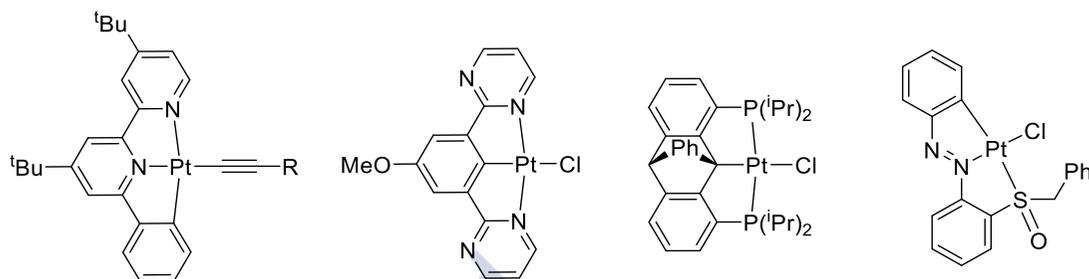


Figura 143. Compuestos ciclometalados de platino con ligandos tridentados

En los compuestos con ligandos tridentados se ha observado el carácter hemilábil de los heteroátomos que se clasifican como bases de Pearson *duras*, como el nitrógeno. En el siguiente ejemplo (Figura 144) se observa cómo se produce la ruptura de un enlace Pt–N en una reacción de intercambio de ligandos conservándose el enlace Pt–P²⁹⁹.

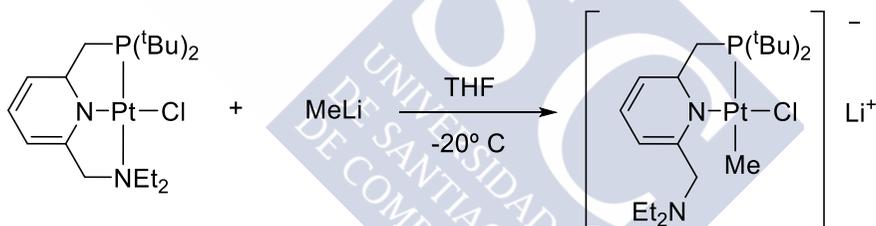


Figura 144. Ruptura del enlace N-Pt conservándose el enlace P-Pt

A pesar de que el platino exhibe una reactividad similar al paladio frente a muchos ligandos, existen diferencias entre ambos metales. Hay casos puntuales de ligandos en los que el átomo metálico se coordina de forma muy distinta dependiendo de si es paladio o platino³⁰⁰ (Figura 145).

²⁹⁴ J. Boixel, V. Guerchais, H. Le Bozec, A. Chantzis, D. Jacquemin, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Marinottoe, D. Roberto; *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 7805

²⁹⁵ X. Li, J. Hu, Y. Wu, R. Li, D. Xiao, W. Zeng, D. Zhang, Y. Xiang, W. Jin, *Dyes Pigm.*, **2017**, 141, 188

²⁹⁶ C. Azerraf, D. Gelman; *Organometallics*, **2009**, 28, 6578

²⁹⁷ S. Chattopadhyay, C. Sinha, P. Basu, A. Chakravorty; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 414, 421

²⁹⁸ P. Chellan, K. M. Land, A. Shokar, A. Au, S. Hwan An, C. M. Clavel, P. J. Dyson, C. de Kock, P. J. Smith, K. Chibale, G. S. Smith; *Organometallics*, **2012**, 31, 5791

²⁹⁹ D. Vuzman, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, D. Milstein; *Organometallics*, **2008**, 27, 2627

³⁰⁰ D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, M. C. Ramírez de Arellano; *Organometallics*, **1999**, 18, 3337

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

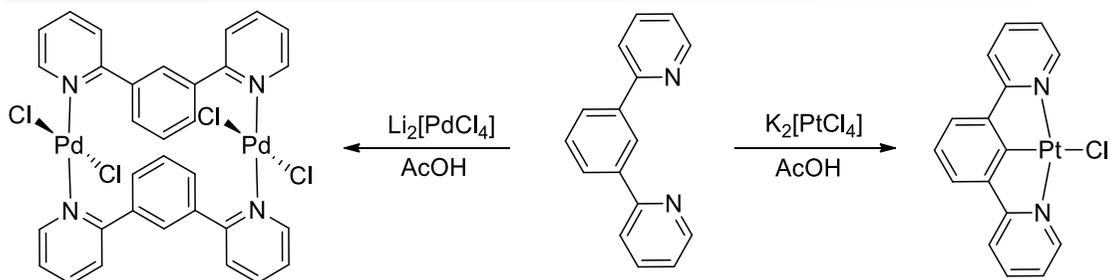


Figura 145. Diferencias de reactividad de las sales metálicas de Pd y Pt

Una de las diferencias fundamentales que presenta el platino al paladio es la estabilidad de su estado de oxidación IV. Aunque existen compuestos ciclometalados de Pd (IV) son casos puntuales³⁰¹. Sin embargo, los compuestos de ciclometalados de platino pueden ser oxidados para dar estructuras de Pt (IV) estables^{302 303} (Figura 146).

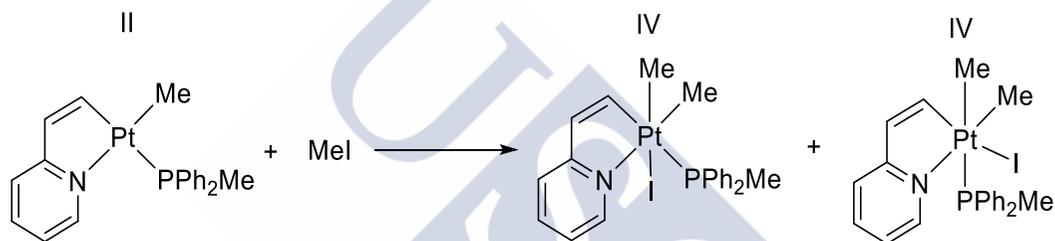


Figura 146. Oxidación de compuestos de Pt (II) a Pt (IV)

³⁰¹ A. R. Dick, J. W. Kampf, M. S. Sanford; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12790

³⁰² M. Niazi, H. R. Shahsavari; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *803*, 82

³⁰³ J. Forniés, A. Martín, R. Navarro, V. Sicilia, P. Villarroya; *Organometallics*, **1996**, *15*, 1826

SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO

Existen muy pocos ejemplos de iminofosforanos ciclometalados con platino además de los previamente citados en la introducción de este trabajo. La síntesis de estos compuestos se realiza de forma similar a la de sus análogos de paladio y el mecanismo de ciclometalación es el mismo.

La metalación se puede realizar con varios agentes metalantes, los más comunes son el $K_2[PtCl_4]$ y complejos de platino como el $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$ o $[Pt(CNPh)_2Cl_2]$. En este trabajo se intentaron realizar las reacciones de ciclometalación con $K_2[PtCl_4]$, pero sólo se observó la reducción de la sal metálica. Como consecuencia, se decidió optar por el $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$ para metalar los ligandos debido a que es un compuesto muy fácil de obtener con buen rendimiento a partir de $K_2[PtCl_4]$ ³⁰⁴.

La reacción de ciclometalación se realizó en metanol a reflujo y utilizando acetato de sodio como base para facilitar la metalación. Al igual que en los análogos de paladio, se ha comprobado que llevar a cabo la reacción en condiciones más suaves puede causar que se forme un compuesto coordinado sin que se llegue a formar el enlace metal-carbono³⁰⁵ (Figura 147).

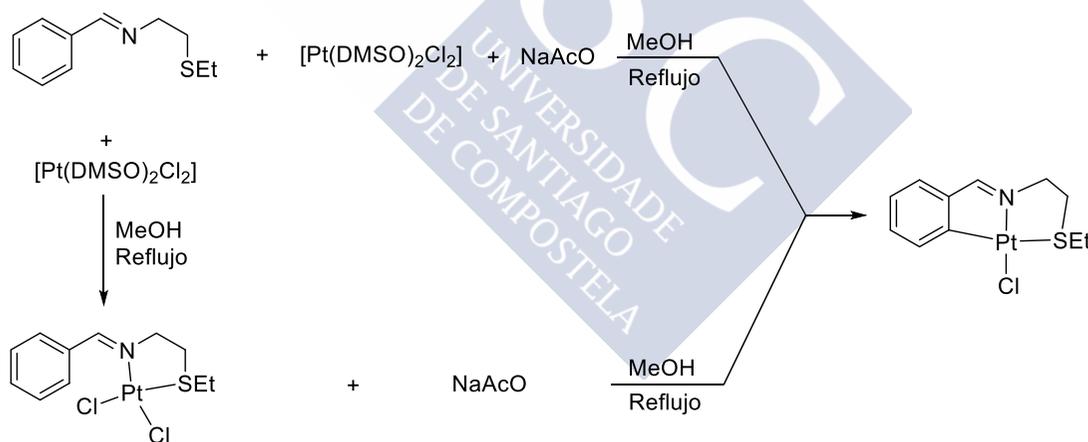


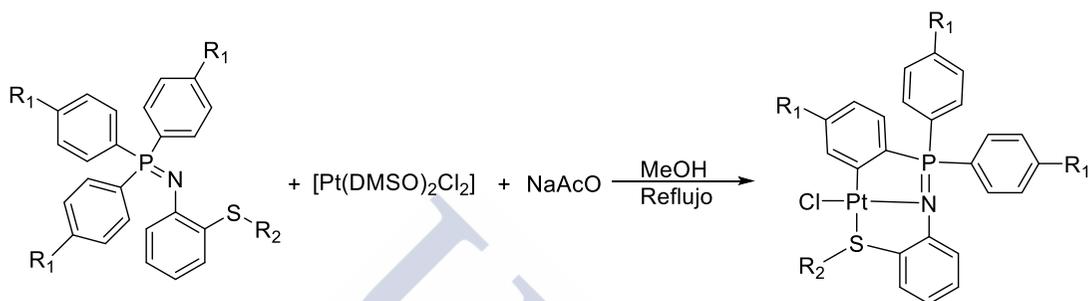
Figura 147. Influencia de la base en una reacción de ciclometalación

³⁰⁴ J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland; *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1280

³⁰⁵ X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, X. Solans, M. Font-Bardía; *Organometallics*, **2000**, *19*, 1384

Procedimiento experimental

Cuando se intentó ciclometalar con platino los ligandos utilizando K_2PtCl_4 , se observó que sólo se producía la reducción de la sal metálica, por eso se utilizó otra sal en la que el platino está coordinado a ligandos *DMSO*, que son muy lábiles. Las reacciones se llevaron a cabo de forma similar a las de ciclopaladación, obteniéndose rendimientos parecidos. El $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$ se sintetizó a partir de $K_2[PtCl_4]$ siguiendo métodos bibliográficos.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares de $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$, acetato sódico y del ligando correspondiente. Al tubo se le hicieron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y se le añadieron 15 cm^3 de metanol previamente desoxigenado. La reacción se calentó a reflujo durante 18 horas. La disolución obtenida se evaporó a vacío, incluso aunque precipitara parte del ciclometalado, después se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre gel de sílice con el fin de eliminar $NaCl$, restos de $Pt(0)$ y de compuesto coordinado. La disolución obtenida se recrystalizó con hexano obteniéndose el compuesto final.

Tabla 55. Compuestos ciclometalados de platino sintetizados y reactivos utilizados

Compuesto	R_1	R_2	$[Pt(DMSO)_2Cl_2]/mg$	Ligando/mg	$NaAcO/mg$
Pt1	H	Me	75	71.0	14.6
Pt2	CH_3	Me	75	77.3	14.6
Pt3	OMe	Me	75	87.0	14.6
Pt4	H	Ph	75	82.0	14.6
Pt5	CH_3	Ph	75	89.4	14.6
Pt6	OMe	Ph	75	98.0	14.6

Caracterización de los compuestos ciclometalados de platino mediante espectroscopia de RMN

El análisis de los espectros obtenidos mediante espectroscopia de RMN de ^1H proporciona valiosa información estructural y comparando los espectros del ligando antes y después de la reacción con la sal metálica se puede confirmar la metalación. Una vez que está formado el compuesto ciclometalado, uno de los arilos enlazados al fósforo deja de ser equivalente a los demás y sus señales aparecen en diferentes zonas del espectro.

Esta situación es muy similar a lo que pasaba en los compuestos de paladio, de hecho, si se comparan los espectros de compuestos ciclometalados de paladio y platino derivados del mismo ligando, se observará que son muy similares (**Figura 148**).

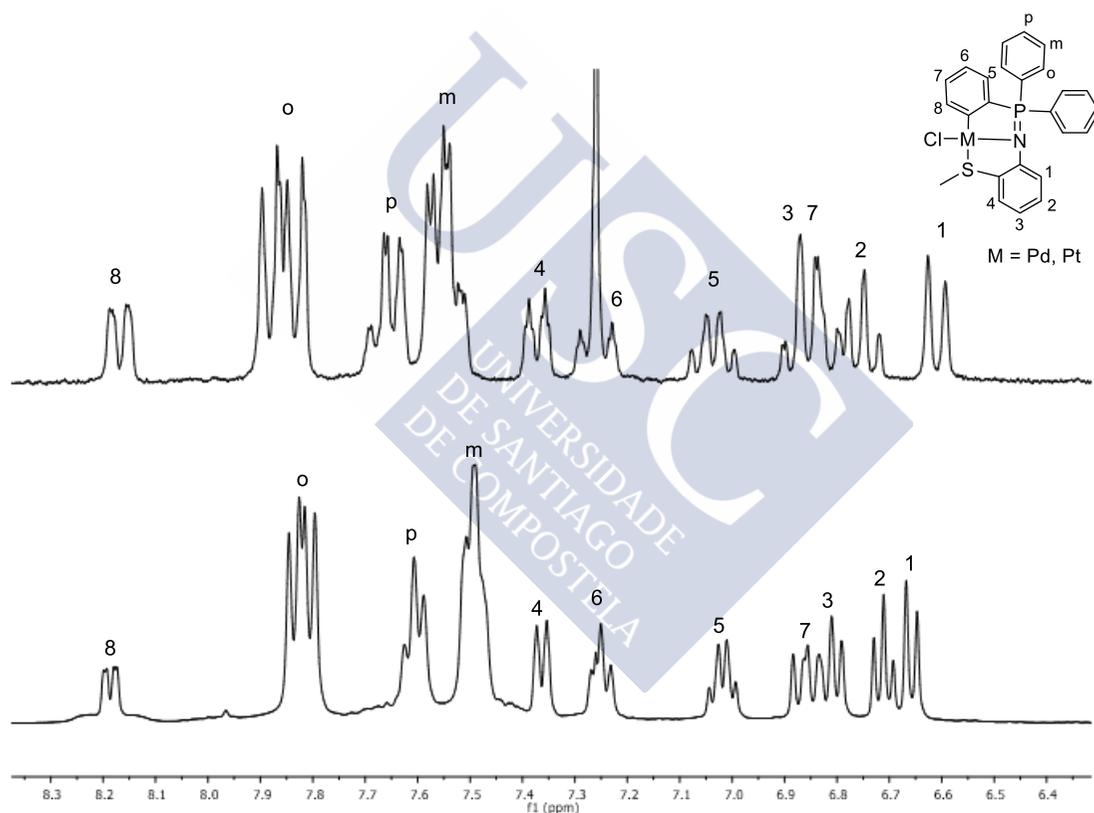


Figura 148. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos Pd1 (arriba) y Pt1 (abajo) derivados del ligando L1

En ocasiones se puede observar en el espectro de RMN de ^1H de los compuestos ciclometalados de platino dos sutiles señales anchas a los lados de la señal correspondiente al protón en posición *orto* al carbono metalado (**Figura 149**). Esto se produce por un acoplamiento del protón al núcleo de ^{195}Pt , cuya abundancia es del 33.83 % y que tiene un *spin* de 1/2. Pero a pesar de que en ocasiones se pueden identificar estos satélites, no se pudo determinar la constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-Pt}}$ debido a la poca resolución de esta señal.

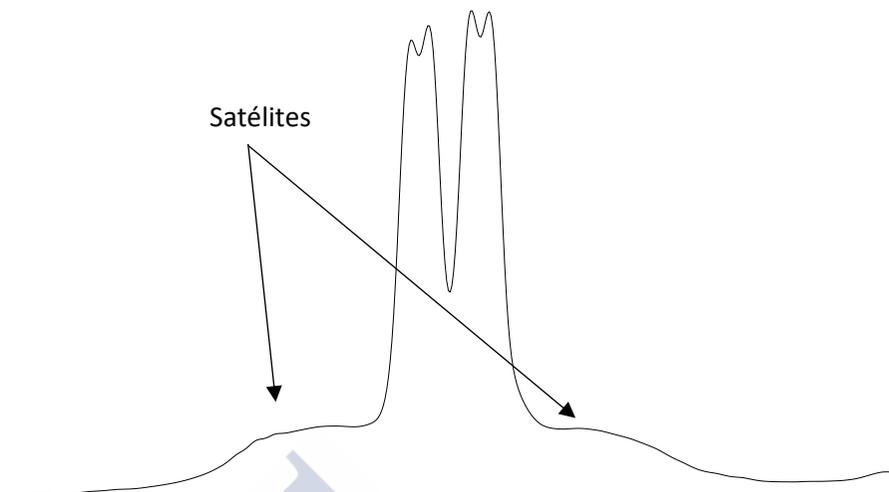


Figura 149. Señal producida por el protón *orto* metalado del compuesto Pt1, se observan satélites

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, la ciclometalación se manifiesta con un fuerte desapantallamiento de la señal del fósforo, aunque no tanto como en los compuestos de paladio, debido a que el platino tiene una gran densidad electrónica. También se pueden observar claramente en los espectros señales satélite debidas al acoplamiento del núcleo de ^{31}P con el de ^{195}Pt . La constante de acoplamiento $^3J^{(\text{Pt-P})}$ es de unos 400 Hz (**Figura 150**).

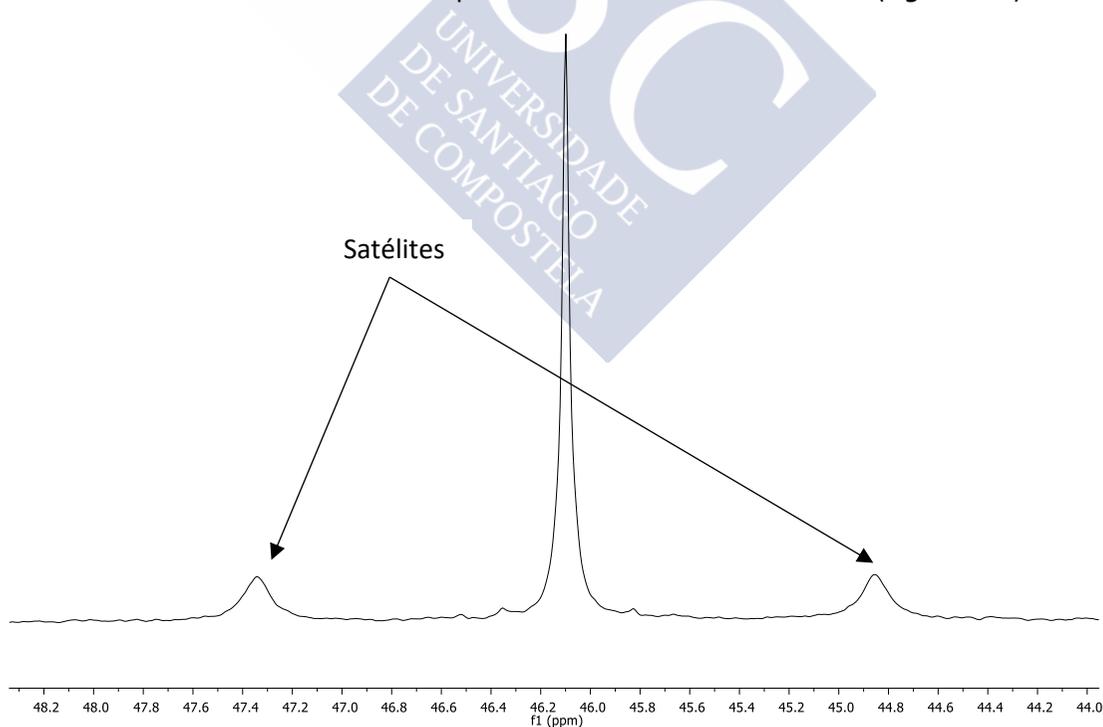
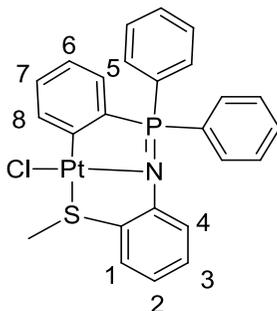


Figura 150. RMN de ^{31}P del compuesto Pt1. Se observan los satélites producidos por el acoplamiento con ^{195}Pt

Datos analíticos

Pt1



Fórmula molecular: C₂₅H₂₁ClNPtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 47.7; H, 3.4; N, 2.2; S, 5.1

% Experimental: C, 47.7; H, 3.4; N, 2.2; S, 5.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.79 (s, 3H, CH₃S) 6.66 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.71 (m, 1H, H6) 6.8 (m, 2H, H2, H3) 7.02 (m, 1H, H5) 7.25 (m, 1H, H7) 7.36 (d, 1H ³J^{H-H} 7.7 Hz, H4) 7.50 (m, 4H, *m*-Ar) 7.61 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.3 Hz, *p*-Ar) 7.82 (dd, 4H, ³J^{H-P} 12, ³J^{H-H} 7.8 Hz, *o*-Ar) 8.18 (dd, 1H, ³J^{H-P} 2.2, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H8)

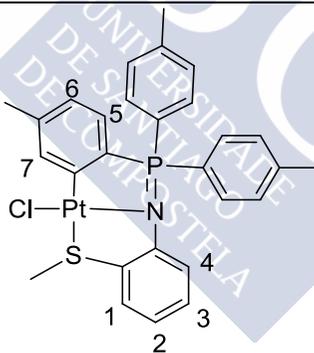
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 46.10 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 402.6 Hz)

IR: ν(P=N): 1291.0 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 321.6 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 84.3 %

Pt2



Fórmula molecular: C₂₈H₂₇ClNPtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.1; H, 4.1; N, 2.1; S, 4.8

% Experimental: C, 50.2; H, 4.2; N, 2.1; S, 4.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.31 (s, 3H, CH₃Ar) 2.41 (s, 6H, CH₃Ar) 2.83 (s, 3H, 2.83, CH₃S) 6.72 (m, 3H, H1, H2, H6) 6.82 (m, 1H, H3) 6.87 (m, 1H, H5) 7.31 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.1 Hz, *m*-Ar) 7.39 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.1 Hz, H4) 7.72 (dd, 4H, 4H ³J^{H-P} 11.8 ³J^{H-H} 8.1 Hz, *o*-Ar) 8.04 (s, 1H, H7)

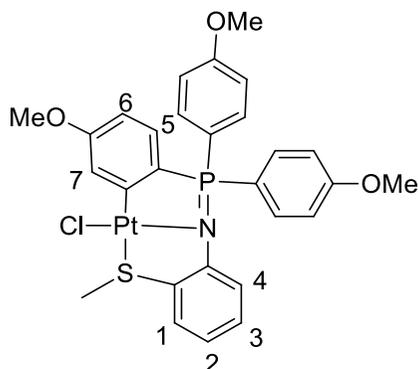
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 46.55 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 402.4 Hz)

IR: ν(P=N): 1293.8 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 327.6 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 79.5 %

Pt3



Fórmula molecular: C₂₈H₂₇ClNO₃PPtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 46.8; H, 3.8; N, 2.0; S, 4.5

% Experimental: C, 46.7; H, 3.9; N, 2.0; S, 4.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.83 (s, 3H, CH₃S) 3.85 (s, 6H, CH₃OAr) 3.88 (s, 3H CH₃OArPd) 6.62 (m, 1H, H6) 6.74 (m, 3H, H1, H2, H5) 6.85 (m, 1H, H3) 7.00 (dd, 4H, ⁴J^{H-P} 1.9 ³J^{H-H} 8.7 Hz, *m*-Ar) 7.38 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H4) 7.75 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.5 ³J^{H-H} 8.7 Hz, *o*-Ar) 7.85 (s, 1H, H7)

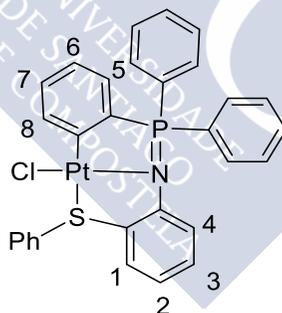
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 45.87 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 403.7 Hz)

IR: ν(P=N): 1293.9 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 307.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 72.8 %

Pt4



Fórmula molecular: C₃₀H₂₃ClNPtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.1; H, 3.4; N, 2.0; S, 4.6

% Experimental: C, 52.0; H, 3.4; N, 2.0; S, 4.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.72 (m, 1H, H2) 6.76 (d, 1H, 8.3 Hz, H1) 6.86 (m, 2H, H6, H3) 7.06 (m, 1H, H5) 7.28 (m, 4H, *p*-PhS, *m*-PhS, H7) 7.35 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.55 (dt, 5H, ⁴J^{H-P} 3.2 ³J^{H-H} 7.7 Hz, *m*-Ar, *o*-PhS) 7.68 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *p*-Ar) 7.89 (dd, 4H, ³J^{H-P} 12.2 ³J^{H-H} 7.7 Hz) *o*-Ar) 8.22 (dd, 1H, ⁴J^{H-P} 3.3 ³J^{H-H} 7.9 Hz, H8)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 45.51 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 400.3 Hz)

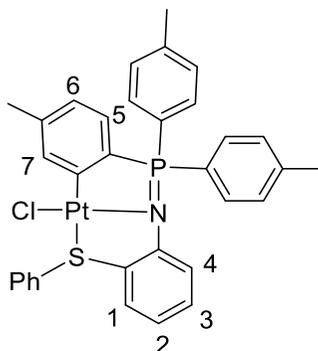
IR: ν(P=N): 1286.8 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 316.1 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 72.9 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt5



Fórmula molecular: C₃₃H₂₉ClNPtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.1; H, 4.0; N, 1.9; S, 4.3

% Experimental: C, 54.2; H, 4.0; N, 2.0; S, 4.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.29 (s, 3H, CH₃Ar) 2.43 (s, 6H, CH₃Ar) 6.68 (m, 1H, H₂) 6.75 (m, 2H, H₁, H₆) 6.85 (m, 2H, H₃, H₅) 7.26 (m, 3H, *p*-PhS, *m*-PhS) 7.33 (dd, 5H, ⁴J^{H-P} 2.9 ³J^{H-H} 8.2 Hz, *m*-Ar, H₄) 7.55 (m, 2H, *o*-PhS) 7.75 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.9 ³J^{H-H} 8.0 Hz, *o*-Ar) 8.02 (s, 1H, H₇)

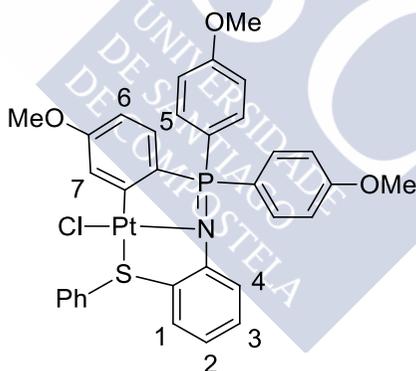
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 46.22 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 403.0 Hz)

IR: ν(P=N): 1297.1 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 332.6 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 70.6 %

Pt6



Fórmula molecular: C₃₃H₂₉ClNO₃PPtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.7; H, 3.7; N, 1.8; S, 4.1

% Experimental: C, 50.7; H, 3.9; N, 1.8; S, 4.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.84 (s, 3H, CH₃O) 3.86 (s, 6H, CH₃O) 6.60 (m, 1H, H₆) 6.68 (m, 1H, H₂) 6.77 (m, 2H, H₁, H₅) 6.86 (m, 1H, H₃) 7.01 (dd, 4H, ⁴J^{H-P} 2.2 ³J^{H-H} 8.8 Hz, *m*-Ar) 7.26 (m, 3H, *p*-PhS, *m*-PhS) 7.32 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H₄) 7.53 (m, 2H, *o*-PhS) 7.77 (dd, 4H, ³J^{H-P} 11.5 ³J^{H-H} 8.7 Hz, *o*-Ar) 7.83 (t, 1H, ⁴J^{H-P} 2.4 Hz, H₇)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 45.53 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 405.9 Hz)

IR: ν(P=N): 1295.0 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 324.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 68.4 %

Datos cristalográficos

Pt2

Se obtuvieron cristales aptos para su análisis estructural mediante difracción de rayos X por evaporación lenta de una disolución de cloroformo y etanol que contenía el compuesto. En la **Figura RX 31** se representa la estructura del compuesto **Pt2**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para facilitar la visualización, los elipsoides representan una probabilidad del 75 %. En la imagen de la derecha se muestra el centro metálico con los ángulos de los enlaces del átomo de platino indicados. El sistema cristalino es ortorrómbico y el grupo espacial $P2_12_12_1$.

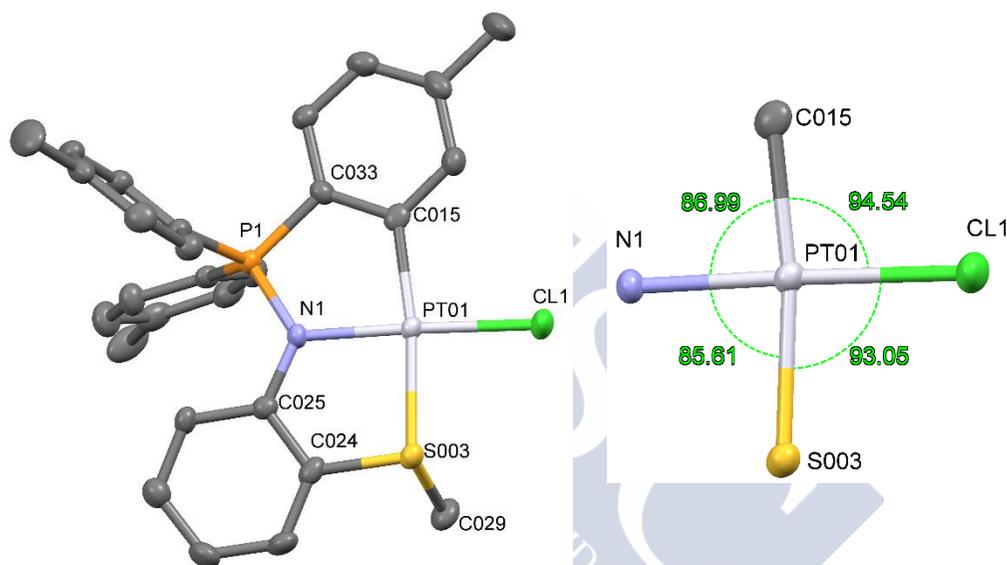


Figura RX 31. Estructura cristalina del compuesto Pt2 y ángulos de enlace del átomo de Pt

Tabla 56. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt–Cl	2.312
Pt–S	2.321
Pt–C	2.007
Pt–N	2.024

Se observa que el átomo de platino presenta una disposición plano cuadrada ligeramente distorsionada, siendo la suma de los ángulos de enlace de 360.19° . Las distancias de enlace Pt–Cl y Pt–S son muy similares entre sí (2.312 y 2.321 Å); de igual manera, los enlaces Pt–C y Pt–N presentan una longitud muy similar (2.007 y 2.024 Å).

Se han observado interacciones intermoleculares del tipo π - π *stacking* entre el anillo metalado y un anillo enlazado al átomo de fósforo (**Figura RX 32**). La distancia entre los centroides de los anillos es de 3.990 Å, están desplazados 2.432 Å y el ángulo que forman los planos en los que están contenidos es de 13.24°.

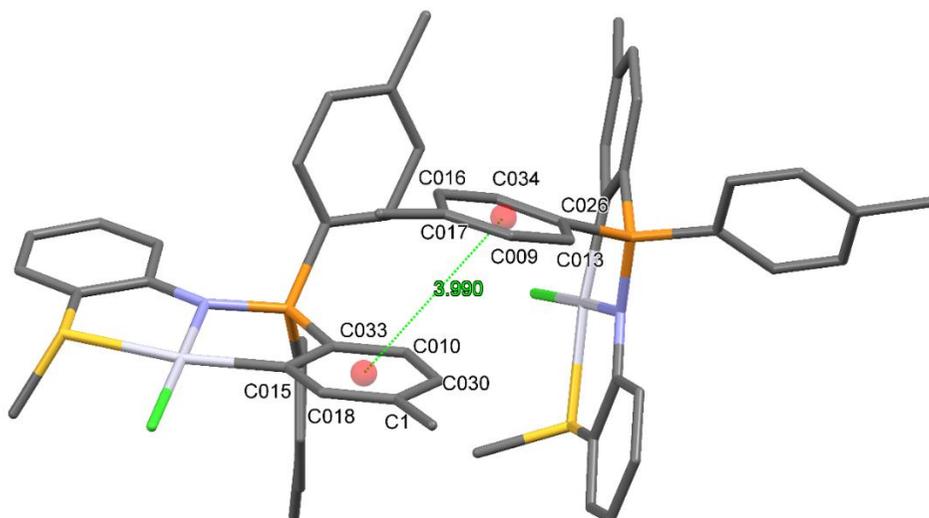


Figura RX 32. Interacciones intermoleculares π - π *stacking*

En la **Figura RX 33** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad.

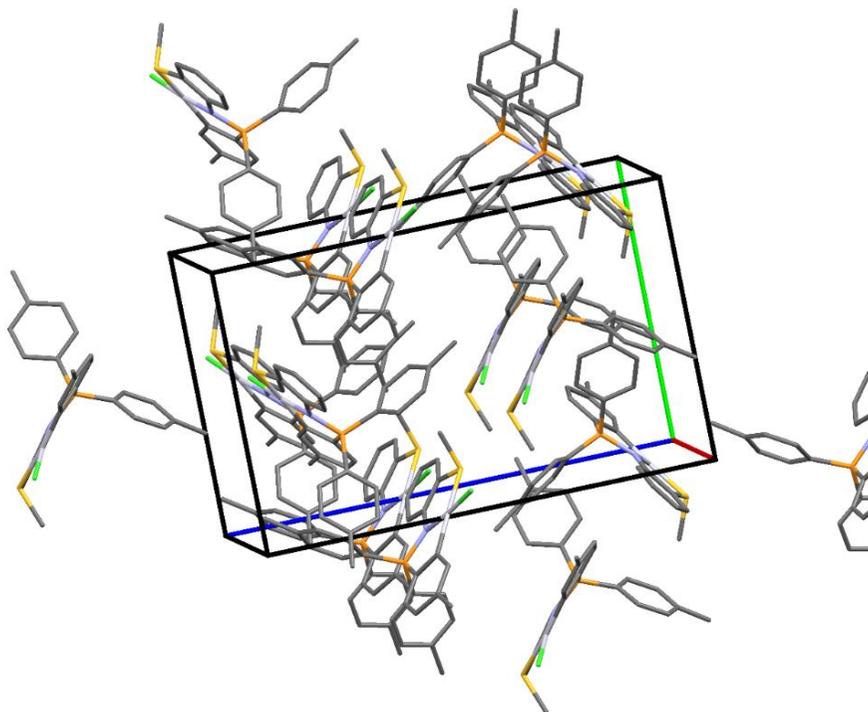


Figura RX 33. Empaquetamiento de las moléculas del compuesto ciclometalado en la celda unidad

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 57. Datos cristalográficos del compuesto Pt2

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₇ CINPtS
Masa molecular	671.08
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortrorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.842(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 12.078(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90.000(5)^\circ$ $c = 19.264(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	2522.6(17) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.767 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.832 mm ⁻¹
F(000)	1312
Tamaño del cristal	0.16 x 0.11 x 0.05 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.99-30.50°
Intervalo de h, k, l	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27
Reflexiones medidas/independientes	160208 / 7700 [$R_{int} = 0.0751$]
Datos/restricciones/parámetros	7700 / 0 / 298
Bondad de ajuste según F^2	1.051
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0236$, $wR_2 = 0.0489$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0277$, $wR_2 = 0.0503$

Pt3

Se logró recrystalizar el compuesto Pt3 por la lenta evaporación de una disolución de cloroformo. En la **Figura RX 34** se muestra la estructura tridimensional del compuesto y los ángulos de enlace del centro metálico. Los elipsoides representan una probabilidad del 75 % y se han omitido los átomos de hidrógeno para facilitar la visualización de la estructura. El sistema cristalino es ortorrómbico y el grupo espacial es $P2_12_12_1$.

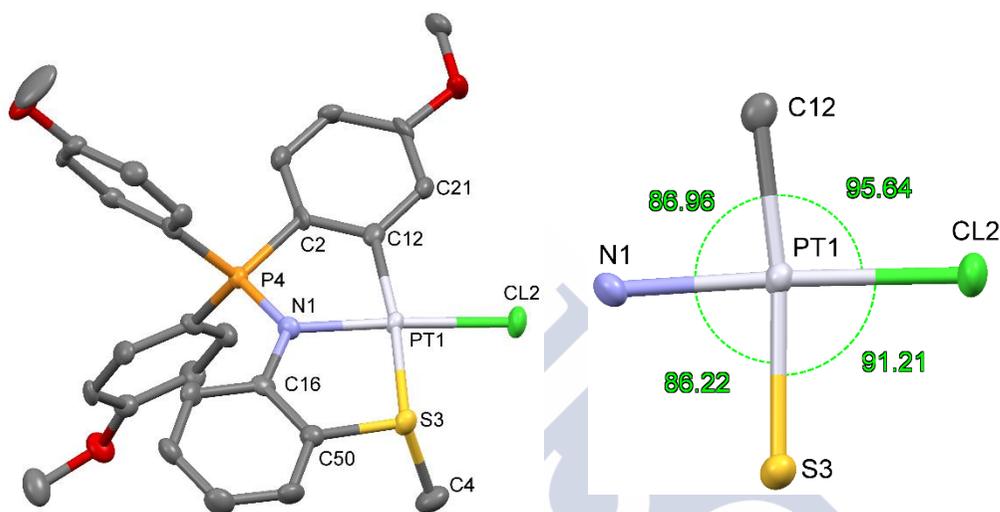


Figura RX 34. Estructura del compuesto ciclometalado y ángulos de enlace del centro metálico

Tabla 58. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt–Cl	2.317
Pt–S	2.316
Pt–C	2.005
Pt–N	2.024

El átomo de platino está enlazado a los átomos de carbono, nitrógeno, cloro y azufre con una disposición plano cuadrada, siendo la suma de los ángulos de enlace de 362.11° . Las longitudes de los enlaces C–Pt y N–Pt son similares (2.005 y 2.024 Å) y lo mismo sucede con los enlaces S–Pt y Cl–Pt (2.316 y 2.317 Å).

Se han detectado interacciones intermoleculares del tipo π - π *stacking* entre el anillo metalado y uno de los anillos enlazados al fósforo (**Figura RX 35**). La distancia entre los centroides de estos es de 3.759 Å y están desplazados 1.760 Å y el ángulo de los planos en los que están contenidos es de 7.396° .

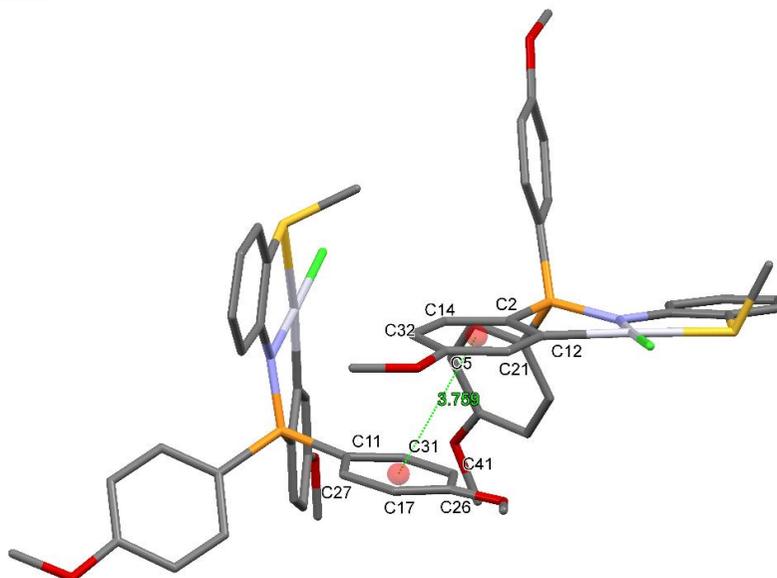


Figura RX 35. Interacciones moleculares de tipo π - π *stacking*

En la **Figura RX 36** se muestra cómo se empaquetan las moléculas en la celda unidad.

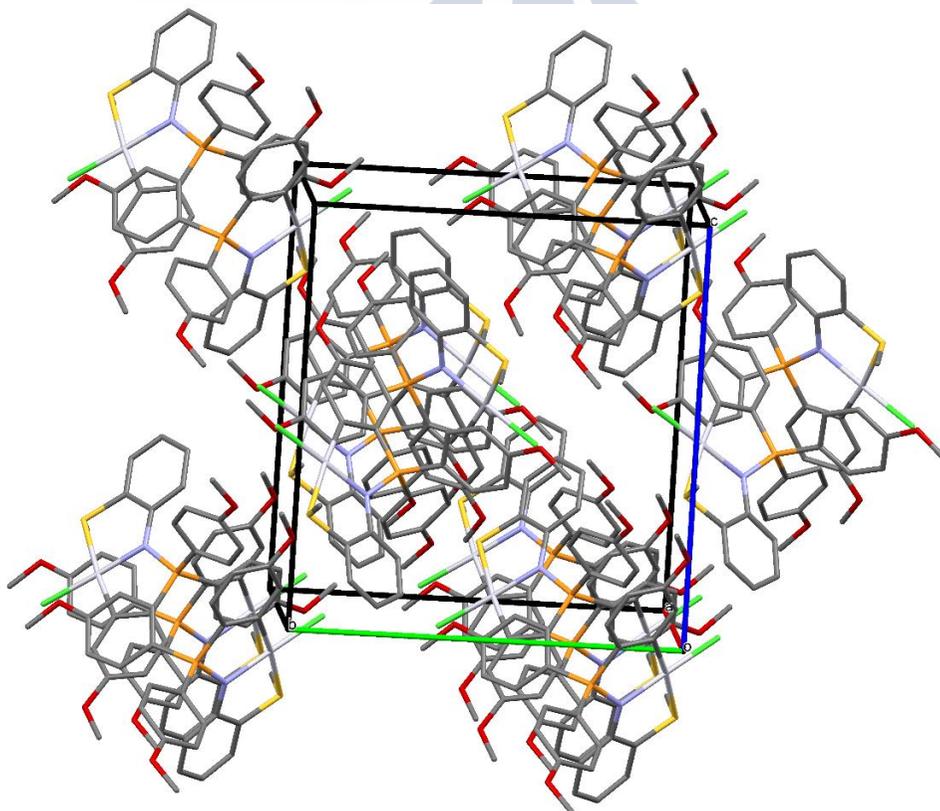


Figura RX 36. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 59. Datos cristalográficos del compuesto Pt3

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₇ CINO ₃ PPtS
Masa molecular	719.08
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12.210(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 13.954(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90.000(5)^\circ$ $c = 15.135(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	2578.7(16) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.852Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.720 mm ⁻¹
F(000)	1408
Tamaño del cristal	0.29 x 0.24 x 0.13 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.98-30.51°
Intervalo de h, k, l	-17<= h <=16, -19<= k <=19, -21<= l <=12
Reflexiones medidas/independientes	30255 / 7889 [$R_{int} = 0.0560$]
Datos/restricciones/parámetros	7889 / 0 / 325
Bondad de ajuste según F^2	0.816
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0585$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0374$, $wR_2 = 0.0608$

Pt4

Este cristal se obtuvo mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo. El compuesto cristalizó con una molécula de cloroformo. En la siguiente representación de la estructura tridimensional de la molécula se omiten los átomos de hidrógeno y una molécula de cloroformo, los elipsoides representan una probabilidad del 75 %. También se muestran los ángulos de enlace del átomo de platino (**Figura RX 37**).

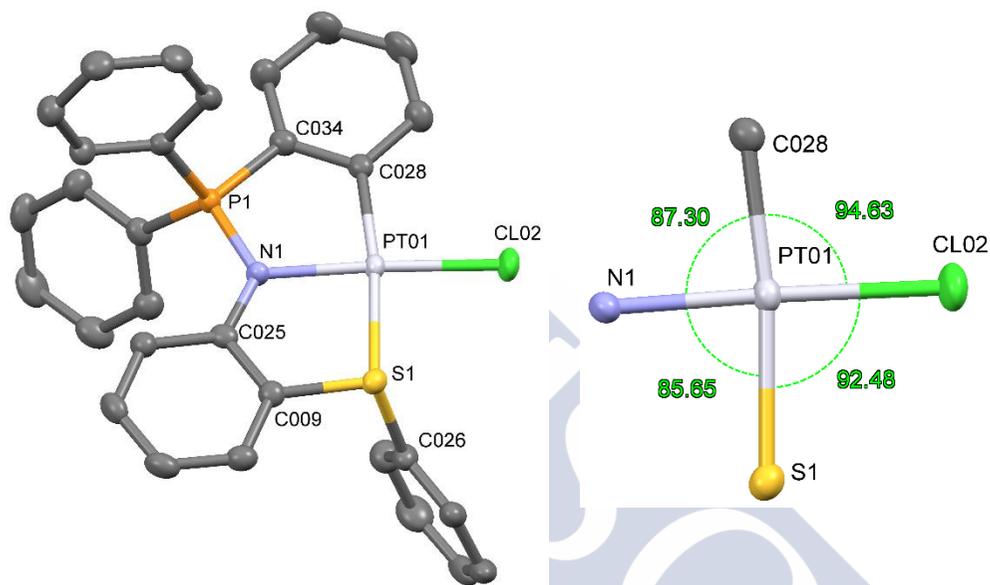


Figura RX 37. Estructura cristalina y ángulos de enlace del centro metálico

Tabla 60. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt-Cl	2.314
Pt-S	2.335
Pt-C	2.009
Pt-N	2.023

La estructura obtenida es la del compuesto ciclometalado de platino. El centro metálico presenta la esperada configuración plano cuadrada sumando los ángulos de los enlaces 360.2° . Las distancias de enlace del platino con los demás átomos son muy similares a las de otros compuestos descritos anteriormente, con la salvedad de un leve incremento en la longitud del enlace Pt-S probablemente debido a la presencia del fenilo enlazado al azufre, que le resta carácter como ligando donador σ .

En la **Figura RX 38** se muestra el empaquetamiento de las moléculas, incluyendo las de disolvente. No se han detectado interacciones supramoleculares

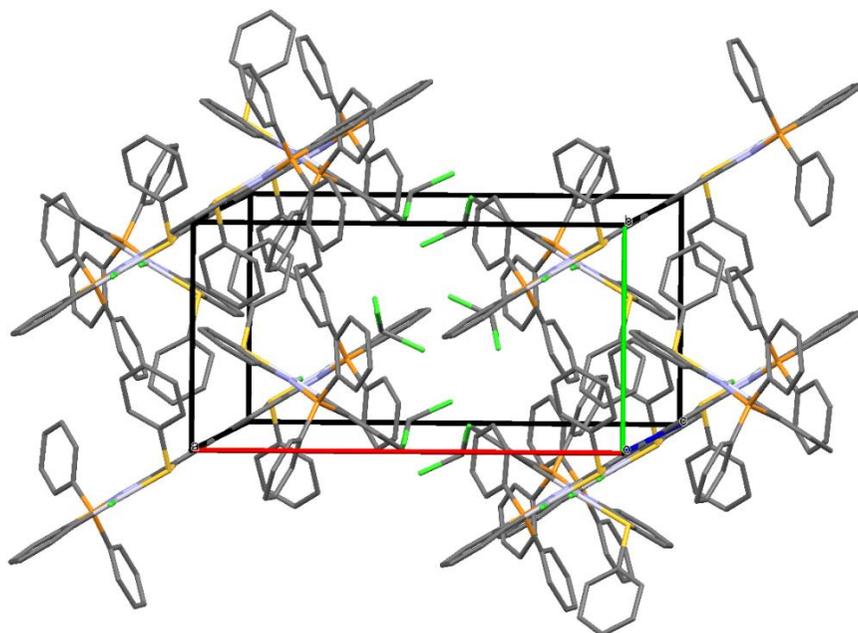


Figura RX 38. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Tabla 61. Datos cristalográficos del compuesto Pt4

Fórmula empírica	$C_{31}H_{24}Cl_4NPPtS$
Masa molecular	810.43
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16.542(5)$ Å $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 8.786(5)$ Å $\beta = 97.796(5)^\circ$ $c = 20.392(5)$ Å $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	$2936(2)$ Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.833 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.292 mm ⁻¹
F(000)	1576
Tamaño del cristal	0.16 x 0.10 x 0.04 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	2.02 - 30.51°
Intervalo de h, k, l	$-23 \leq h \leq 23, -12 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 19$
Reflexiones medidas/independientes	109534 / 8974 [$R_{int} = 0.0556$]
Datos/restricciones/parámetros	8974 / 0 / 356
Bondad de ajuste según F^2	1.042
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0227, wR_2 = 0.0421$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0312, wR_2 = 0.0448$

Pt5

Se lograron obtener cristales aptos para su análisis estructural mediante difracción de rayos X por la evaporación lenta de una disolución de **Pt5** en cloroformo. El compuesto cristalizó en el sistema monoclinico con el grupo espacial $P2_1/n$. En la **Figura RX 39** se representa la estructura tridimensional del compuesto y se indican los ángulos de enlace del átomo de platino, omitiéndose los átomos de hidrógeno. Los elipsoides representan una probabilidad del 75 %.

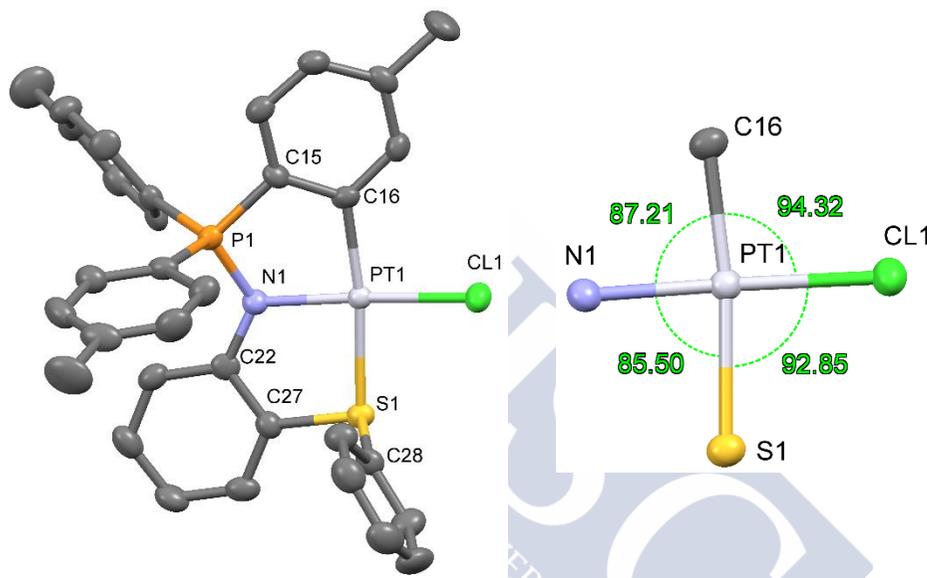


Figura RX 39. Estructura tridimensional del compuesto Pt5 y ángulos de enlace del átomo de Pt

Tabla 62. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt–Cl	2.315
Pt–S	2.331
Pt–C	1.999
Pt–N	2.025

Los datos estructurales obtenidos son análogos a los ya descritos anteriormente. Se observa que la distancia del enlace Pt–S es ligeramente superior a la de los compuestos derivados de 2-(metilto)anilina.

En **Figura RX 40** se observa cómo se empaquetan las moléculas del compuesto en la celda unidad. No se han detectado interacciones supramoleculares.

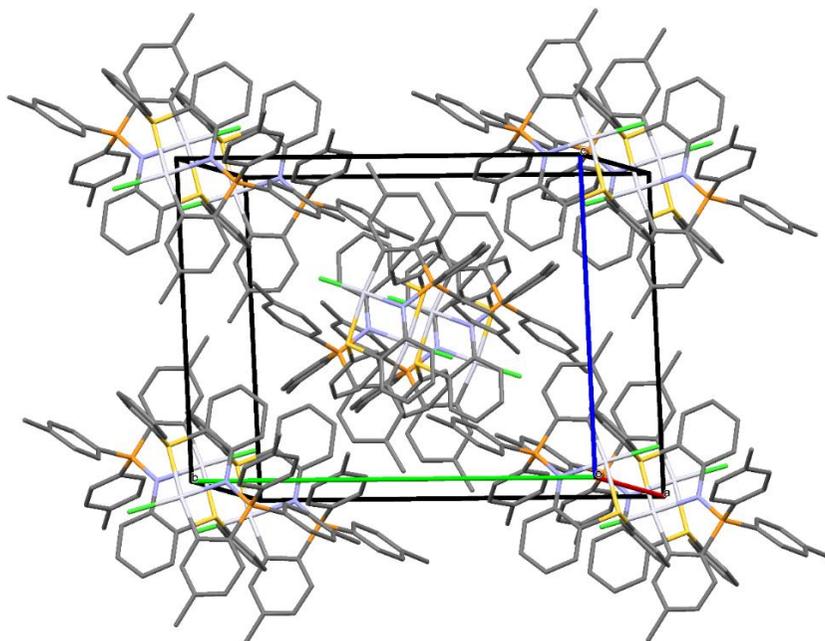


Figura RX 40. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Tabla 63. Datos cristalográficos del compuesto Pt5

Fórmula empírica	$C_{33}H_{26}ClNPtS$
Masa molecular	810.43
Temperatura	100.0(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11.5782(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.840(2)$ Å $\beta = 102.337(7)^\circ$ $c = 14.0023(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2825.5(6)$ Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.716 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.215 mm ⁻¹
F(000)	1428
Tamaño del cristal	$0.200 \times 0.180 \times 0.110$ mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.876 - 28.282°
Intervalo de h, k, l	$-15 \leq h \leq 15, -23 \leq k \leq 23, -18 \leq l \leq 18$
Reflexiones medidas/independientes	$58204 / 7023$ [$R_{int} = 0.0811$]
Datos/restricciones/parámetros	$7023 / 0 / 343$
Bondad de ajuste según F^2	1.032
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0317, wR_2 = 0.0654$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0504, wR_2 = 0.0714$

Pt6

Se obtuvo un cristal del compuesto **Pt6** por la evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo. La celda unidad está constituida por dos moléculas de compuesto y dos moléculas de agua. En la **Figura RX 41** se muestra la estructura del compuesto, omitiéndose las moléculas de agua y los átomos de hidrógeno.

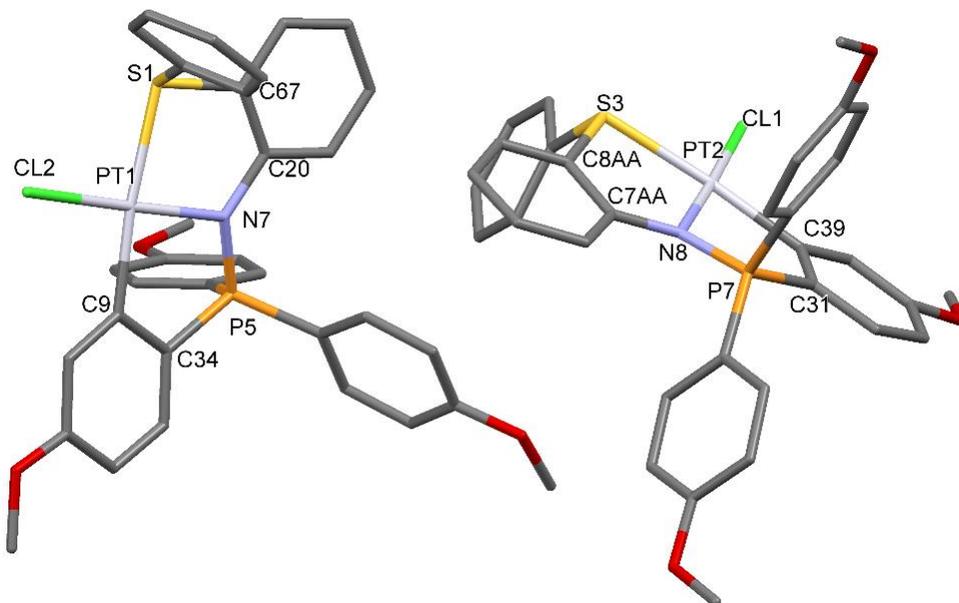


Figura RX 41. Estructura cristalina de las moléculas de Pt6

En la **Figura RX 42** se muestra sólo una de las moléculas y junto con los ángulos de enlace del centro metálico. Los elipsoides representan una probabilidad del 50 %.

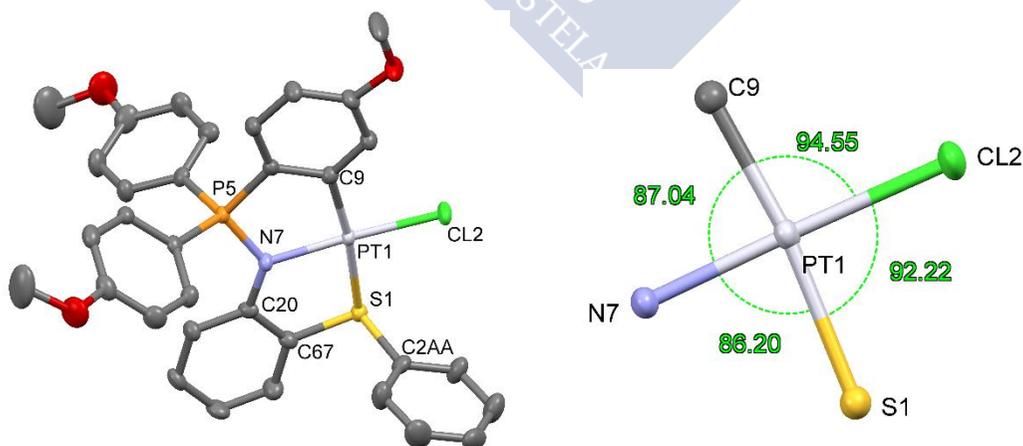


Figura RX 42. Se muestra sólo una molécula y se indican los ángulos de enlace del centro metálico

Tabla 64. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt-Cl	2.311
Pt-S	2.323
Pt-C	2.004
Pt-N	2.029

En la **Figura RX 43** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad. No se detectaron interacciones intermoleculares.

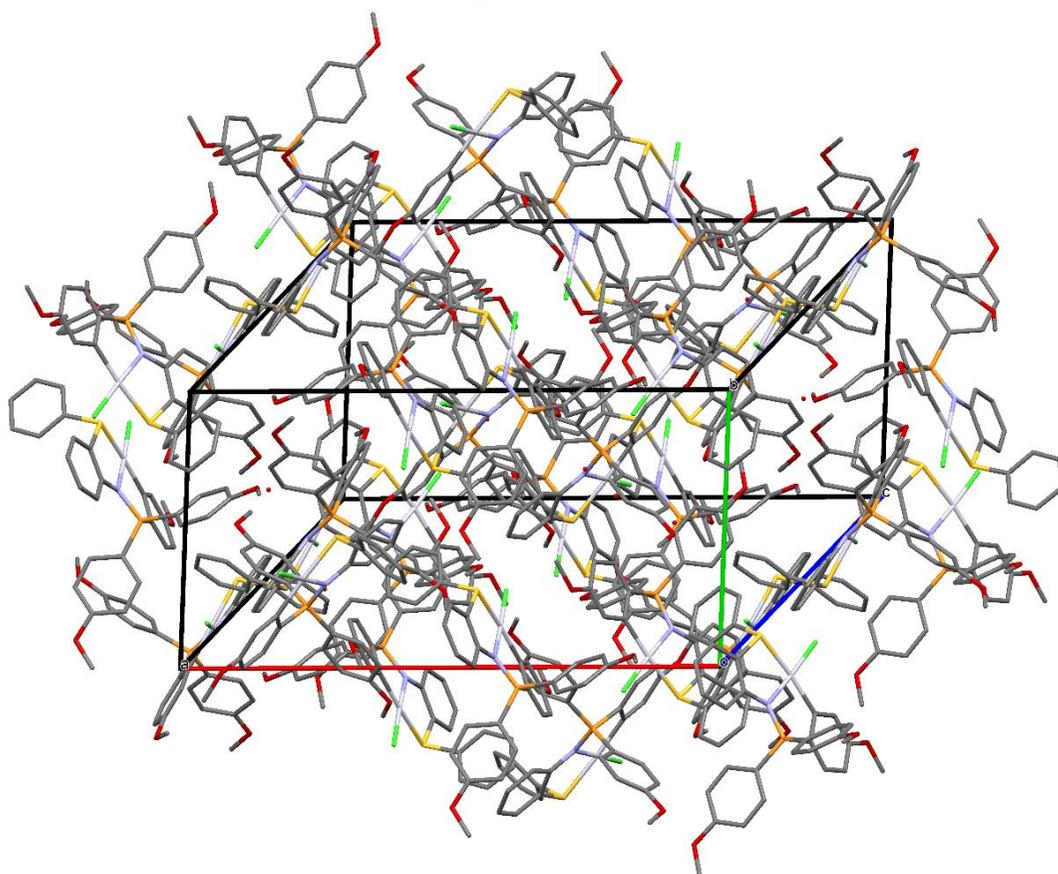


Figura RX 43. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 65. Datos cristalográficos del compuesto Pt6

Fórmula empírica	$C_{31}H_{24}Cl_4NPtS$
Masa molecular	810.43
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16.542(5)$ Å $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 8.786(5)$ Å $\beta = 97.796(5)^\circ$ $c = 20.392(5)$ Å $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	$2936(2)$ Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.833 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.292 mm ⁻¹
F(000)	1576
Tamaño del cristal	0.16 x 0.10 x 0.04 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	2.02 - 30.51°
Intervalo de h, k, l	$-23 \leq h \leq 23, -12 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 19$
Reflexiones medidas/independientes	109534 / 8974 [$R_{int} = 0.0556$]
Datos/restricciones/parámetros	8974 / 0 / 356
Bondad de ajuste según F^2	1.042
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0227, wR_2 = 0.0421$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0312, wR_2 = 0.0448$

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO CON LIGANDOS MONOFOSFINA

Como se mencionó anteriormente, se pueden sintetizar compuestos de platino con propiedades luminiscentes y esta característica se puede modificar cambiando los ligandos enlazados al átomo metálico. Así, se han realizados estudios en los que se evalúa la influencia de los ligandos fosfina en las propiedades luminiscentes de compuestos ciclometalados de platino³⁰⁶.

La reactividad de los compuestos de platino frente a ligandos fosfina es muy similar a la de los paladacilos, aunque existen ejemplos en los que la reacción con una monofosfina produce un intercambio de ligandos en los que se rompe un enlace S–Pt³⁰⁷, en el caso de los compuestos descritos en este trabajo esta situación no se observó, debido a la estabilidad del compuesto quelato (**Figura 151**).

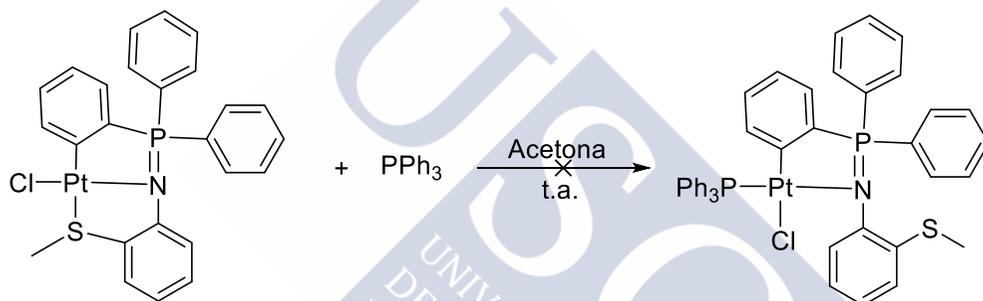
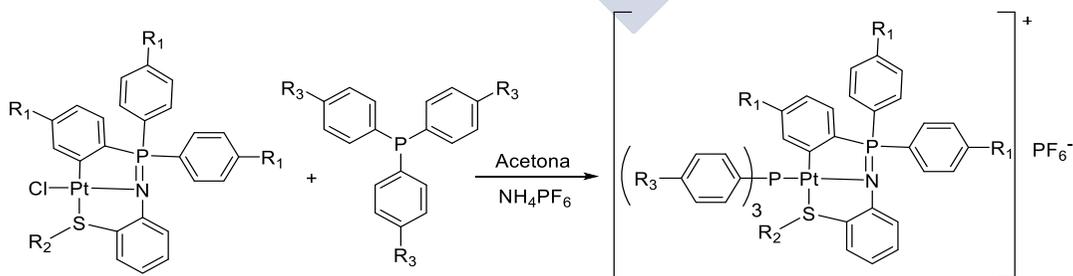


Figura 151: No se produce la reacción la ruptura del enlace Pt–S

Procedimiento experimental

Para que tuviera lugar la reacción con monofosfinas fue necesario romper el enlace P–Cl con un agente precipitante y sintetizar el compuesto catiónico. El procedimiento seguido es análogo al de los compuestos de paladio descritos anteriormente:



³⁰⁶ J. Moussa, G. R. Freeman, J. A. G. Williams, L.-M. Chamoreau, P. Herson, H. Amouri; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 761

³⁰⁷ A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, C. Manassero, G. Minghetti; *Organometallics*, **2009**, *28*, 2150

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado, NH_4PF_6 y de la fosfina correspondiente, al tubo se le realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recrystalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Derivados de Pt2 ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Me}$)

Tabla 66. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R_3	Fosfina/mg	Pt1/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt1A	H	16.7	40	10.4
Pt1B	Me	19.4	40	10.4
Pt1C	OMe	22.4	40	10.4

Derivados de Pt2 ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Me}$)

Tabla 67. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R_3	Fosfina/mg	Pt2/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt2A	H	19.5	50	12.1
Pt2B	Me	22.7	50	12.1
Pt2C	OMe	21.0	40	9.7

Derivados de Pt3 ($R_1 = \text{OMe}$, $R_2 = \text{Me}$)

Tabla 68. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R_3	Fosfina/mg	Pt3/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt3A	H	14.6	40	9.1
Pt3B	Me	16.9	40	9.1
Pt2C	OMe	19.6	40	9.1

Derivados de Pt4 ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Ph}$)

Tabla 69. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R_3	Fosfina/mg	Pt4/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt4A	H	15.2	40	9.4
Pt4B	Me	17.6	40	9.4
Pt4C	OMe	20.4	40	9.4

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Derivados de Pt5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 70. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pt5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt5A	H	14.3	40	8.9
Pt5B	Me	16.6	40	8.9
Pt5C	OMe	19.2	40	8.9

Derivados de Pt6 (R₁ = OMe, R₂ = Ph)

Tabla 71. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	R ₃	Fosfina/mg	Pt6/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt6A	H	13.4	40	8.3
Pt6B	Me	15.6	40	8.3
Pt6C	OMe	18.0	40	8.3



Caracterización de los compuestos ciclometalados de platino con ligandos monofosfina mediante espectroscopia de RMN

Las señales producidas por los protones de la fosfina aparecen a campo bajo y se suelen solapar con las señales de otros protones y entre ellas. A pesar de estos inconvenientes, se observó que estas señales siempre aparecen en el mismo orden: la más apantallada es la correspondiente a los protones en posición *meta* al fósforo y la más desapantallada se asigna a los protones en posición *orto*. La señal producida por protones en posición *para* (en el caso de la trifenilfosfina) aparece en una situación intermedia (**Figura 152**).

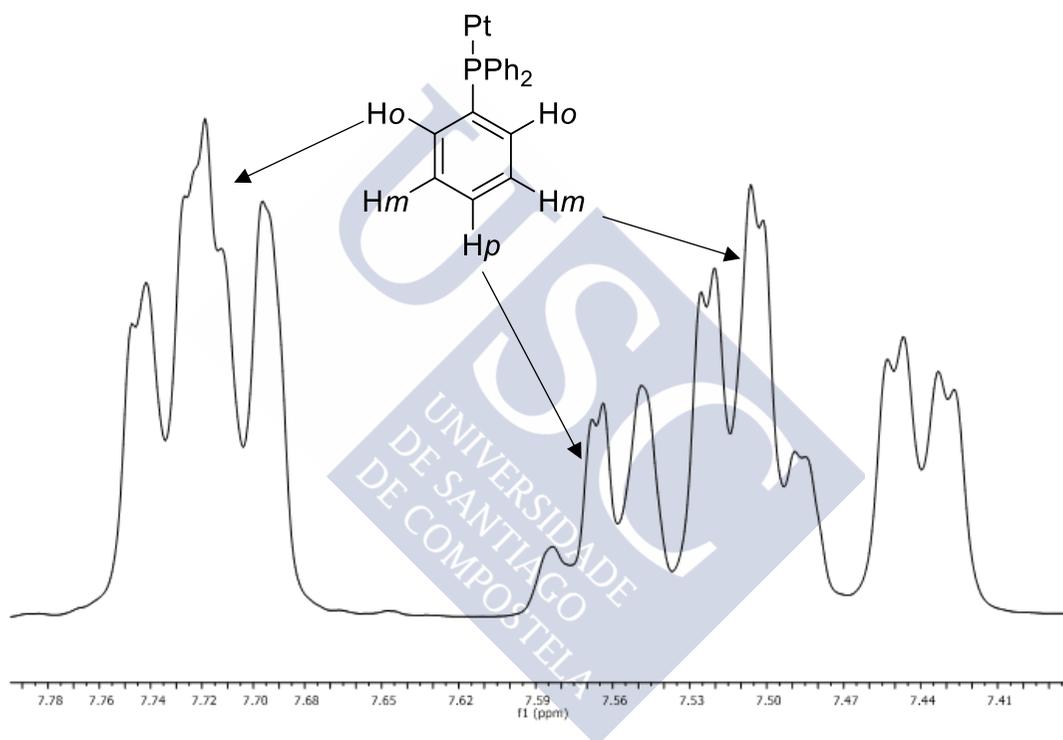


Figura 152. Señales producidas por los protones del ligando PPh₃ en el compuesto Pt2A

Si se comparan los espectros pertenecientes a un compuesto ciclometalado de platino y el de su derivado con un ligando fosfina se puede observar un apantallamiento en la señal correspondiente a los protones tiometílicos que se atribuye al campo magnético local provocado por los grupos arilo de la fosfina. Esta situación es análoga a la de los paladacilos con fosfinas (**Figura 153**).

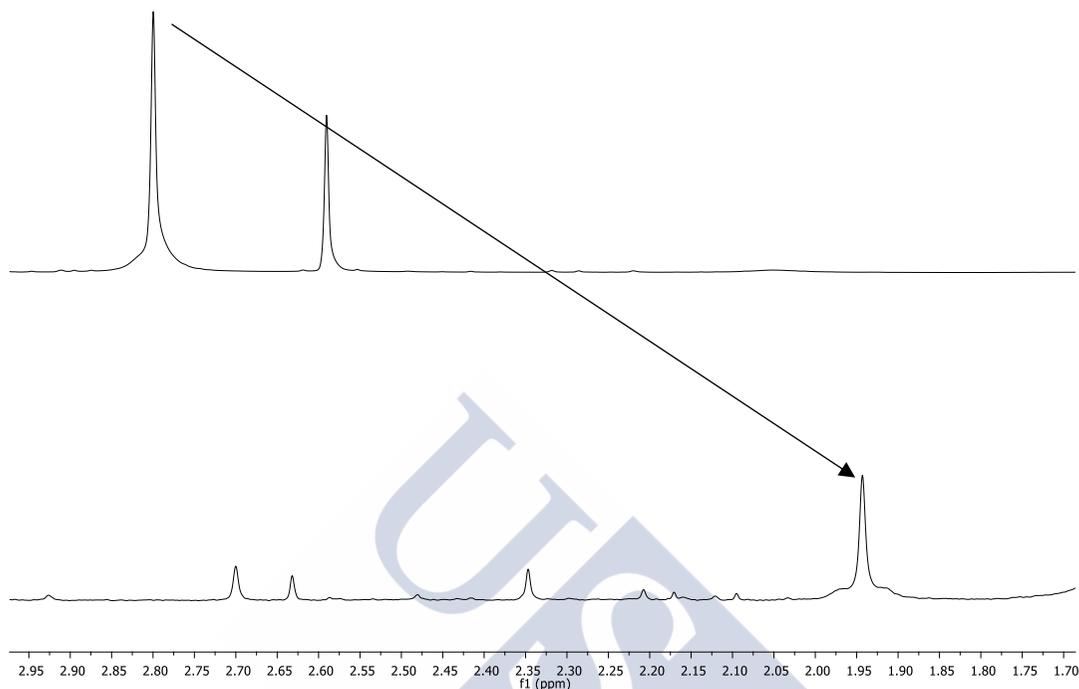


Figura 153: Apantallamiento de la señal del grupo metilo del compuesto Pt1A (abajo) en comparación con Pt1 (arriba)

Por otra parte, las demás señales no sufren cambios muy drásticos. Las señales de los protones del anillo metalado dejan de ser fáciles de identificar debido al solapamiento con otras señales. La señal producida por el protón *orto* presenta satélites debido al acoplamiento con los núcleos de ^{195}Pt , pero rara vez es posible identificar esta señal.

El RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ es muy útil para seguir la reacción de la fosfina con los ciclometalados de platino. Al enlazarse un ligando fosfina aparecen dos nuevas señales en el espectro: un singlete, correspondiente al núcleo de fósforo y un septuplete debido al anión hexafluorofosfato. Se observó que la señal producida por el fósforo imínico se apantalla ligeramente. El acoplamiento de los núcleos de ^{31}P con los de ^{195}Pt causa la aparición de satélites en el espectro, lo que facilita sensiblemente la asignación de las señales. En el espectro se observó una señal singlete con $^1J(\text{Pt-P}) = 3940 \text{ Hz}$ (**Figura 154**).

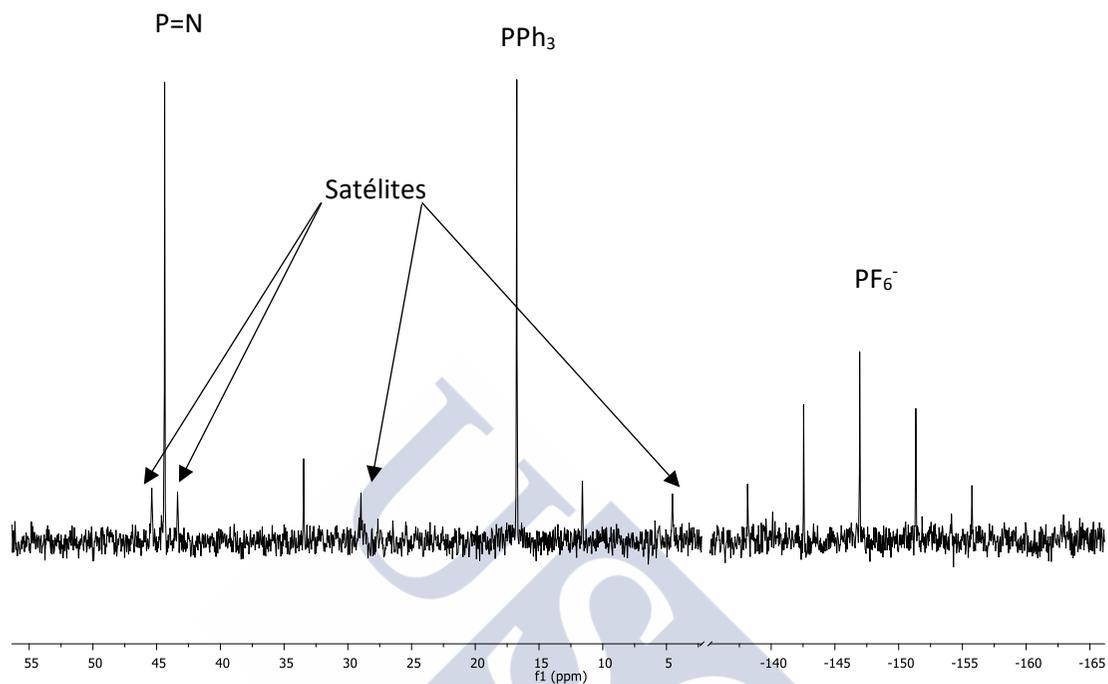
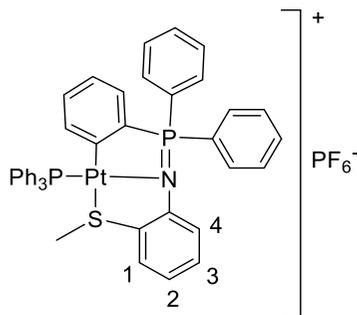


Figura 154: RMN de ^{31}P del compuesto Pd1A

Datos analíticos

Pt1A



Fórmula molecular: C₄₃H₃₆F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 51.6; H, 3.6; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 51.7; H, 3.9; N, 1.3; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.94 (s, 3H, CH₃S) 6.75 (m, 1H, H₁, H-ArPd) 6.83 (m, 1H, H₂) 6.99 (m, 3H, H-ArPd) 7.17 (m, 1H, H₃) 7.26 (m, 1H, H₄) 7.53 (m, 9H, m-Ar₃P, p-Ar₃P) 7.74 (m, 12H, m-Ar, p-Ar, o-Ar₃P) 7.87 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar)

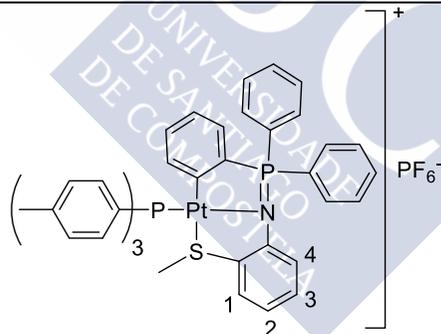
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 16.74 (s, PAR₃, ¹J^{P-Pt} 3960.7 Hz) 44.37 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 326.8 Hz)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 43.5 %

Pt1B



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.0; H, 4.1; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 53.1; H, 4.2; N, 1.3; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.97 (s, 3H, CH₃S) 2.44 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 6.75 (m, 2H, H₁, H-ArPd) 6.82 (m, 1H, H₂) 6.99 (m, 4H, H₃, H-ArPd) 7.27 (m, 7H, m-Ar₃P, H₄) 7.57 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.8 Hz, o-Ar₃P) 7.67 (m, 4H, m-Ar) 7.78 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, p-Ar) 7.86 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ³J^{H-P} 12.3 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.97 (sp, PF₆⁻) 14.33 (s, PAR₃, ¹J^{P-Pt} 3943.8 Hz) 43.89 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 323.7 Hz)

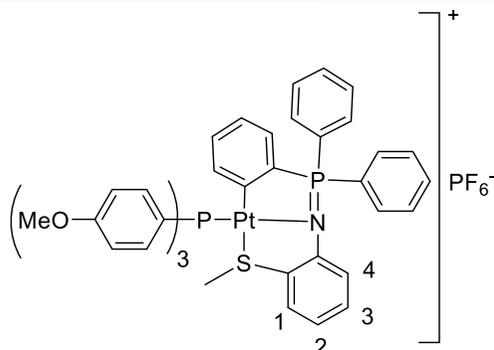
IR: ν(P=N): 1297 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 67.8 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt1C



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.7; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 50.8; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.04 (s, 3H, CH₃S) 3.87 (s, 6H, (MeOAr)₃P) 6.74 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.81 (m, 2H, H2, H-ArPd) 7.00 (m, 10H, H3, m-Ar₃P, H-ArPd) 7.26 (m, 1H, H4) 7.61

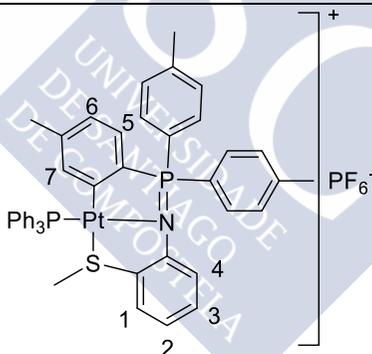
(dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.4 Hz, o-Ar₃P) 7.67 (m, 4H, m-Ar) 7.88 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.7 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar) **RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm):** -146.96 (sp, PF₆⁻) 11.87 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3940.0 Hz) 43.72 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 325.7 Hz)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 81.0 %

Pt2A



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.0; H, 4.1; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 53.2; H, 4.2; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.67 (s, 3H, CH₃ArPd) 1.92 (s, 3H, CH₃S) 2.47 (s, 6H, CH₃Ar) 6.72 (s, 1H, H7) 6.83 (m, 4H, H1, H2, H5, H6) 6.97 (m, 1H, H3) 7.24 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.44 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.9 ⁴J^{H-P} 2.5 Hz, m-Ar) 7.53 (m, 9H, p-Ar₃P, m-Ar₃P) 7.72 (m, 10H, o-Ar, o-Ar₃P)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.98 (sp, PF₆⁻) 16.94 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3956.8 Hz) 44.74 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 328.4 Hz)

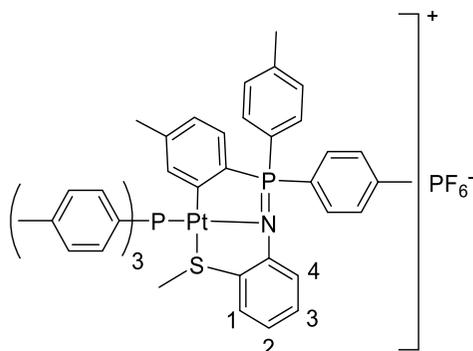
IR: ν(P=N): 1297 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 83.5 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt2B



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.2; H, 4.5; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 54.3; H, 4.5; N, 1.2; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.69 (s, 3H, CH₃ArPd) 1.94 (s, 3H, CH₃S) 2.44 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.47 (s, 6H, CH₃Ar) 6.81 (m, 5H, H1, H2, H-ArPd) 6.95 (m, 1H, H3) 7.25 (m, 1H, H4) 7.27 (m, 6H, *m*-Ar₃P) 7.43 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.0 Hz, *m*-Ar) 7.56 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar₃P) 7.72 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 12.1 Hz, *o*-Ar)

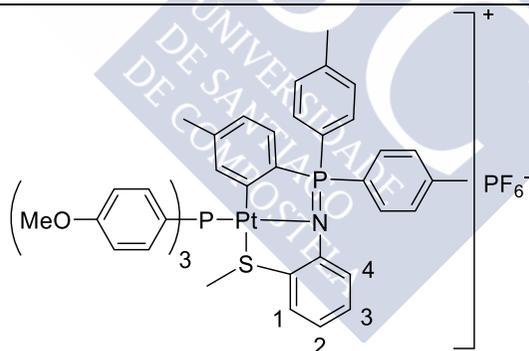
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.96 (sp, PF₆⁻) 14.46 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3947.4 Hz) 44.28 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 325.3 Hz)

IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 69.9 %

Pt2C



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.0; H, 4.3; N, 1.2; S, 2.9

% Experimental: C, 51.9; H, 4.3; N, 1.2; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.73 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.01 (s, 3H, CH₃S) 2.47 (s, 6H, CH₃Ar) 3.88 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.84 (m, 6H, H1, H2, H3, H-ArPd) 6.99 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *m*-Ar₃P) 7.26 (m, 1H, H4) 7.43 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ⁴J^{H-P} 2.3 Hz, *m*-Ar) 7.60 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7 ³J^{H-P} 11.4 Hz, *o*-Ar₃P) 7.73 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 12.1 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.96 (PF₆⁻) 12.02 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3944.4 Hz) 44.12 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 324.0 Hz)

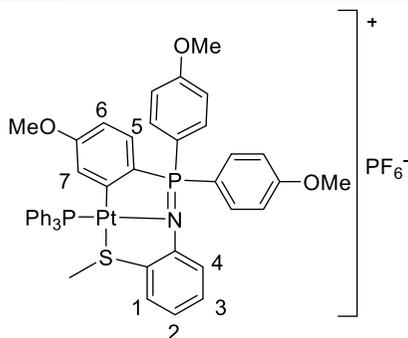
IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 71.8 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt3A



Fórmula molecular: C₄₆H₄₂F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.7; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 55.8; H, 3.9; N, 1.4; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.96 (s, 3H, CH₃S) 2.91 (s, 3H, MeOArPd) 3.91 (s, 6H, MeOAr) 6.46 (m, 1H, H7) 6.57 (dt, 1H, ³J^{H-H} 8.4 ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, H6) 6.79 (m, 2H, H1, H2) 6.94 (m, 2H, H5, H3) 7.14 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.2 Hz, m-Ar) 7.21 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.54 (m, 9H, p-Ar₃P, m-Ar₃P) 7.75 (m, 10H, o-Ar₃P, o-Ar)

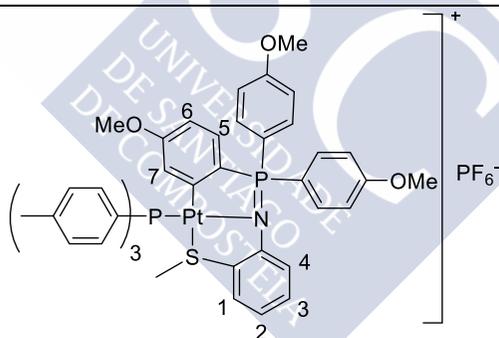
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 17.21 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3944.0 Hz) 44.31 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 326.7 Hz)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 77.6 %

Pt3B



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.0; H, 4.3; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 51.9; H, 4.2; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.98 (s, 3H, CH₃S) 2.44 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.92 (s, 3H, MeOArPd) 3.91 (s, 6H, MeOAr) 6.49 (m, 1H, H7) 6.51 (m, 1H, H6) 6.78 (m, 2H, H1, H2) 6.94 (m, 2H, H3, H5) 7.13 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.6 Hz, m-Ar) 7.22 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, H4) 7.28 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.0 Hz, m-Ar₃P) 7.59 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 11.7 Hz, o-Ar₃P) 7.76 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 11.5 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (sp, PF₆⁻) 14.76 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3930.3 Hz) 43.84 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 321.9 Hz)

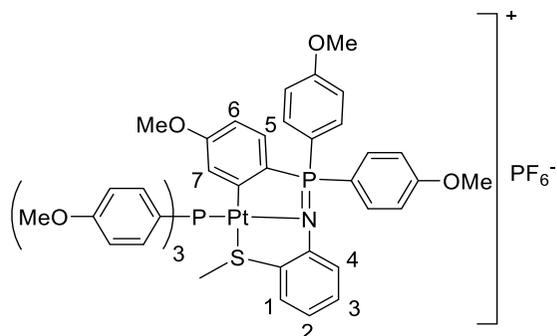
IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 87.8 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt3C



Fórmula molecular: C₄₉H₄₈F₆NO₆P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 49.8; H, 4.1; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 50.0; H, 4.2; N, 1.1; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.05 (s, 3H, CH₃S) 2.97 (s, 3H, MeOArPd) 3.88 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 3.91 (s, 6H, MeOAr) 6.56 (m, 2H, H7, H6) 6.78 (m, 2H, H1, H2) 6.92 (m, 2H, H3, H5) 7.00 (d, 6H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *m*-Ar₃P) 7.14 (m, 4H, *m*-Ar) 7.22 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.63 (m, 6H, *o*-Ar₃P) 7.78 (m, 4H, *o*-Ar)

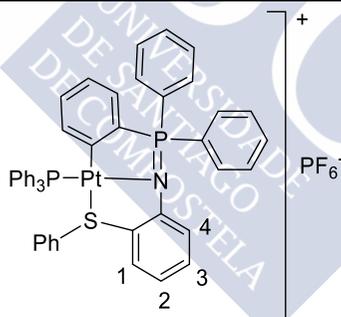
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.95 (s, PF₆⁻) 12.31 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3918.5 Hz) 43.71 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 319.5 Hz)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 75.3 %

Pt4A



Fórmula molecular: C₄₈H₃₈F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.2; H, 3.6; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 54.3; H, 3.7; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.71 (m, 1H, H2) 6.78 (m, 1H, *H*-ArPd) 6.87 (d, 3H, H1, H3, *H*-ArPd) 7.03 (m, 7H, *o*-PhS, *m*-Phs, H4, *H*-ArPd) 7.26 (m, 1H, *p*-PhS) 7.38 (td, 6H, ³J^{H-H} 7.7, ⁴J^{H-P} 2.5 Hz, *m*-Ar₃P) 7.49 (m, 9H, *o*-Ar₃P, *p*-Ar₃P) 7.72 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.7, ⁴J^{H-P} 3.1 Hz, *m*-Ar) 7.84 (t, 2H, ³J^{H-H} 8.0 Hz, *p*-Ar) 7.92 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 11.9 Hz, *o*-Ar)

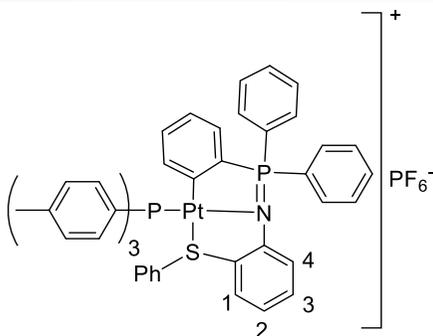
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 16.03 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3962.2 Hz) 44.45 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 324.6 Hz)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 75.8 %

Pt4B



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.4; H, 4.0; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 55.5; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.41 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 6.70 (m, 1H, H₂) 6.79 (m, 1H, H-ArPd) 6.84 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H₁) 6.89 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, m-PhS) 6.96 (m, 3H, o-PhS, H₃) 7.06 (m, 4H, H-ArPd, H₄) 7.14 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.0 Hz, m-Ar₃P) 7.26 (m, 1H, p-PhS) 7.35 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 11.8 Hz, o-Ar₃P) 7.71 (td, 4H, ³J^{H-H} 8.1, ⁴J^{H-P} 3.2 Hz, m-Ar) 7.91 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.1, ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar)

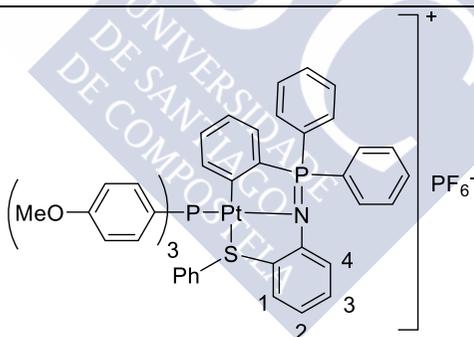
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) 13.74 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3945.9 Hz) 43.89 (s, P=N, ¹J^{P-Pt} 322.9 Hz)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 74.1 %

Pt4C



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.1; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 53.0; H, 3.9; N, 1.1; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.85 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.70 (m, 3H, H₁, H₂, H-ArPd) 6.85 (m, 9H, m-Ar₃P, H₃, H-ArPd) 6.99 (m, 3H, o-PhS, H-ArPd) 7.09 (m, 3H, m-PhS, H₄) 7.28 (m, 1H, p-PhS) 7.39 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.8, ³J^{H-P} 11.3 Hz, o-Ar₃P) 7.71 (m, 4H, m-Ar) 7.91 (dd, 4H, ³J^{H-H} 7.9, ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) 11.41 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3942.3 Hz) 43.66 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 321.9 Hz)

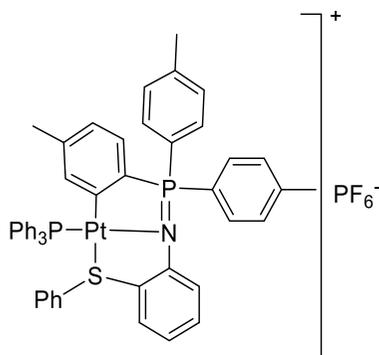
IR: ν(P=N): 1287 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 74.7 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt5A



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.4; H, 4.0; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 55.5; H, 4.1; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.69 (s, 3H, CH₃ArPt) 2.51 (s, 6H, CH₃Ar) 6.69 (m, 1H, H₂) 6.75 (s, 1H, H₇) 6.88 (m, 5H, H₁, H₅, H₆, o-PhS) 6.95 (m, 1H, H₃) 7.06 (m, 3H, H₄, m-PhS) 7.27 (m, 1H, p-PhS) 7.39 (m, 6H, m-PPh₃) 7.49 (m, 13H, o-PPh₃, p-PPh₃, m-Ar) 7.77 (m, 4H, o-Ar)

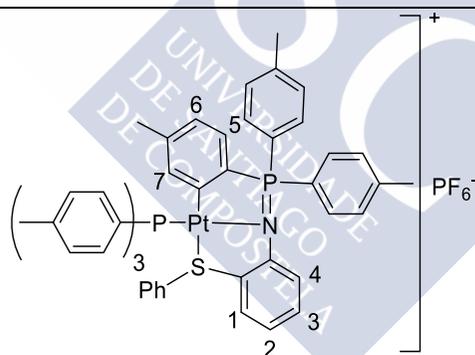
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.78 (sp, PF₆⁻) 19.31 (s, PPh₃, ¹J^{P-Pt} 3966.0 Hz) 47.93 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 326.9 Hz)

IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 82.9 %

Pt5B



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NP₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.5; H, 4.4; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 56.7; H, 4.5; N, 1.2; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.71 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.41 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.51 (s, 6H, CH₃Ar) 6.68 (m, 1H, H₂) 6.77 (s, 1H, H₇) 6.88 (m, 5H, H₁, H₅, H₆, o-PhS) 6.94 (m, 1H, H₃) 7.06 (m, 3H, H₄, m-PhS) 7.15 (d, 6H, ³J^{H-H} 8.0, m-Ar₃P) 7.27 (m, 1H, p-PhS) 7.24 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 11.8 Hz, o-Ar₃P) 7.48 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0, ⁴J^{H-P} 2.5 Hz, m-Ar) 7.77 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 11.8 Hz, o-Ar)

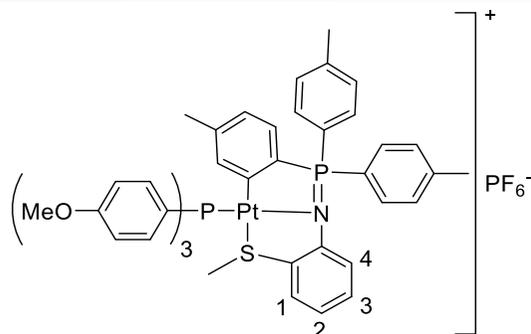
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 13.84 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3948.6 Hz) 44.26 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 324.3 Hz)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 82.2 %

Pt5C



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.3; H, 4.2; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 54.2; H, 4.3; N, 1.3; S, 2.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.75 (s, 3H, CH₃ArPd) 2.50 (s, 6H, CH₃Ar) 3.86 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 6.67 (m, 1H, H₂) 6.87 (m, 11H, H-ArPd, m-Ar₃P, H₁, H₃) 6.99 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, o-PhS) 7.09 (m, 3H, H₄, m-PhS) 7.29 (m, 1H, p-PhS) 7.38 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.7, ³J^{H-P} 11.4 Hz, o-Ar₃P) 7.48 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0, ⁴J^{H-P} 2.4 Hz, m-Ar) 7.77 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar)

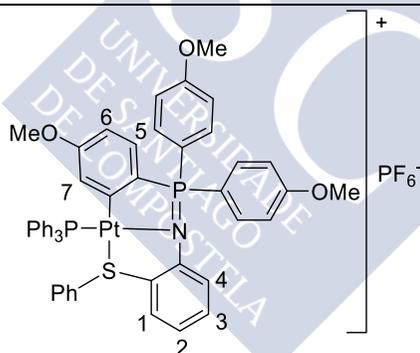
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) 11.51 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3948.6 Hz) 44.03 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 326.5 Hz)

IR: ν(P=N): 1287 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 72.9 %

Pt6A



Fórmula molecular: C₅₁H₄₄F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.1; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 53.0; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.94 (s, 3H, MeOArPd) 3.95 (s, 6H, MeOAr) 6.46 (s, 1H, H₇) 6.61 (m, 1H, H₁) 6.67 (m, 1H, H₂) 6.93 (m, 5H, o-PhS, H₃, H₅, H₆) 7.08 (m, 3H, m-PhS, H₄) 7.18 (m, 4H, m-Ar) 7.27 (m, 1H, p-PhS) 7.40 (m, 6H, m-Ar₃P) 7.51 (m, 9H, o-Ar₃P, p-Ar₃P) 7.82 (m, 4H, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 16.56 (s, PAr₃, ¹J^{P-Pt} 3946.8 Hz) 44.34 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 322.2 Hz)

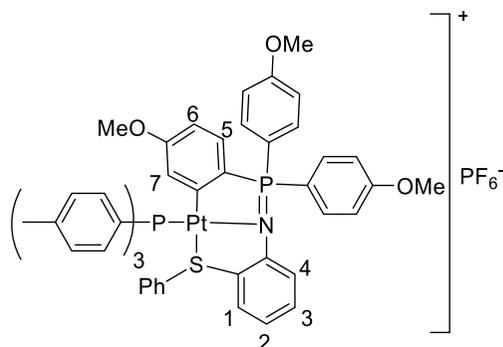
IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 81.0 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt6B



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NO₃P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.3; H, 4.2; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 54.3; H, 4.1; N, 1.3; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.41 (s, 9H, (CH₃Ar)₃P) 2.95 (s, 3H, MeOArPd) 3.94 (s, 6H, MeOAr) 6.50 (m, 1H, H7) 6.60 (dt, ³J^{H-H} 8.4, ⁴J^{H-P} 2.7 Hz, H6) 6.66 (m, 1H, H2) 6.88 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.94 (m, 4H, *o*-PhS, H3, H5) 7.08 (m, 3H, *m*-PhS, H4) 7.16 (m, 10H, *m*-Ar₃P, *m*-Ar) 7.27 (m, 1H, *p*-PhS) 7.36 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 11.7 Hz, *o*-Ar₃P) 7.81 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7, ³J^{H-P} 11.5 Hz, *o*-Ar)

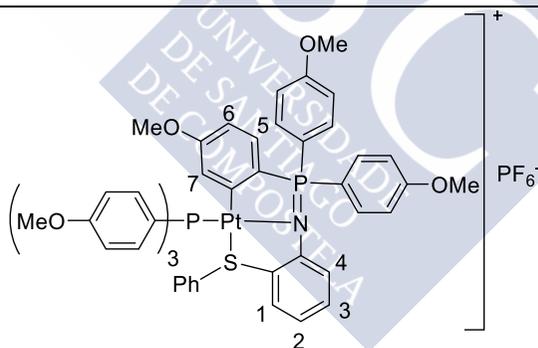
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 14.24 (s, PAR₃, ¹J^{P-Pt} 3931.5 Hz) 43.82 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 318.8 Hz)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 76.3 %

Pt6C



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀F₆NO₆P₃PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.2; H, 4.1; N, 1.1; S, 2.6

% Experimental: C, 52.4; H, 4.1; N, 1.1; S, 2.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.99 (s, 3H, MeOArPd) 3.86 (s, 9H, (MeOAr)₃P) 3.94 (s, 6H, MeOAr) 6.54 (m, 1H, H7) 6.64 (m, 2H, H2, H6) 6.89 (m, 9H, *m*-Ar₃P, H1, H3, H5) 7.06 (m, 3H, H4, *o*-PhS) 7.13 (m, 2H, *m*-PhS) 7.17 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.7 Hz, *m*-Ar) 7.29 (t, 1H, ³J^{H-H} 7.2 Hz, *p*-PhS) 7.41 (dd, 6H, ³J^{H-H} 8.8, ³J^{H-P} 11.0 Hz, *o*-Ar₃P) 7.83 (dd, 4H, ³J^{H-H} 8.7, ³J^{H-P} 11.3 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) 11.93 (s, PAR₃, ¹J^{P-Pt} 3925.9 Hz) 43.72 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 325.0 Hz)

IR: ν(P=N): 1289 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 79.0 %

Datos cristalográficos

Pt1A

Se obtuvieron cristales del compuesto **Pt1A** apto para Difracción de Rayos X por evaporación lenta de una disolución de cloroformo. La celdilla unidad está constituida por dos moléculas de compuesto como se muestra en la **Figura RX 44**. Se han omitido los átomos de hidrógeno y los aniones de PF_6^- . El sistema cristalino es monoclinico y el grupo espacial es el $\text{P2}_1/\text{c}$.

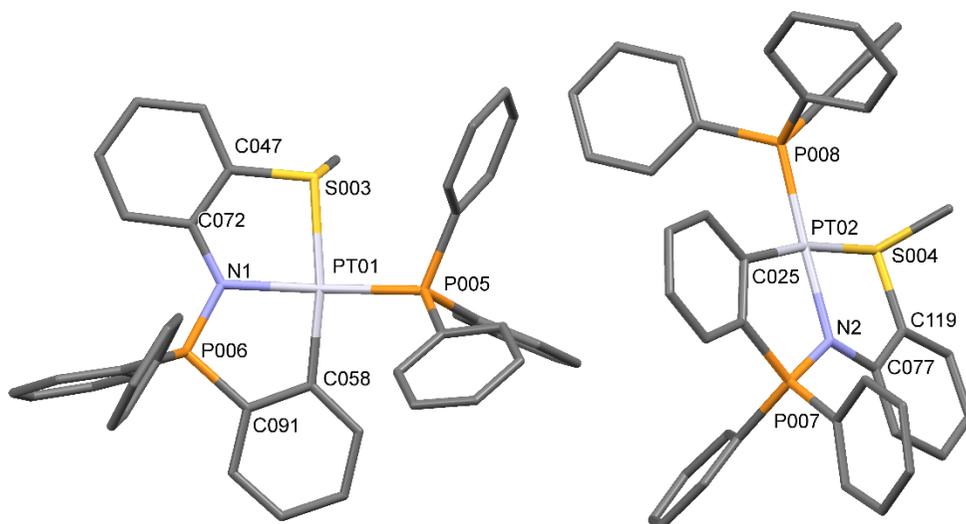


Figura RX 44. Representación de las moléculas de Pt1A

La **Figura RX 45** muestra sólo la estructura de una molécula del compuesto y los ángulos de enlace del átomo de platino. Se han omitido los átomos de hidrógeno y el anión de PF_6^- , los elipsoides representan una probabilidad del 75 %.

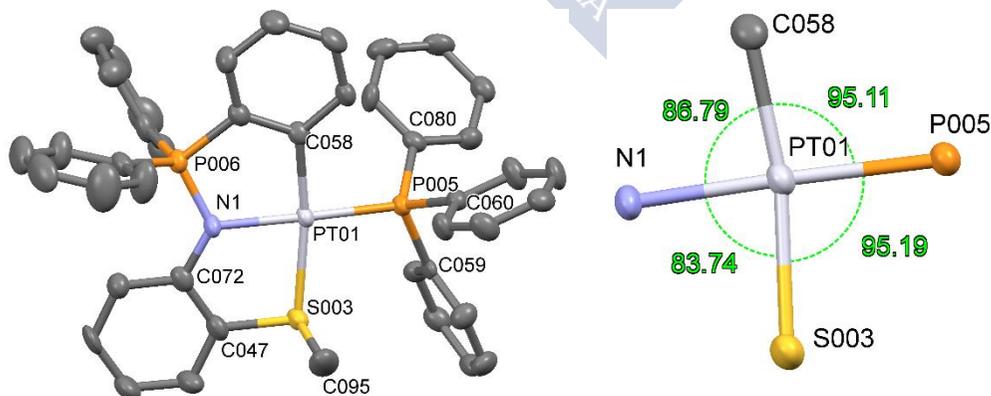


Figura RX 45. Estructura tridimensional de una molécula y ángulos de enlace del átomo de Pt

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 72. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt-P	2.235
Pt-S	2.342
Pt-C	2.044
Pt-N	2.036

La estructura muestra que el átomo de cloro ha sido reemplazado por un ligando trifenilfosfina. El platino conserva la configuración plano cuadrada, siendo la suma de los ángulos de enlace 360.83° . Si se comparan los ángulos de enlace con los del compuesto ciclometalado de partida, se observa que la presencia del ligando fosfina provoca que los ángulos N-Pt-C y C-Pt-S sean ligeramente más agudos. También se nota un leve incremento de la distancia de enlace Pt-C.

En la **Figura RX 46** se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad. No se encontraron interacciones intermoleculares.

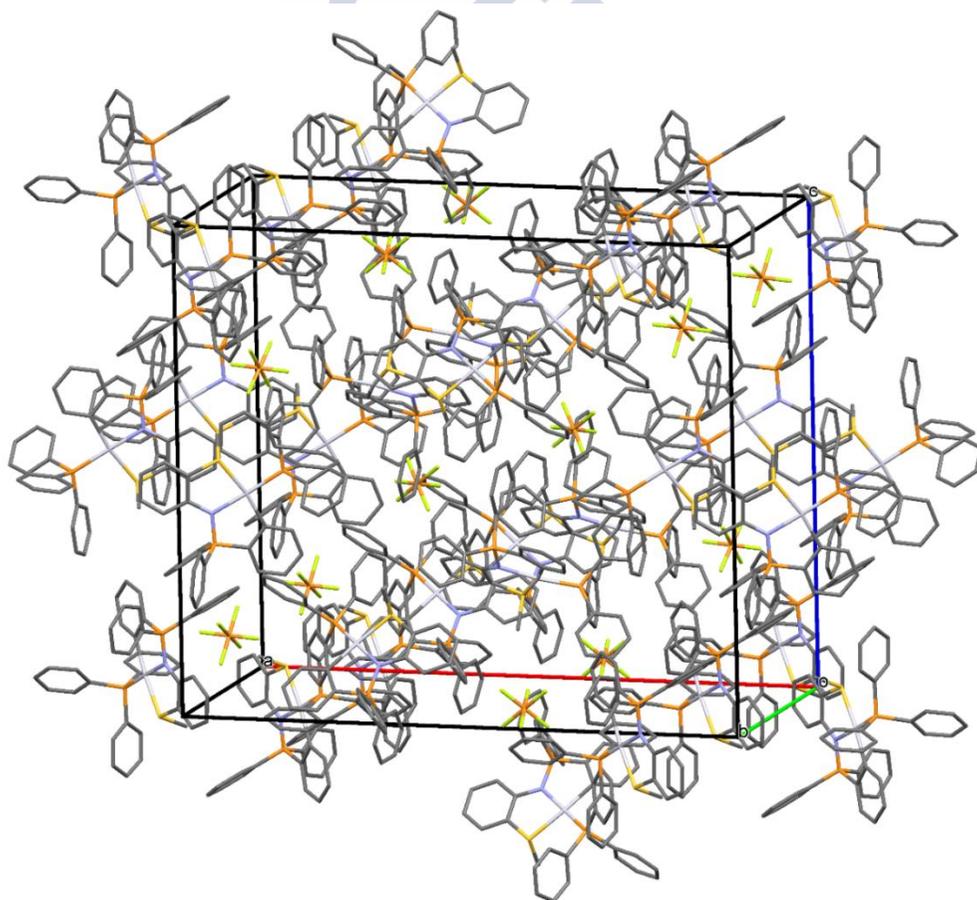


Figura RX 46. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 73. Datos cristalográficos del compuesto Pt1A

Fórmula empírica	$C_{86}H_{72}F_{12}N_2P_6Pt_2S_2$
Masa molecular	2001.58
Temperatura	100.0(1) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 31.962(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $b = 9.141(5) \text{ Å}$ $\beta = 95.259(5)^\circ$ $c = 26.407(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volumen	$7683(5) \text{ Å}^3$
Z	4
Densidad calculada	1.730 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	3.895 mm^{-1}
F(000)	3952
Tamaño del cristal	0.58 x 0.10 x 0.04 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	$0.64\text{--}28.28^\circ$
Intervalo de h, k, l	$-42 \leq h \leq 42, -12 \leq k \leq 12, -35 \leq l \leq 30$
Reflexiones medidas/independientes	142299 / 19066 [$R_{int} = 0.0690$]
Datos/restricciones/parámetros	7889 / 0 / 325
Bondad de ajuste según F^2	1.022
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0406, wR_2 = 0.0761$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0592, wR_2 = 0.0820$

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO FRENTE A LIGANDOS DIFOSFINA.

Los compuestos ciclometalados de platino reaccionan con difosfinas para dar diversas estructuras. En este trabajo se pudo comprobar que el tamaño de dichos ligandos influye directamente en la estructura obtenida.

Reacción de los compuestos ciclometalados de platino con *dppm* y *vdpp*.

Se han descrito compuestos ciclometalados de platino con *dppm* en los que este ligando fosfina actúa como un ligando puente³⁰⁸ o como un ligando terminal³⁰⁹ (**Figura 155**).

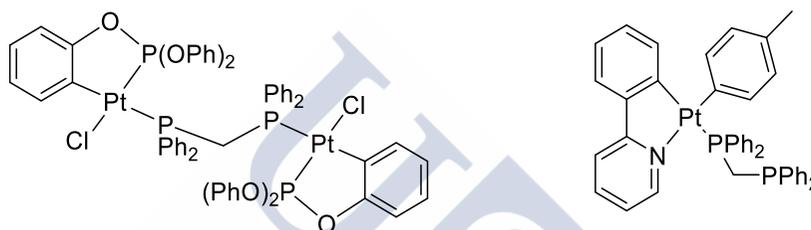


Figura 155. Compuesto ciclometalado con fosfina *dppm* actuando como un ligando puente (izquierda) y terminal (derecha)

En este trabajo se intentaron sintetizar compuestos similares con ligandos *dppm* y *vdpp* utilizando distintas proporciones molares de los reactivos para obtener el compuesto deseado. Se esperaba obtener el compuesto con el ligando fosfina monocoordinado al utilizar un equivalente de difosfina, y el compuesto dinuclear al utilizar medio equivalente. Sin embargo, no se produjo ninguna de las dos situaciones (**Figura 156**). Se plantea la hipótesis de que la formación del compuesto con ligandos difosfina puente no se produce debido al impedimento estérico, aunque esto no significa que la reacción no sea posible, sino poco favorable.

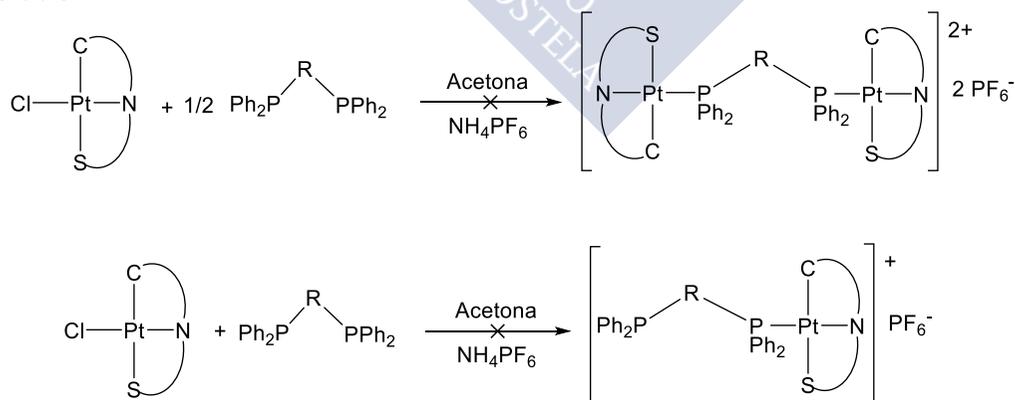


Figura 156. No se obtuvieron compuestos con fosfina *dppm* o *vdpp* actuando como ligando puente ni terminal

³⁰⁸ S. Paziresh, R. B. Aghakhanpour, A. R. Esmailbeig; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 803, 73

³⁰⁹ S. M. Nabavizadeh, M. G. Haghighi, A. R. Esmailbeig, F. Raoof, Z. Mandegani, S. Jamali, M. Rashidi, R. J. Puddephatt; *Organometallics*, **2010**, 29, 4893

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Se observó la formación de los compuestos quelato (**Figura 157**). En los paladacilos esta situación se produjo sólo dos veces cuando se utilizó vdpp. Los resultados obtenidos indican que la formación del quelato con el ligando fosfina es muy favorable, lo que provoca que el compuesto con el ligando fosfina terminal evolucione rápidamente al compuesto quelato.

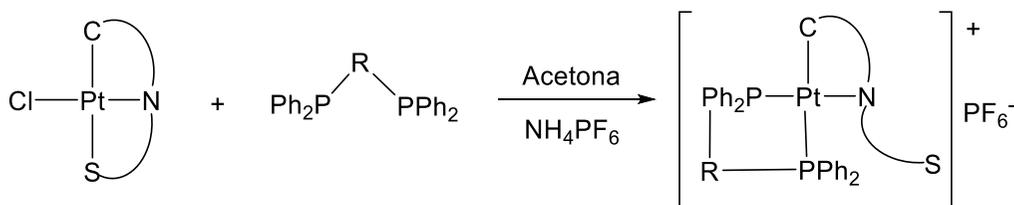
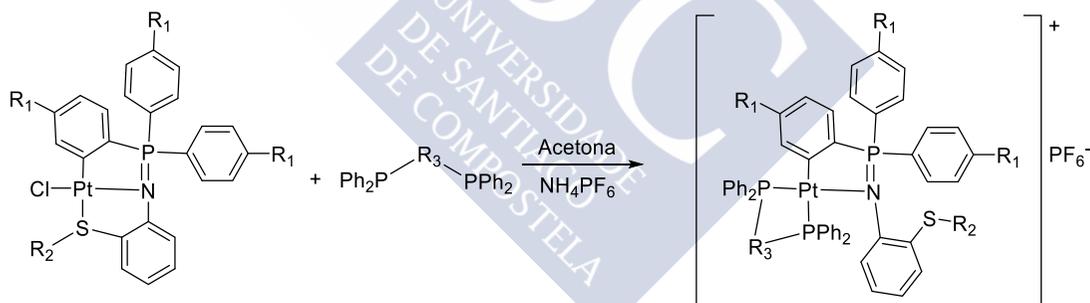


Figura 157. Formación de un compuesto con un ligando fosfina quelato

Procedimiento experimental

Se utilizaron cantidades molares equivalentes de ciclometalado de platino y de ligandos difosfina para obtener el compuesto con difosfina monocoordinada. Los ciclometalados de platino mostraron una reactividad distinta a sus análogos de paladio, los datos espectroscópicos mostraron que los dos fósforos de la difosfina se unen al átomo metálico, formando un quelato.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado de platino, NH_4PF_6 y de la fosfina correspondiente, al tubo se le realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona previamente desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 4 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recrystalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Derivados de Pt1 (R₁ = H, R₂ = Me)

Tabla 74. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pdt/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt1D	dppm	49.0	80	20.8
Pt1E	vdpp	25.2	40	10.4

Derivados de Pt2 (R₁ = Me, R₂ = Me)

Tabla 75. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd1/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt2D	dppm	22.9	40	9.7
Pt2E	vdpp	23.6	40	9.7

Derivados de Pt3 (R₁ = OMe, R₂ = Me)

Tabla 76. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pd1/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt3D	dppm	21.4	40	9.1
Pt3E	vdpp	22.1	40	9.1

No se consiguió resolver la mezcla de la reacción de los derivados de **Pt3**

Derivados de Pt4 (R₁ = H, R₂ = Ph)

Tabla 77. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pdt/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt4D	dppm	22.3	40	9.4
Pt4E	vdpp	23.0	40	9.4

Derivados de Pt5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 78. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt5D	dppm	21.0	40	8.9
Pt5E	vdpp	21.6	40	8.9

No se logró sintetizar el compuesto **Pt5D**, o estaba demasiado impuro.

Derivados de Pt6 ($R_1 = \text{OMe}$, $R_2 = \text{Ph}$)

Tabla 79. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt6D	dppm	19.7	40	8.3
Pt6E	vdpp	20.3	40	8.3

No se logró aislar al compuesto **Pt6D**

Caracterización de los compuestos ciclometalados de platino con dppm y vdpp mediante espectroscopia de RMN

La caracterización de estos compuestos quelato mediante espectroscopia de RMN de ^1H es muy complicada. Esto es debido a que los compuestos aquí sintetizados contienen hasta 9 anillos aromáticos que no son químicamente equivalentes, por lo que producen un gran número de señales en la zona aromática del espectro. Al tratarse sólo de un intervalo de 2 ppm, muchas de estas señales se solapan entre sí, lo que complica de forma significativa su asignación, como se puede observar en la (Figura 158).

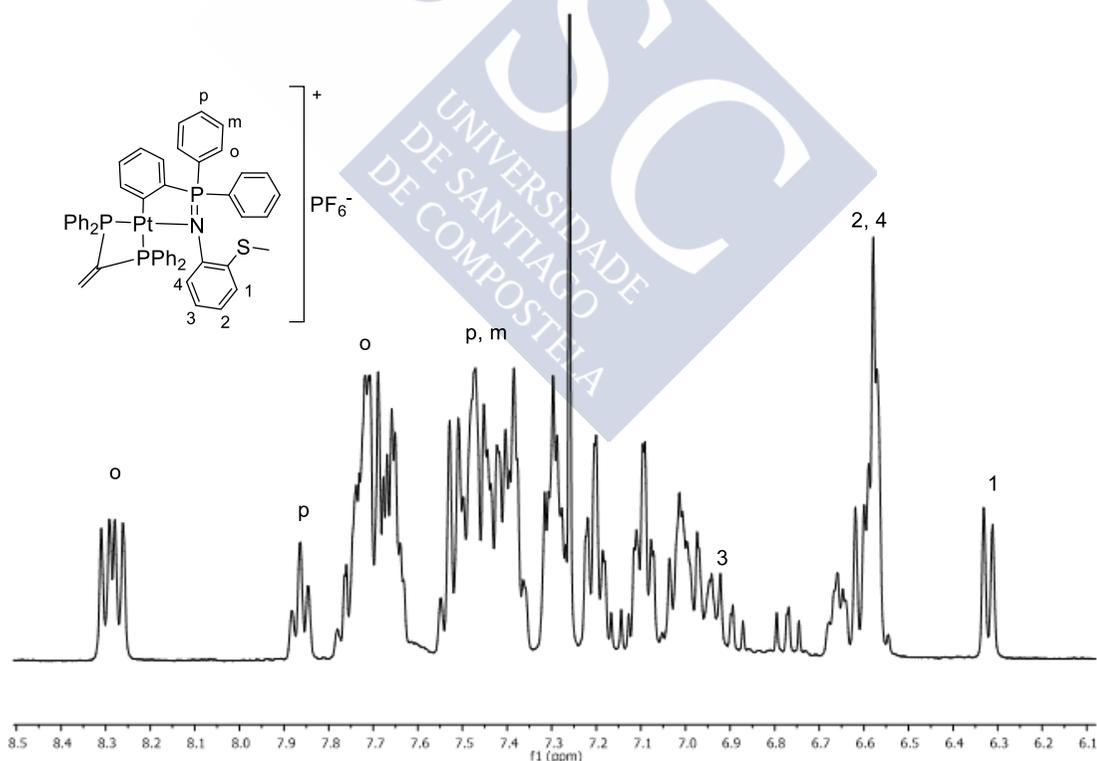


Figura 158. RMN de ^1H del compuesto Pd1E

El análisis de los RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ es mucho más sencillo de interpretar, además de que proporciona información muy valiosa sobre el modo de coordinación de la difosfina. Otra ventaja a tener en cuenta es que se pueden apreciar los satélites producidos por el acoplamiento de los núcleos de ^{31}P con los de ^{195}Pt (**Figura 159**). Cuando una fosfina se enlaza al átomo de platino, la constante de acoplamiento de los satélites es muy alta y se observó que varía en función del átomo que esté enlazado al platino en posición *trans*, siendo de entre 3300-3800 Hz si es carbono y de 1500 Hz se es nitrógeno.

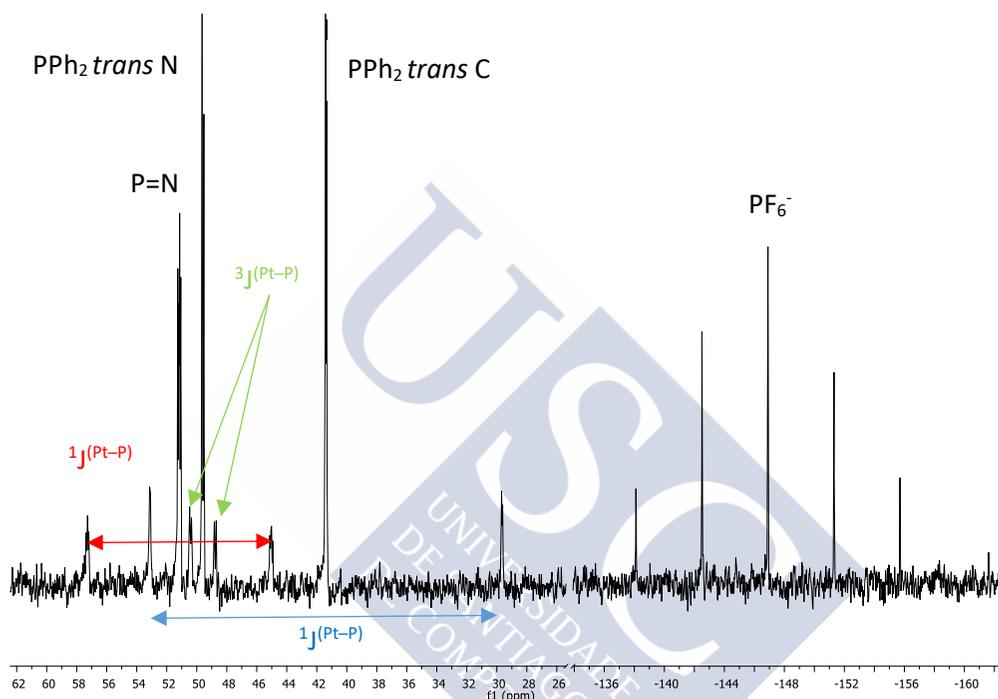
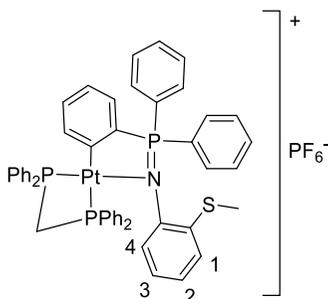


Figura 159. RMN de ^{31}P del compuesto Pt1E

Datos analíticos

Pt1D



Fórmula molecular: C₅₀H₄₃F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.5; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 53.6; H, 3.9; N, 1.4; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.89 (s, 3H, CH₃S) 4.31 (m, 2H, CH₂dppm) 6.21 (m, 1H, H-ArPt) 6.65 (m, 5H, H1, H2, H3, H-ArPt) 7.09 (m, 6H, H4, H-ArPt, Ph₂P) 7.54 (m, 22H, Ph₂P, *m*-Ar, *p*-Ar) 8.07 (m, 4H, *o*-Ar)

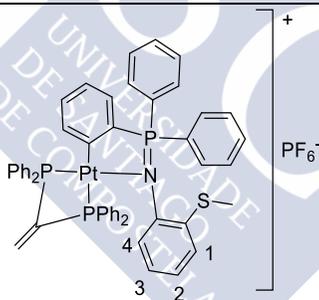
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 146.91 (sp, PF₆⁻) -41.05 (d, ²J^{P-P} 44.4 Hz, ¹J^{P-Pt} 3378.2 Hz, PPh₂ *trans* C) -37.67 (dd, ²J^{P-P} 44.4 Hz ³J^{P-P} 14.7 Hz, ¹J^{P-Pt} 1567.4 Hz, PPh₂ *trans* N) 51.17 (d, ³J^{P-P} 14.7 Hz, ²J^{P-Pt} 275.7 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1281 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 82.8 %

Pt1E



Fórmula molecular: C₅₀H₄₃F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.0; H, 3.8; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 54.2; H, 4.0; N, 1.1; S, 2.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.91 (s, 3H, CH₃S) 6.32 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H1) 6.58 (m, 4H, H2, H4, H-ArPd) 6.66 (m, 1H, H-ArPd) 6.83 (m, 1H, CH₂) 6.99 (m, 3H, H3, CH₂, H-ArPd) 7.09 (dt, 2H, ³J^{H-H} 7.7 ⁴J^{H-P} 2.0 Hz, *m*-Ph₂P) 7.20 (dt, 2H, ³J^{H-H} 7.7 ⁴J^{H-P} 2.0 Hz, *m*-Ph₂P) 7.29 (m, 4H, *o*-Ph₂P, *m*-Ph₂Ppt) 7.46 (m, 11H, *o*-Ph₂P, *p*-Ph₂P, *m*-Ph₂Ppt, *p*-Ar, *m*-Ar) 7.70 (m, 8H, *p*-Ph₂Ppt, *o*-Ar, *o*-Ph₂Ppt) 7.86 (t, 1H, ³J^{H-H} 7.2 Hz, *p*-Ar) 8.29 (dd, 2H, ³J^{H-H} 7.2 ³J^{H-P} 12.2 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 41.38 (d, ³J^{P-P} 12.1 Hz, ¹J^{P-Pt} 3798.8 Hz, PPh₂ *trans* C) 49.58 (d, ³J^{P-P} 19.2 Hz, P=N, ²J^{P-Pt} 264.3 Hz) 51.16 (dd, ³J^{P-P} 19.2 ³J^{P-P} 12.1 Hz, ¹J^{P-Pt} 1682.4 Hz, PPh₂ *trans* N)

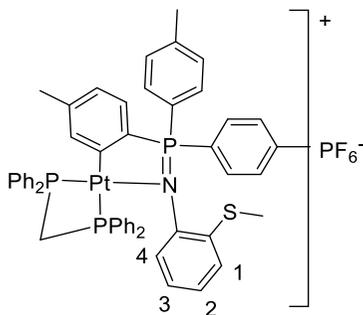
IR: ν(P=N): 1283 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 71.5 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt2D



Fórmula molecular: C₅₃H₄₉F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 54.6; H, 4.2; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 54.7; H, 4.3; N, 1.3; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.91 (s, 6H, CH₃Ar) 2.33 (s, 3H, CH₃S) 2.55 (s, 3H, CH₃S) 4.33 (m, 2H, CH₂dppm) 6.24 (m, 1H, H-ArPt) 6.63 (m, 5H, H1, H2, H3, H-ArPt) 7.02 (m, 9H, H4, Ph₂P) 7.62 (m, 20H, Ph₂P, H-Ar)

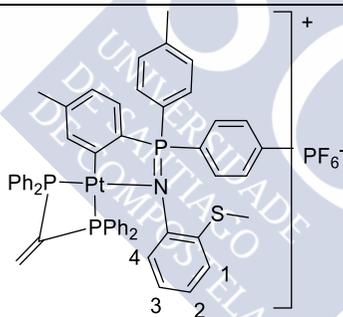
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) -40.40 (d, ²J^{P-P} 43.1 Hz, ¹J^{P-Pt} 3407.8 Hz, PPh₂ trans C) -36.30 (dd, ²J^{P-P} 43.1 Hz ³J^{P-P} 14.0 Hz, ¹J^{P-Pt} 1525.0 Hz, PPh₂ trans N) 50.89 (d, ³J^{P-P} 14.0 Hz, ²J^{P-Pt} 266.6 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1281 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 80.4 %

Pt2E



Fórmula molecular: C₅₄H₄₉F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.1; H, 4.2; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 55.0; H, 4.1; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.88 (s, 3H, CH₃Ar) 1.95 (s, 3H, CH₃S) 2.28 (s, 3H, CH₃Ar) 2.59 (s, 3H, CH₃Ar) 6.29 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H1) 6.55 (m, 4H, H2, H4, H-ArPt) 6.67 (m, 1H, H3) 6.96 (m, 1H, CH₂) 7.08 (m, 4H, CH₂, m-Ph₂P, H-ArPd) 7.17 (dt, 2H, ³J^{H-H} 7.4 ⁴J^{H-P} 1.6 Hz, m-Ph₂P) 7.41 (m, 15H, o-Ph₂P, o-Ph₂Ppt, m-Ph₂Ppt, m-Ar, p-Ar) 7.60 (dd, 2H, ³J^{H-H} 8.0 ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar) 7.73 (m, 3H, p-Ar, m-Ar) 8.27 (dd, 2H, ³J^{H-H} 7.4 ³J^{H-P} 12.1 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 41.18 (d, ²J^{P-P} 12.5 Hz, ¹J^{P-Pt} 3806.5 Hz, PPh₂ trans C) 49.72 (d, ²J^{P-P} 19.0 Hz, ²J^{P-Pt} 272.28 Hz, P=N) 50.72 (dd, ²J^{P-P} 19.0 ²J^{P-P} 12.5 Hz, ¹J^{P-Pt} 1971.5 Hz, PPh₂ trans N)

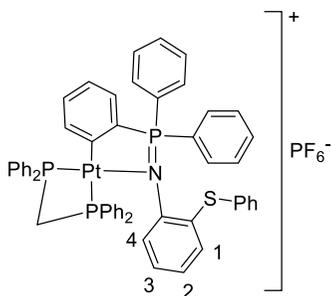
IR: ν(P=N): 1283 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 72.4 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt4D



Fórmula molecular: C₅₅H₄₅F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.6; H, 3.8; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 55.5; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 4.38 (m, 1H, CH₂dppm) 5.96 (m, 1H, H-ArPt) 6.44 (m, 1H, H2) 6.60 (m, 1H, H3) 6.76 (m, 5H, H1, H4, o-PhS, H-ArPt) 7.00 (m, 1H, H-ArPt) 7.05 (m, 2H, m-PhS) 7.14 (m, 1H, H-ArPt) 7.26 (m, 7H, p-PPhS, p-Ph₂P, m-Ph₂P) 7.38 (m, 6H, o-Ph₂P m-Ph₂Ppt) 7.51 (m, 4H, m-Ph₂Ppt, o-Ph₂Ppt) 7.64 (m, 9H, o-Ph₂Ppt, p-Ph₂Ppt, p-Ar, m-Ar) 7.81 (m, 1H, p-Ar) 8.06 (m, 2H, o-Ar) 8.23 (m, 2H, o-Ar)

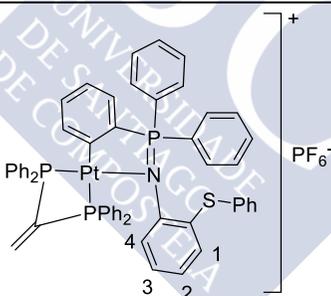
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) -40.44 (d, ²J^{P-P} 45.4 Hz, ¹J^{P-Pt} 3375.0 Hz, PPh₂ trans C) -37.49 (dd, ²J^{P-P} 45.4 Hz, ³J^{P-P} 16.3 Hz, ¹J^{P-Pt} 1551.4 Hz, PPh₂ trans N) 52.46 (d, ³J^{P-P} 16.3 Hz, ²J^{P-Pt} 72.27 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1281 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 79.0 %

Pt4E



Fórmula molecular: C₅₆H₄₅F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.2; H, 3.8; N, 1.2; S, 2.3

% Experimental: C, 56.5; H, 4.0; N, 1.1; S, 2.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.10 (m, 3H, CH₂ + H-ArPt) 6.45 (m, 1H, H2) 6.59 (m, 1H, H3) 6.72 (m, 5H, o-PhS, H1, H-ArPt) 7.03 (m, 3H, m-PhS, H4) 7.15 (m, 1H, H-ArPt) 7.26 (m, 5H, p-PhS, Ph₂P) 7.40 (m, 7H, Ph₂P, p-Ar) 7.60 (m, 14H, m-Ar, Ph₂Ppt) 7.81 (t, 1H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, p-Ar) 8.03 (dd, 2H, ³J^{H-H} 7.7, ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar) 8.17 (dd, 2H, ³J^{H-H} 7.6, ³J^{H-P} 12.7 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.92 (sp, PF₆⁻) -19.41 (d, ²J^{P-P} 29.6 Hz, ¹J^{P-Pt} 3462.7 Hz, PPh₂ trans C) -10.19 (dd, ²J^{P-P} 29.6, ²J^{P-P} 18.7 Hz, ¹J^{P-Pt} 1634.9 Hz, PPh₂ trans N) 52.27 (d, ²J^{P-P} 18.7 Hz, ²J^{P-Pt} 279.3 Hz, P=N)

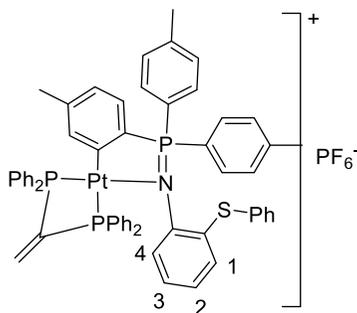
IR: ν(P=N): 1281 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 66.1 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt5E



Fórmula molecular: C₅₉H₅₁F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.2; H, 4.2; N, 1.1; S, 2.6

% Experimental: C, 57.3; H, 4.3; N, 1.1; S, 2.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.94 (s, 3H, CH₃Ar) 2.39 (s, 3H, CH₃ArPt) 2.54 (s, 3H, CH₃Ar) 5.97 (m, 1H, H-ArPt) 6.14 (m, 2H, CH₂) 6.45 (m, 1H, H₂) 6.57 (m, 1H, H₃) 6.65 (m, 4H, o-PhS, p-PPh₂) 6.73 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H₁) 6.95 (m, 1H, H-ArPt) 7.05 (m, 3H, H₄, m-Ar) 7.17 (m, 5H, m-PhS, H-ArPt, m-Ar) 7.26 (m, 2H, p-PhS, p-Ph₂Ppt) 7.42 (m, 8H, m-PPh₂, m-PPh₂Pt) 7.59 (m, 9H, o-PPh₂Pt, p-Ph₂Ppt, o-PPh₂) 7.89 (dd, 2H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar) 8.16 (dd, 2H, ³J^{H-H} 7.6, ³J^{H-P} 12.6 Hz, o-Ar)

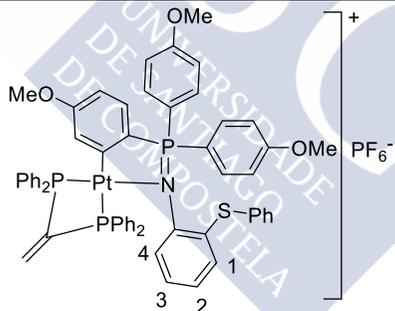
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) -18.53 (d, ²J^{P-P} 30.5 Hz, ¹J^{P-Pt} 3462.5 Hz, PPh₂ trans C) -9.38 (dd, ²J^{P-P} 30.5 Hz, ²J^{P-P} 18.8 Hz, ¹J^{P-Pt} 1622.8 Hz, PPh₂ trans N) 52.68 (d, ²J^{P-P} 18.8 Hz ²J^{P-Pt} 285.0 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1283 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 79.2 %

Pt6E



Fórmula molecular: C₅₉H₅₁F₆NO₃P₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.1; H, 4.0; N, 1.1; S, 2.5

% Experimental: C, 55.3; H, 3.9; N, 1.1; S, 2.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.23 (s, 3H, MeOAr) 3.82 (s, 3H, MeOArPt) 3.98 (s, 3H, MeOAr) 6.08 (m, 3H, CH₂, H-ArPt) 6.43 (m, 1H, H₂) 6.58 (m, 1H, H₃) 6.72 (m, 5H, o-PhS, H₁, p-Ph₂P) 6.82 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, m-Ar) 7.04 (m, 3H, H-ArPt + H₄) 7.17 (m, 5H, m-Ar, m-PhS, p-Ph₂Ppt) 7.26 (m, 1H, p-PhS) 7.42 (m, 7H, p-Ph₂Ppt, m-Ph₂P, m-Ph₂Ppt) 7.59 (m, 10H, o-Ph₂Ppt, m-Ph₂Ppt, o-Ph₂P) 7.92 (dd, ³J^{H-H} 8.7, ³J^{H-P} 11.4 Hz, o-Ar) 8.15 (dd, ³J^{H-H} 7.6, ³J^{H-P} 12.5 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) -18.32 (d, ²J^{P-P} 30.8 Hz, ¹J^{P-Pt} 3429.9 Hz, PPh₂ trans C) -10.04 (dd, ²J^{P-P} 30.8 Hz, ²J^{P-P} 17.2 Hz ¹J^{P-Pt} 1650.6 Hz, PPh₂ trans N) 51.81 (d, ²J^{P-P} 17.2 Hz ²J^{P-Pt} 272.0 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 80.3 %

Reactividad de los compuestos ciclometalados de platino frente a dppp, dppb y dppf

Se estudió la reactividad de los compuestos ciclometalados de platino frente a ligandos difosfina, cuyos átomos de fósforo estaban separados por una cadena espaciadora de un tamaño relativamente largo. De las múltiples posibilidades de coordinación, se observó que la formación de compuestos con fosfina actuando como un ligando puente era la más favorable. Para elaborar esta reacción se debe emplear medio equivalente de difosfina (**Figura 160**).

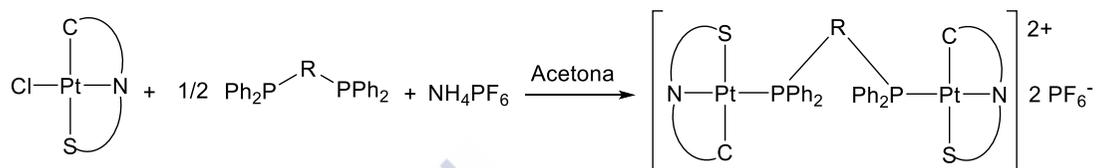


Figura 160. Síntesis general de compuestos ciclometalados de platino con ligandos fosfina puente

El hecho de utilizar cantidades equimolares de ligando fosfina y de compuesto ciclometalado no provoca cambios en el modo de coordinación de la fosfina, no se obtuvieron compuestos con fosfina actuando como ligando terminal ni quelato (**Figura 161**).

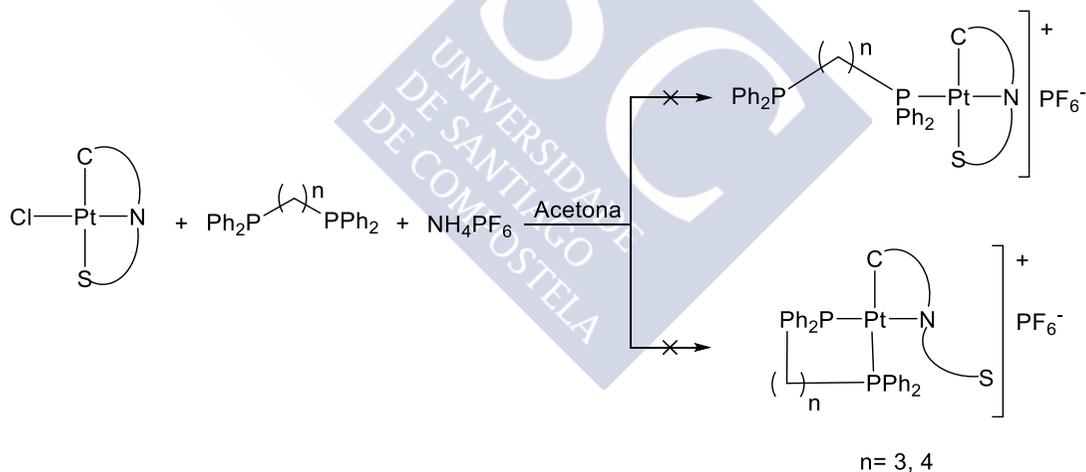


Figura 161. No se obtuvieron compuestos con ligandos fosfina quelato ni terminales

Con la difosfina ferroceno se obtuvo una mezcla de compuesto ciclometalado dinuclear y con fosfina actuando como un ligando terminal, utilizando cantidades equivalentes de fosfina y ciclometalado (**Figura 162**).

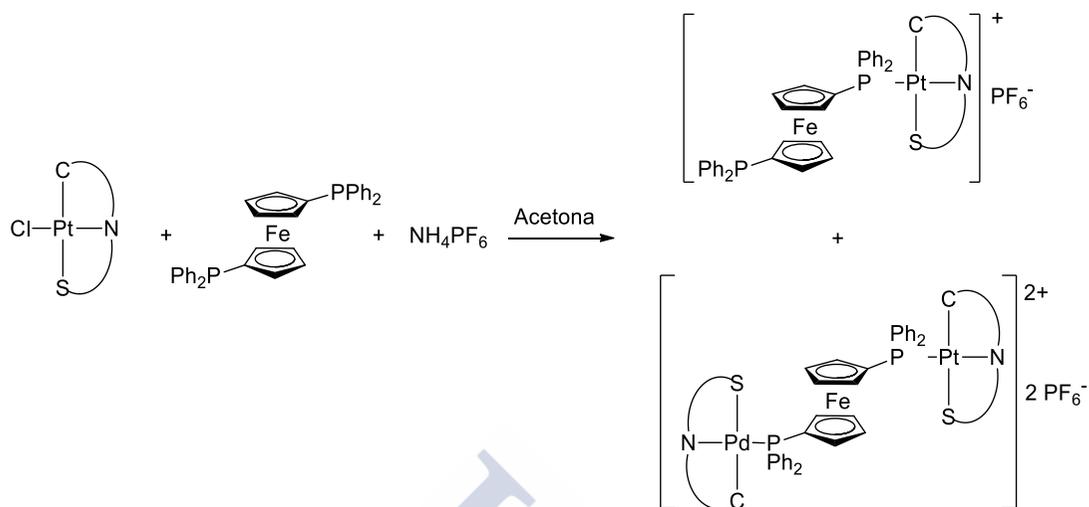
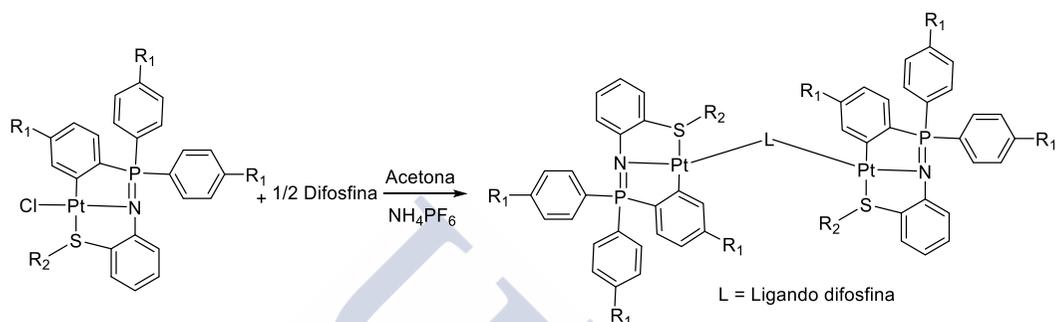


Figura 162. Obtención del compuesto con ligando fosfina dppf terminal mezclado con el compuesto dinuclear



Procedimiento experimental

Los ciclometalados de platino reaccionan con fosfinas con espaciadores grandes entre fósforos en relación 2:1 para dar lugar a compuestos en los que la fosfina está enlazada a dos unidades de ciclometalado. No se pudieron aislar compuestos con solo uno de los fósforos enlazados al átomo de platino ni cuando se utilizaron cantidades equimolares de fosfina y ciclometalado.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado y de NH_4PF_6 y medio equivalente de la fosfina correspondiente. Al tubo se le realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona desoxigenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recrystalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Derivados de Pt1 ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$)

Tabla 80. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt1/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt1F	dppp	9.8	30	7.8
Pt1G	dppb	27.2	80	20.8
Pt1H	dppf	17.6	40	10.4

Derivados de Pd2 ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Me}$)

Tabla 81. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt2/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt2F	dppp	12.3	40	9.7
Pt2G	dppb	12.7	40	9.7
Pt2H	dppf	16.5	40	11.2

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Derivados de Pt3 (R₁ = MeO, R₂ = Me)

Tabla 82. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt3/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt3F	dppp	11.5	40	9.1
Pt3G	dppb	11.9	40	9.1
Pt3H	dppf	15.4	40	9.1

Derivados de Pt4 (R₁ = H, R₂ = Ph)

Tabla 83. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt4/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt4F	dppp	11.9	40	9.4
Pt4G	dppb	12.4	40	9.4
Pt4H	dppf	16.1	40	9.4

Derivados de Pt5 (R₁ = Me, R₂ = Ph)

Tabla 84. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt5/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt5F	dppp	11.3	40	8.9
Pt5G	dppb	11.6	40	8.9
Pt5H	dppf	15.3	40	8.9

Derivados de Pt6 (R₁ = OMe, R₂ = Ph)

Tabla 85. Compuestos sintetizados y reactivos empleados

Compuesto	Fosfina	Fosfina/mg	Pt6/mg	NH ₄ PF ₆ /mg
Pt6F	dppp	10.6	40	8.3
Pt6G	dppb	10.9	40	8.3
Pt6H	dppf	14.2	40	8.3

Caracterización de los compuestos ciclometalados de platino con ligandos dppp, dppb y dppf mediante espectroscopia de RMN

Dado que los compuestos con ligandos fosfina puente son simétricos, las dos unidades de compuesto ciclometalado serán equivalentes en RMN. A pesar de que se esperaría obtener un espectro relativamente sencillo de interpretar, se comprobó que esta serie de compuestos proporcionan espectros con señales anchas y poco definidas, imposibilitando medir constantes de acoplamiento y, en ocasiones, los solapamientos con otras señales son tan acusados que son imposibles de distinguir unas de otras. Las señales de la cadena alifática de las fosfinas dppp y dppb aparecen a campo alto, y las correspondientes a los anillos ciclopentadienilo de la dppf se sitúan entre 4 y 4.5 ppm (**Figura 163**).

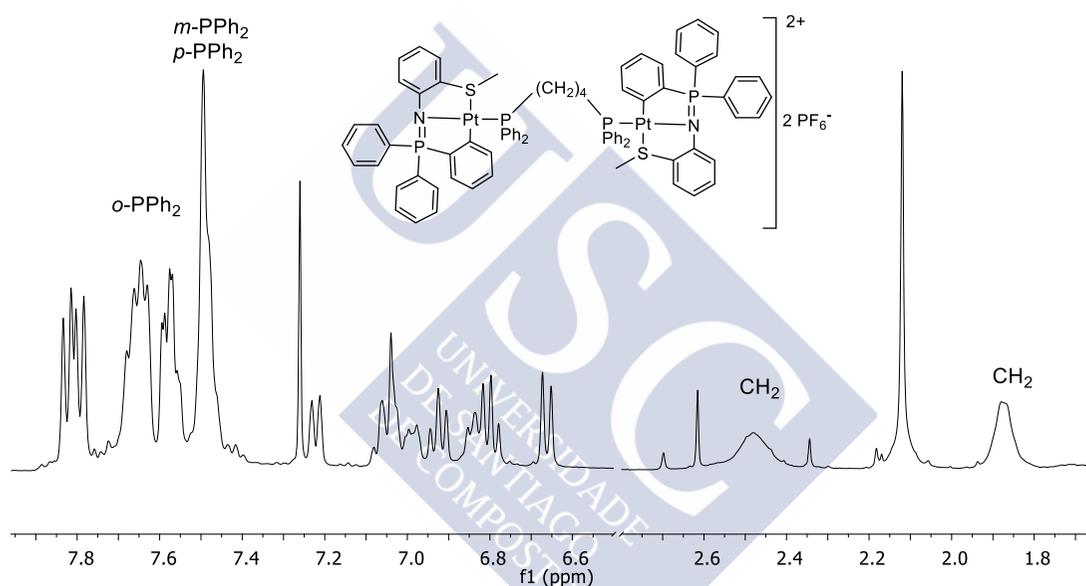


Figura 163. Espectro de RMN de ^1H del compuesto Pt1G

Si se comparan los espectros de ^1H del compuesto ciclometalado de partida y del compuesto con fosfina se puede observar que las señales pertenecientes a los protones de los arilos no metalados no sufren grandes desplazamientos. La señal correspondiente al protón *orto* metalado se apantalla fuertemente y no siempre se puede identificar, las señales del arilo o arilos enlazados al azufre no sufren grandes cambios, excepto un ligero apantallamiento de la señal perteneciente a H4. Por otra parte, los protones de la fosfina se manifiestan en el espectro siempre de una forma similar: los protones en posición *meta* al fósforo producen las señales más apantalladas y los protones en *orto* las más despantalladas. En caso de no ser fosfinas *para*-sustituidas las señales de los protones en *para* aparecen en una situación intermedia a las dos anteriores. Estas señales suelen estar solapadas entre sí y con otras correspondientes al compuesto ciclometalado (**Figura 164**).

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

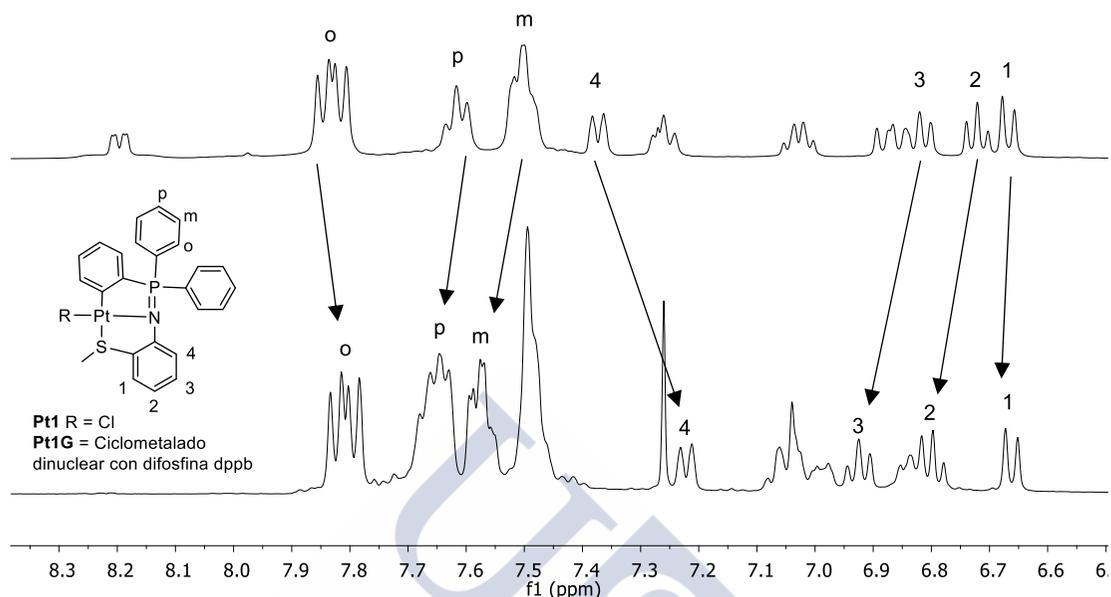


Figura 164: Comparación de los espectros de RMN de ^1H del compuesto Pt1 (arriba) y del compuesto puente Pd1G (abajo)

El análisis de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ es muy útil para determinar el modo de coordinación de la fosfina, ya que las señales son muy fáciles de identificar y asignar. En los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina puente, ambos fósforos son equivalentes en RMN, por lo que aparecerán como un único singlete (**Figura 165**). La aparición de satélites de ^{195}Pt permite la fácil asignación de las señales. El fósforo enlazado directamente al átomo de platino presentará una constante de acoplamiento en los satélites muy alta, del orden de 3850 Hz, mientras que el fósforo imínico, al estar separado por 3 enlaces del átomo metálico tendrá una constante de acoplamiento mucho menor, 315 Hz aproximadamente.

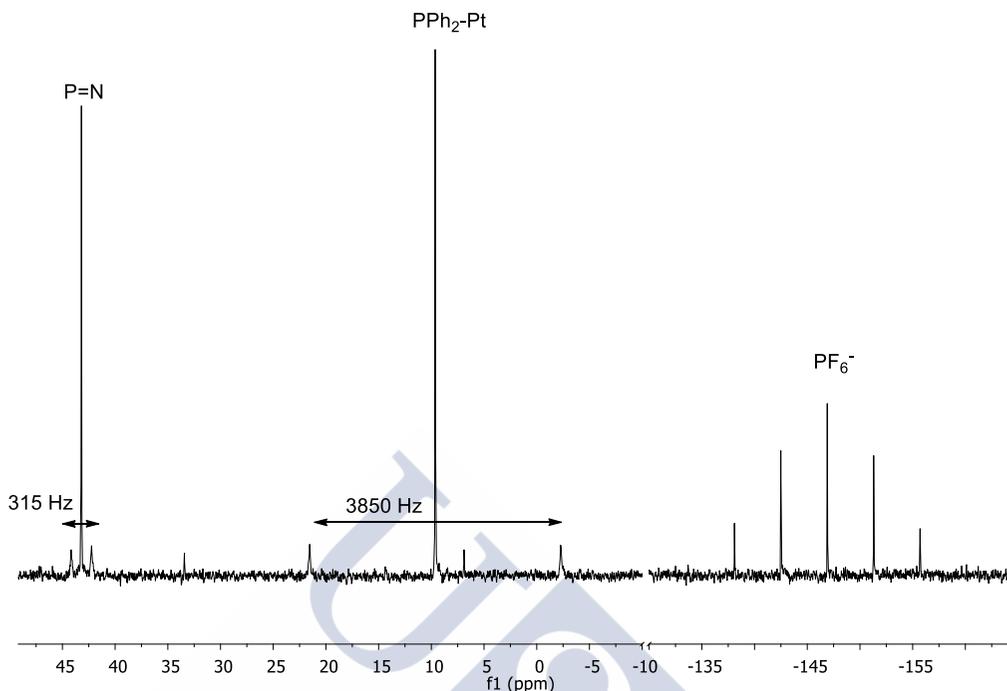


Figura 165: RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto Pt1G

El RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ también fue clave para identificar la formación de compuestos con ligandos difosfina terminal cuando se utilizaban cantidades equimolares de fosfina ferroceno y compuesto ciclometalado, aunque no se pudiese aislar (**Figura 166**).

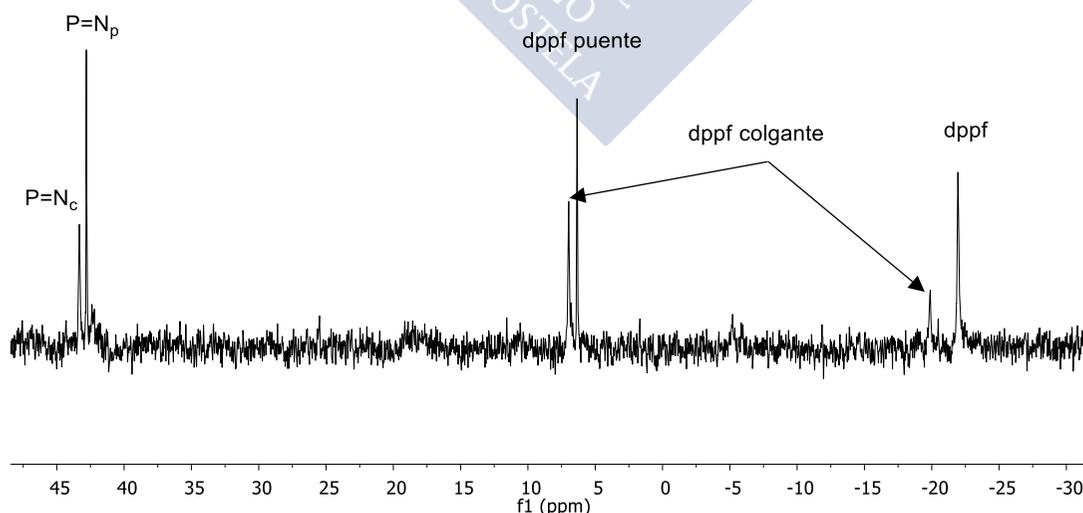
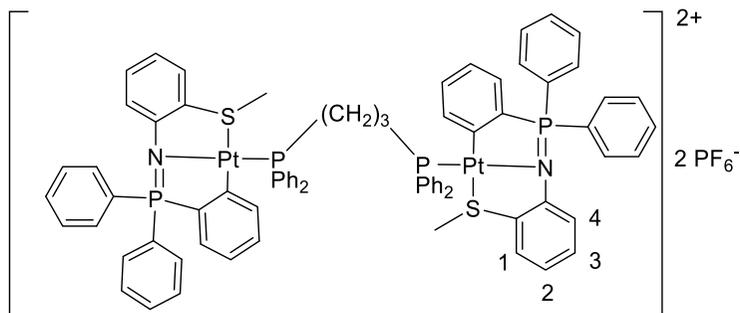


Figura 166: Se forma el compuesto con fosfina dppf terminal, pero muy impuro

Datos analíticos

Pt1F



Fórmula molecular: C₇₇H₆₈F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 49.0; H, 3.6; N, 1.5; S, 3.4

% Experimental: C, 49.2; H, 3.9; N, 1.5; S, 3.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.15 (m, 8H, CH₃S, CH₂) 2.98 (m, 4H, CH₂) 6.72 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.81 (m, 4H, H2, H-ArPd) 7.02 (m, 8H, H3, H-ArPd) 7.26 (m, 10H, H4, m-PPh₂) 7.35 (m, 4H, p-PPh₂) 7.49 (m, 8H, o-PPh₂) 7.62 (m, 12H, m-Ar, p-Ar) 7.81 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.8 ³J^{H-P} 12.2 Hz, o-Ar)

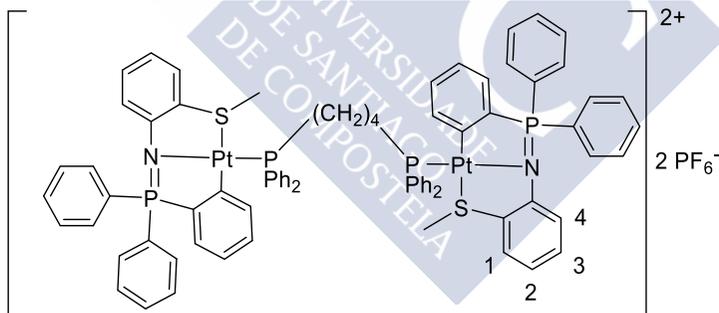
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 7.36 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3842.8 Hz) 44.45 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 319.8 Hz)

IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 79.8 %

Pt1G



Fórmula molecular: C₇₈H₇₀F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 49.2; H, 3.7; N, 1.5; S, 3.4

% Experimental: C, 49.3; H, 3.9; N, 1.6; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.88 (m, 4H, CH₂) 2.12 (s, 6H, CH₃S) 2.48 (m, 4H, CH₂) 6.66 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.81 (m, 4H, H2, H-ArPd) 6.92 (m, 2H, H3) 7.03 (m, 6H, H-ArPd) 7.72 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.49 (m, 12H, p-PPh₂, m-PPh₂) 7.57 (m, 8H, m-Ar) 7.65 (m, 12H, o-PPh₂, p-Ar) 7.81 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.5 ³J^{H-P} 12.3 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 9.64 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3856.1 Hz) 43.21 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 314.3 Hz)

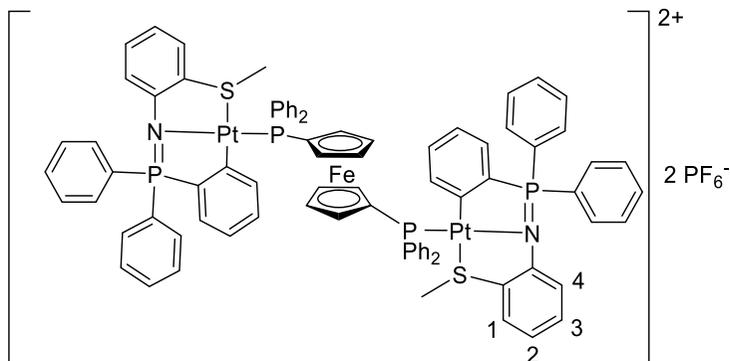
IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 77.0 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt1H



Fórmula molecular: C₈₄H₇₀F₁₂FeN₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 49.7; H, 3.5; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 49.6; H, 3.4; N, 1.3; S, 3.2

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.19 (s, 6H, CH₃S) 4.01 (s, 4H, H-Cp) 4.31 (s, 4H, H-Cp) 6.65 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.3 Hz, H1) 6.85 (m, 4H, H2, H-ArPd) 6.92 (m, 4H, H3, H-ArPd) 7.03 (m, 2H, H-ArPd) 7.12 (m, 2H, H-ArPd) 7.33 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.48 (dt, 8H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 2.1 Hz, m-Ar) 7.62 (m, 24H, PPh₂, p-Ar) 7.76 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.6 ³J^{H-P} 12.4 Hz, o-Ar)

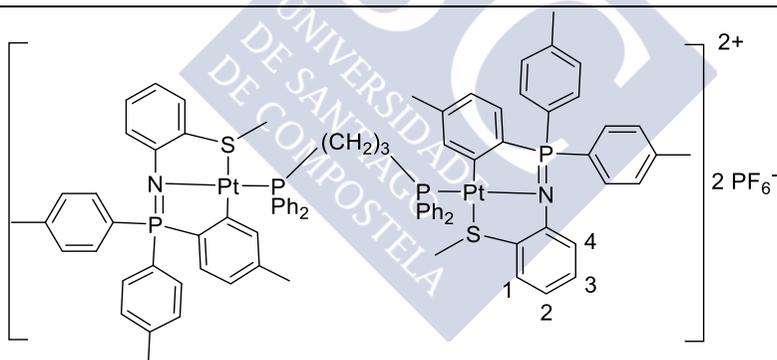
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) 6.32 (s, PPh₂Cp, ¹J^{P-Pt} 3939.4 Hz) 42.85 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 330.1 Hz)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 65.4 %

Pt2F



Fórmula molecular: C₈₃H₈₀F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.5; H, 4.1; N, 1.4; S, 3.3

% Experimental: C, 50.5; H, 4.1; N, 1.4; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.69 (s, 6H, CH₃ArPd) 2.23 (m, 8H, CH₃S, CH₂) 2.33 (s, 12H, CH₃Ar) 2.96 (m, 4H, CH₂) 6.67 (m, 2H, H-ArPd) 6.76 (m, 6H, H2, H1, H-ArPd) 6.87 (m, 2H, H-ArPd) 6.95 (m, 6H, H3, p-PPh₂) 7.15 (m, 10H, m-Ar, H4) 7.36 (m, 8H, o-PPh₂) 7.68 (m, 16H, o-Ar, o-PPh₂)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.85 (sp, PF₆⁻) 7.96 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3850.8 Hz) 44.66 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 339.6 Hz)

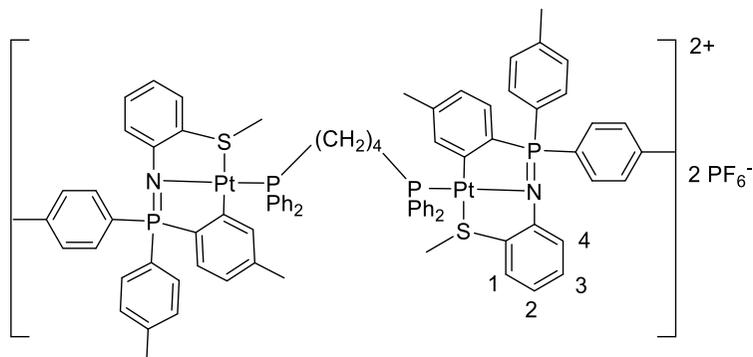
IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 75.2 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt2G



Fórmula molecular: C₈₄H₈₂F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.8; H, 4.2; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 50.9; H, 4.3; N, 1.5; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.70 (s, 6H, CH₃ArPd) 1.96 (m, 4H, CH₂) 2.16 (s, 6H, CH₃S) 2.39 (s, 12H, CH₃Ar) 2.60 (m, 4H, CH₂) 6.76 (m, 6H, H1, H2, H-ArPd) 6.90 (m, 6H, H3, H-Ar) 7.22 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.38 (m, 8H, m-Ar) 7.49 (m, 12H, p-PPh₂, m-PPh₂) 7.68 (m, 16H, o-Ar, o-PPh₂)

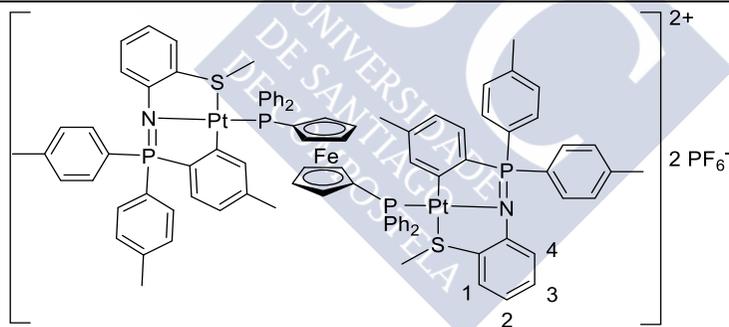
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.89 (sp, PF₆⁻) 9.49 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3874.5 Hz) 44.12 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 317.0 Hz)

IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 71.3 %

Pt2H



Fórmula molecular: C₉₀H₈₂F₁₂FeN₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 51.1; H, 3.9; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 51.0; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.76 (s, 6H, CH₃ArPd) 2.18 (s, 6H, CH₃S) 2.39 (s, 12H, CH₃Ar) 4.07 (s, 4H, H-Cp) 4.33 (s, 4H, H-Cp) 6.68 (m, 4H, H1, H-ArPd) 6.82 (m, 2H, H2) 6.90 (m, 6H, H3, H-ArPd) 7.35 (m, 10H, H4, m-PPh₂) 7.49 (td, 8H, ³J^{H-H} 7.6 ⁴J^{H-P} 1.9 Hz, m-Ar) 7.65 (m, 20H, o-PPh₂, o-Ar, p-PPh₂)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 6.70 (s, PPh₂Cp, ¹J^{P-Pt} 3940.6 Hz) 43.41 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 313.2 Hz)

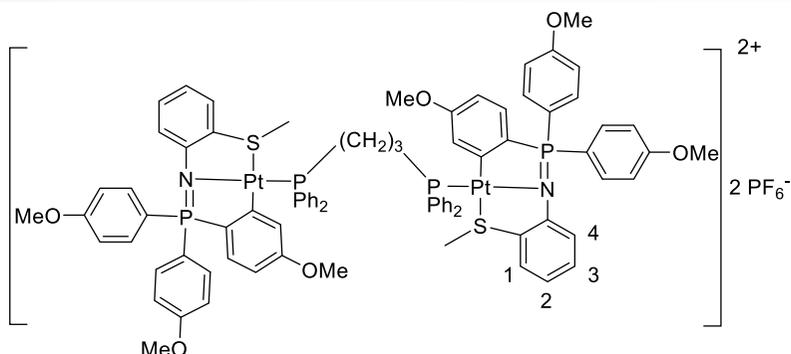
IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 77.4 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt3F



Fórmula molecular: C₈₃H₈₀F₁₂N₂O₆P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 48.2; H, 3.9; N, 1.4; S, 3.1

% Experimental: C, 48.4; H, 3.9; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.19 (m, 8H, CH₃S, CH₂) 2.96 (m, 10H, MeOArPd, CH₂) 3.84 (s, 12H, MeOAr) 6.50 (m, 2H, H-ArPd) 6.60 (m, 2H, H-ArPd) 6.77 (m, 4H, H1, H2) 7.00 (m, 12H, H-ArPd, H3, m-Ar) 7.17 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, H4) 7.35 (m, 16H, o-PPh₂, m-PPh₂) 7.70 (m, 12H, o-Ar, p-PPh₂)

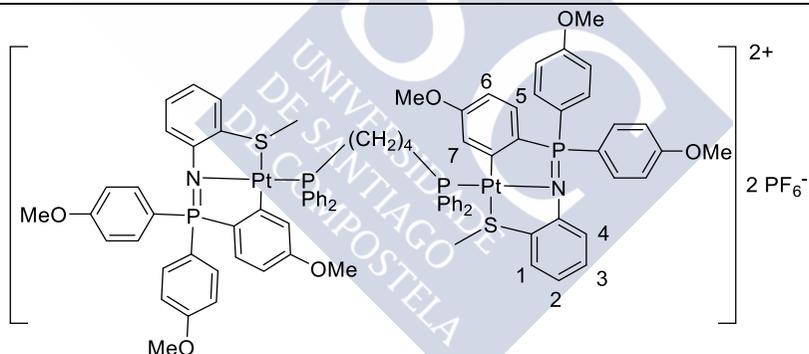
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 7.75 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3829.5 Hz) 44.00 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 307.2 Hz)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 84.4 %

Pt3G



Fórmula molecular: C₈₄H₈₂F₁₂N₂O₆P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 48.4; H, 4.0; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 48.6; H, 4.2; N, 1.4; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.95 (m, 4H, CH₂) 2.14 (s, 6H, CH₃S) 2.56 (m, 4H, CH₂) 3.04 (s, 6H, MeOArPt) 3.84 (s, 12H, MeOAr) 6.52 (m, 2H, H7) 6.60 (dt, 2H, ³J^{H-H} 8.4 ⁴J^{H-P} 2.7 Hz, H6) 6.73 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 6.77 (m, 2H, H2) 6.94 (m, 4H, H5, H3) 7.07 (d, 8H, ³J^{H-H} 8.6 Hz, m-Ar) 7.20 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 7.49 (m, 12H, m-PPh₂, p-PPh₂) 7.72 (dd, 16H, ³J^{H-H} 8.6 ³J^{H-P} 11.5 Hz, o-Ar, o-PPh₂)

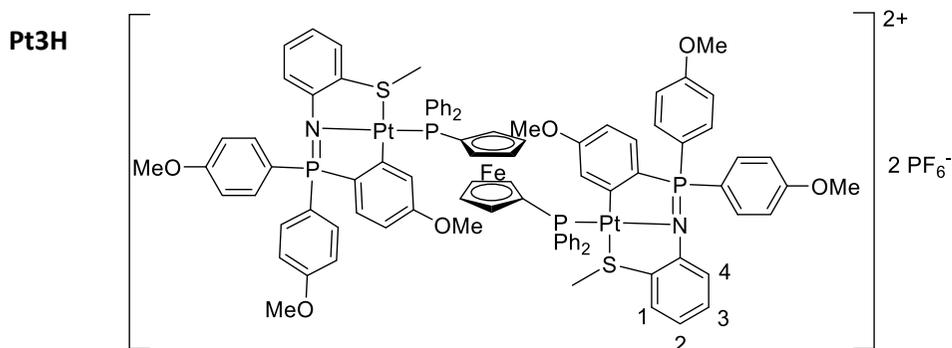
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 9.85 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3847.1 Hz) 43.21 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 297.2 Hz)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 87.1 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]



Fórmula molecular: C₉₀H₈₂F₁₂FeN₂O₆P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 48.9; H, 3.7; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 48.6; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.7

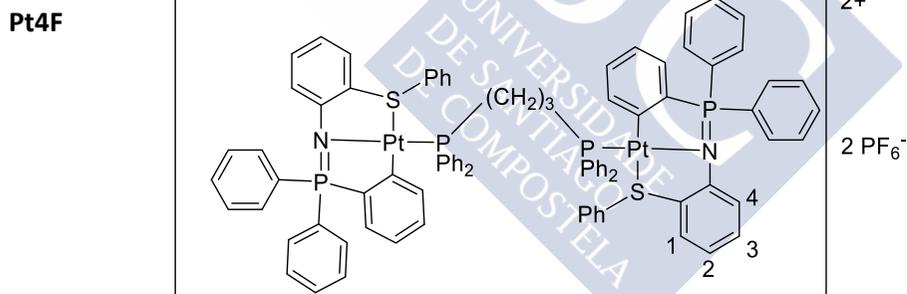
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.17 (s, 6H, CH₃S) 3.05 (s, 6H, MeOArPt) 3.83 (s, 12H, MeOAr) 4.09 (s, 4H, H-Cp) 4.42 (s, 4H, H-Cp) 6.53 (s, H-ArPt) 6.68 (m, 4H, H-ArPt, H1) 6.82 (m, 2H, H2) 6.99 (m, 12H, H-ArPt, H3, m-Ar) 7.32 (m, 2H, H4) 7.57 (m, 28H, PPh₂, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.94 (sp, PF₆⁻) 6.87 (s, PPh₂Cp, ¹J^{P-Pt} 3902.6 Hz) 42.65 (s, P=N, ¹J^{P-Pt} 322.2 Hz)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 89.9 %



Fórmula molecular: C₈₇H₇₂F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 51.9; H, 3.6; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 52.0; H, 3.8; N, 1.3; S, 3.3

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.22 (m, 2H, CH₂) 2.85 (m, 4H, CH₂) 6.74 (m, 2H, H2) 6.82 (m, 4H, H1, H3) 7.07 (m, 30H, H4, H-ArPd, m-PhS, o-PhS, p-PPh₂, m-PPh₂) 7.29 (m, 8H, m-Ar) 7.57 (m, 14H, p-PhS, p-Ar, o-PPh₂) 7.89 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.9, ³J^{H-P} 12.0 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 7.19 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3893.4 Hz) 44.59 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 311.0 Hz)

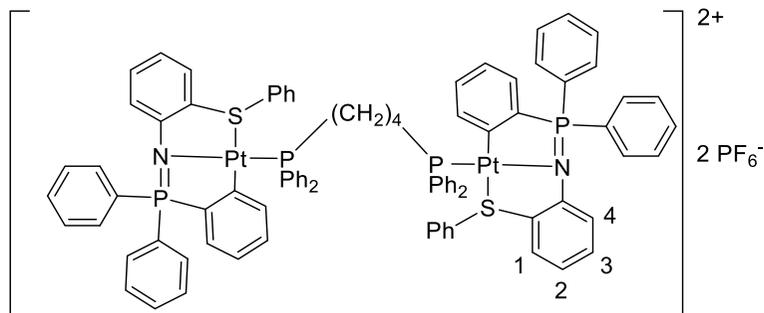
IR: ν(P=N): 1298 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 82.0 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt4G



Fórmula molecular: C₈₈H₇₄F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.1; H, 3.7; N, 1.4; S, 3.2

% Experimental: C, 55.2; H, 3.9; N, 1.5; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.28 (m, 4H, CH₂) 2.20 (m, 4H, CH₂) 6.72 (m, 2H, H₂) 6.75 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.5 Hz, H₁) 6.79 (d, 4H, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *o*-PhS) 6.93 (m, 6H, H₃, *H*-ArPd) 7.06 (m, 10H, H₄, *m*-PhS, *H*-ArPd) 7.20 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *p*-PhS) 7.34 (m, 16H, *m*-PPh₂, *o*-PPh₂) 7.47 (m, 4H, *p*-PPh₂) 7.58 (m, 8H, *m*-Ar) 7.68 (m, 4H, *p*-Ar) 7.84 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.6, ³J^{H-P} 12.3 Hz, *o*-Ar)

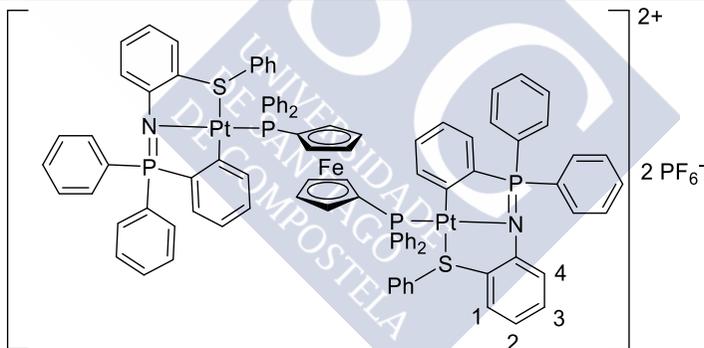
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 8.58 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3886.5 Hz) 42.97 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 309.9 Hz)

IR: ν(P=N): 1299 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 76.9 %

Pt4H



Fórmula molecular: C₉₄H₇₄F₁₂FeN₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.4; H, 3.5; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 52.5; H, 3.6; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 4.06 (m, 4H, *H*-Cp) 6.68 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H₁) 6.75 (m, 2H, H₂) 6.92 (m, 10H, *o*-PhS, H₃, *H*-ArPt) 7.16 (m, 18H, H₄, *H*-Ar, *m*-PhS, *o*-PPh₂) 7.26 (m, 2H, *p*-PhS) 7.32 (m, 8H, *m*-PPh₂) 7.59 (m, 16H, *p*-PPh₂, *m*-Ar, *p*-Ar) 7.79 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.8, ³J^{H-P} 12.3 Hz, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.86 (sp, PF₆⁻) 5.63 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3954.5 Hz) 42.56 (²J^{P-Pt} 331.5 Hz)

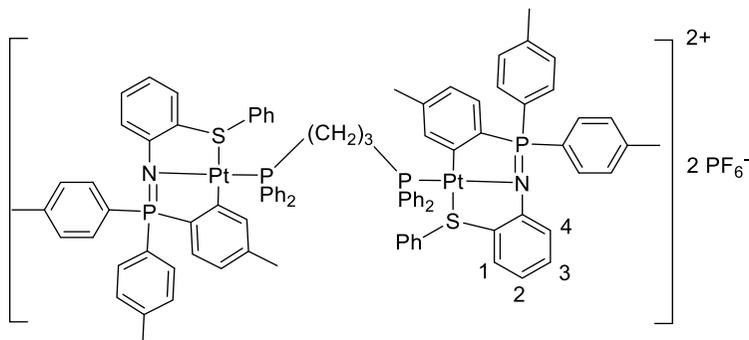
IR: ν(P=N): 1295 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 82.2 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt5F



Fórmula molecular: C₉₃H₈₄F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.3; H, 4.0; N, 1.3; S, 3.1

% Experimental: C, 53.2; H, 3.9; N, 1.3; S, 3.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.55 (s, 12H, CH₃Ar) 1.68 (s, 6H, CH₃ArPd) 2.87 (m, 4H, CH₂) 6.67 (m, 4H, H₂, H-ArPd) 6.81 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H₁) 6.88 (m, 4H, H-ArPd) 6.99 (m, 20H, H₃, H₄, o-PhS, m-PhS, m-PPh₂) 7.10 (m, 4H, p-PPh₂) 7.33 (m, 18H, p-PPhS, o-PPh₂, m-Ar) 7.74 (dd, 8H, ³J^{H-H} 7.9, ³J^{H-P} 11.9 Hz, o-Ar)

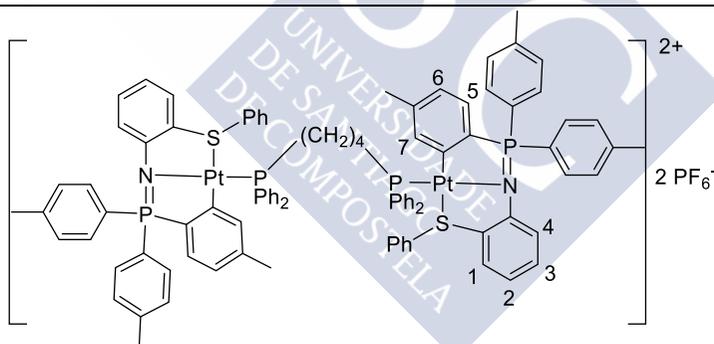
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.81 (sp, PF₆⁻) 8.12 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3880.6 Hz) 44.89 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 332.7 Hz)

IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 72.3 %

Pt5G



Fórmula molecular: C₉₄H₈₆F₁₂N₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.5; H, 4.1; N, 1.3; S, 3.0

% Experimental: C, 53.6; H, 4.3; N, 1.3; S, 3.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.70 (m, 4H, CH₂) 1.76 (s, 6H, CH₃ArPd) 2.41 (m, 16H, CH₂, CH₃Ar) 6.69 (m, 2H, H₂) 6.74 (m, 2H, H₇) 6.82 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H₁) 6.91 (m, 10H, o-PhS, H₃, H₅, H₆) 7.03 (m, 4H, m-PhS) 7.06 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.1 Hz, H₄) 7.18 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.4 Hz, p-PhS) 7.40 (m, 28H, Ph₂P, m-Ar) 7.72 (dd, 8H, ³J^{H-H} 8.0, ³J^{H-P} 12.1 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.85 (sp, PF₆⁻) 8.56 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3876.6 Hz) 44.03 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 323.8 Hz)

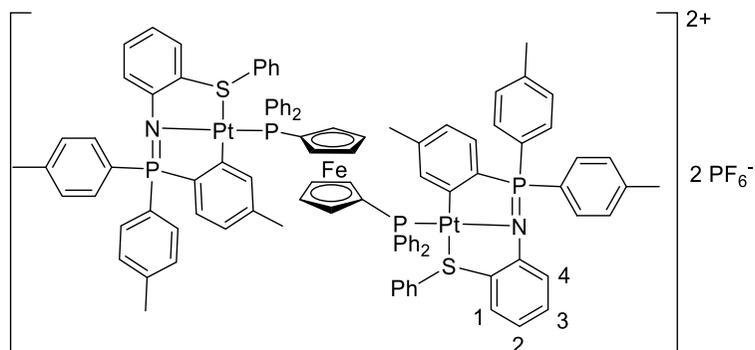
IR: ν(P=N): 1296 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 81.1 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt5H



Fórmula molecular: C₁₀₀H₈₆F₁₂FeN₂P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.6; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 53.4; H, 4.0; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.80 (s, 6H, CH₃ArPt) 2.34 (s, 12H, CH₃Ar) 4.03 (m, 8H, H-Cp) 6.63 (m, 2H, H-ArPt) 6.72 (m, 2H, H1, H2) 6.93 (m, 10H, H-Ar, H3, o-PhS) 7.17 (m, 12H, H4, m-PhS, o-PPh₂) 7.35 (m, 18H, p-PhS, m-PPh₂, m-Ar) 7.56 (m, 4H, p-PPh₂) 7.66 (m, 8H, o-Ar)

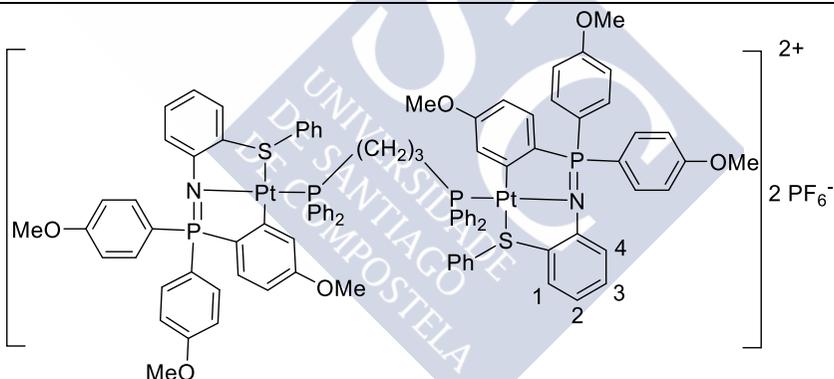
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.91 (sp, PF₆⁻) 5.89 (s, PPh₂Cp) 43.08 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1299 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 84.6 %

Pt6F



Fórmula molecular: C₉₃H₈₄F₁₂N₂O₆P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.9; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 51.0; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.16 (m, 2H, CH₂) 2.89 (m, 4H, CH₂) 3.00 (m, 6H, MeOArPd) 3.85 (m, 12H, MeOAr) 6.50 (m, 2H, H-ArPd) 6.63 (m, 2H, H-ArPd) 6.68 (m, 2H, H2) 6.85 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H1) 7.07 (m, 30H, H-ArPd, H3, H4, o-PhS, m-PhS, m-Ar, m-PPh₂) 7.34 (m, 14H, o-PPh₂, p-PhS, p-PPh₂) 7.75 (dd, 8H, ³J^{H-H} 8.7, ³J^{H-P} 11.3 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.83 (sp, PF₆⁻) 7.25 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3858.5 Hz) 44.13 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 323.3 Hz)

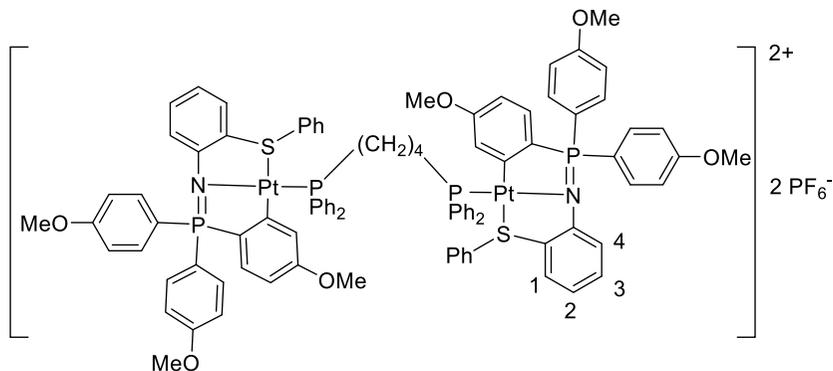
IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 74.2 %

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Pt6G



Fórmula molecular: C₉₄H₈₆F₁₂N₂O₆P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 51.1; H, 3.9; N, 1.3; S, 2.9

% Experimental: C, 51.3; H, 4.1; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.38 (m, 4H, CH₂) 3.09 (s, 6H, MeOArPt) 3.86 (s, 12H, MeOAr) 6.48 (m, 2H, H-ArPt) 6.64 (m, 2H, H-ArPt) 6.68 (m, 2H, H₂) 6.80 (d, 4H, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-PhS) 6.83 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, H₁) 6.95 (m, 4H, *m*-PhS) 7.06 (m, 14H, *m*-Ar, H-ArPt, H₃, H₄) 7.16 (m, 2H, *p*-PhS) 7.40 (m, 20H, Ph₂P) 7.76 (dd, 8H, ³J^{H-H} 8.8, ³J^{H-P} 10.8 Hz, *o*-Ar)

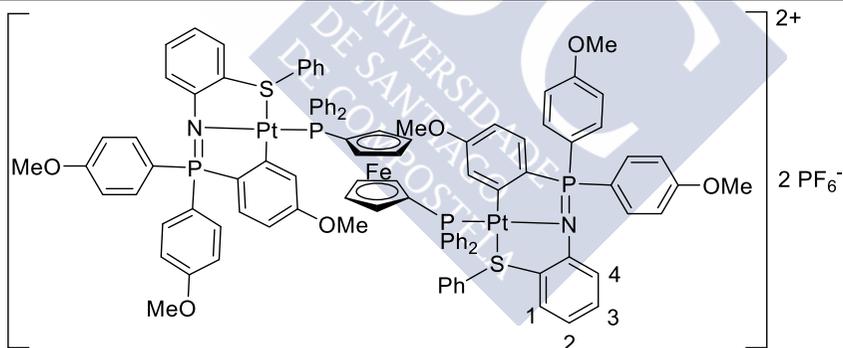
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.87 (sp, PF₆⁻) 9.03 (s, PPh₂, ¹J^{P-Pt} 3872.2 Hz) 43.24 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 314.4 Hz)

IR: ν(P=N): 1292 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 83.4 %

Pt6H



Fórmula molecular: C₁₀₀H₈₆F₁₂FeN₂O₆P₆Pt₂S₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 51.4; H, 3.7; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 51.3; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 3.06 (s, 6H, MeOArPt) 3.84 (m, 20H, MeOAr, H-Cp) 6.50 (m, 2H, H-ArPt) 6.73 (m, 6H, H₁, H₂) 7.06 (m, 30H, H₃, H₄, H-ArPt, PhS, *m*-Ar, *p*-PPh₂) 7.53 (m, 24H, *o*-PPh₂, *m*-PPh₂, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -146.90 (sp, PF₆⁻) 6.09 (s, PPh₂Cp, ¹J^{P-Pt} 3941.6 Hz) 42.49 (s, P=N, ²J^{P-Pt} 311.7 Hz)

IR: ν(P=N): 1294 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento: 78.8 %

Datos cristalográficos

Se obtuvieron cristales para difracción de rayos X por evaporación lenta de una disolución de cloroformo que contenía el compuesto **Pt5H**. En la **Figura RX 47** se muestra la estructura del compuesto, omitiéndose los átomos de hidrógeno y los contraiones de PF_6^- . El sistema cristalino es triclinico y el grupo espacial es $\text{P}\bar{1}$.

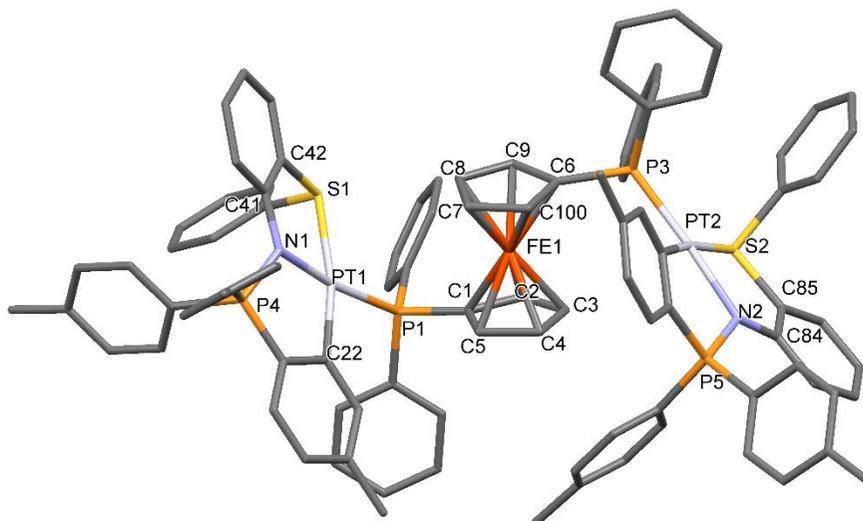


Figura RX 47. Representación tridimensional de la molécula de Pt5H

En esta otra imagen solo se muestra una subunidad de compuesto ciclometalado y los ángulos de enlace del centro metálico, los elipsoides representan una probabilidad del 50 % (**Figura RX 48**).

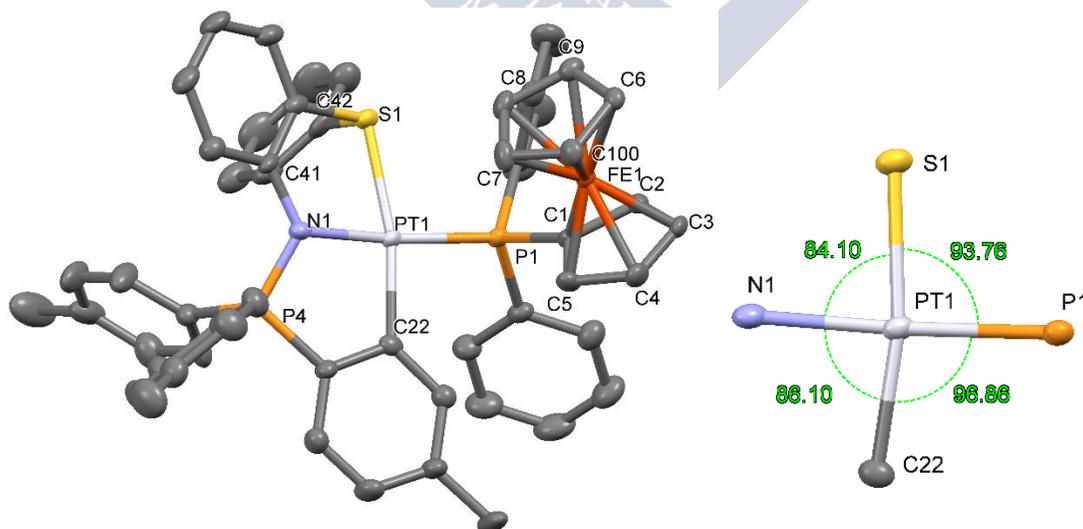


Figura RX 48. Se muestra una subunidad del paladaciclo (manteniendo los dos anillos ciclopentadienilo) y los ángulos de enlace del átomo de platino

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 86. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pt-P	2.235
Pt-S	2.342
Pt-C	2.048
Pt-N	2.079

La estructura obtenida muestra el compuesto en el cual el ligando dppf actúa como puente entre dos subunidades de compuesto ciclometalado. El platino tiene una configuración plano cuadrada, sumando sus ángulos de enlace 362.81° . Si se comparan los ángulos de enlace del compuesto ciclometalado de partida con los del compuesto con ligando fosfina se observa que los ángulos C-Pt-N y N-Pt-S disminuyen. También se observa un ligero alargamiento en la longitud de enlace del enlace Pt-C.

Se encontraron interacciones intermoleculares del tipo π - π *stacking* entre los anillos de anilina (**Figura RX 49**). La distancia entre los centroides de los anillos es de 3.906 \AA y están desplazados entre sí 2.096 \AA . Los planos en los que están contenidos son paralelos.

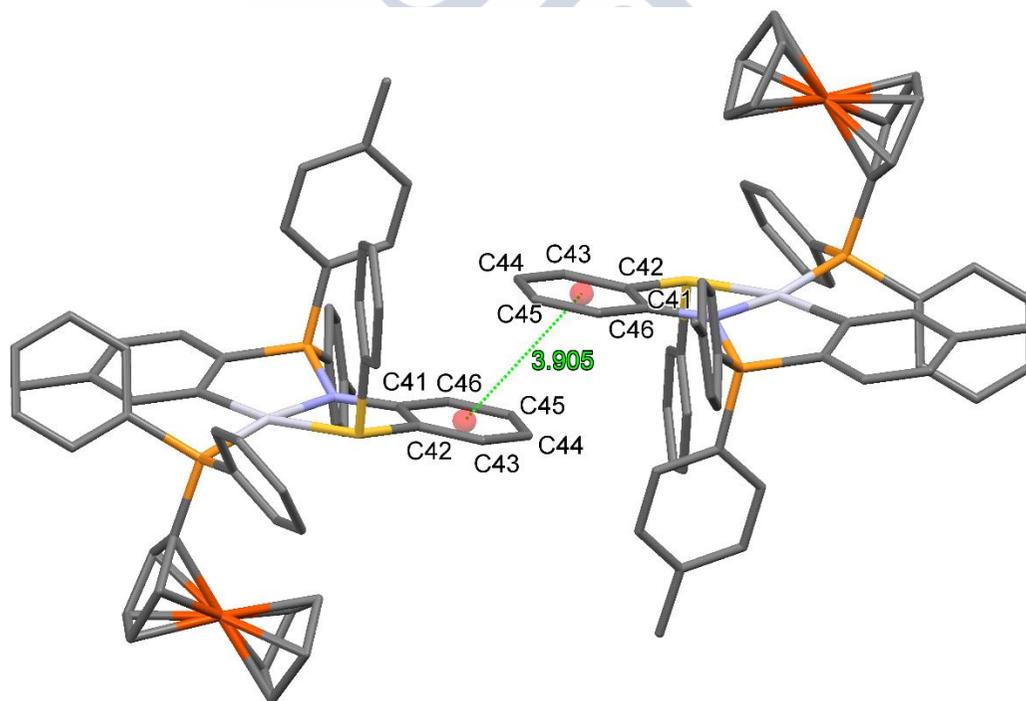


Figura RX 49. Interacciones intermoleculares de tipo π - π *stacking*

En la **Figura RX 50** se muestra como se produce el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad.

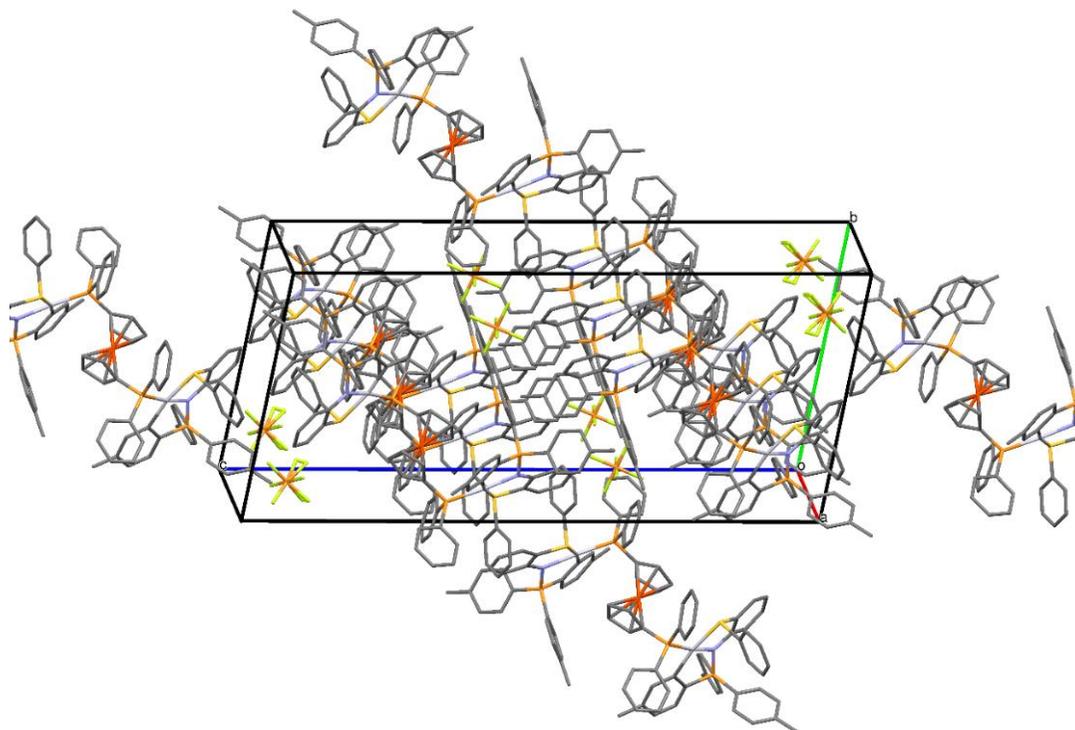


Figura RX 50. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Los anillos ciclopentadienilo del ferroceno adoptan una conformación eclipsada. También se puede apreciar que la disposición de los ciclopentadienilos no es paralela, si no que forman un ángulo de 6.33° (**Figura RX 51**).

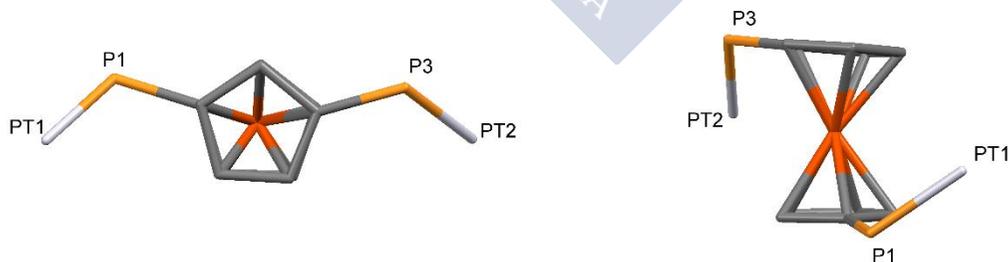


Figura RX 51. Conformación de los anillos de ciclopentadienilo

Capítulo 5: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Tridentados [C,N,S]

Tabla 87. Datos cristalográficos del compuesto Pt5H

Fórmula empírica	$C_{100}H_{86}F_{12}FeN_2P_6Pt_2S_2$
Masa molecular	2239.67
Temperatura	100.0(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11.6269(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.269(6)^\circ$ $b = 14.3826(11) \text{ \AA}$ $\beta = 91.020(5)^\circ$ $c = 32.792(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 98.703(5)^\circ$
Volumen	5309.6(7) (5) Å ³
Z	2
Densidad calculada	1.401 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	2.956mm ⁻¹
F(000)	2224
Tamaño del cristal	0.320 x 0.140 x 0.060 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	0.634-28.312°
Intervalo de h, k, l	-15<= h <=15, -19<= k <=19, -43<= l <=43
Reflexiones medidas/independientes	146582 / 26370 [$R_{int} = 0.0615$]
Datos/restricciones/parámetros	26370 / 8 / 1131
Bondad de ajuste según F^2	0.610
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0411$, $wR_2 = 0.1042$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0671$, $wR_2 = 0.1211$

Reactividad de los compuestos ciclometalados de platino frente a dppe.

La fosfina dppe tiene una cadena carbonada cuya longitud le permite reaccionar con compuestos ciclometalados para formar compuestos quelato y estructuras puente dinucleares.

Cuando se hacen reaccionar cantidades equimolares de difosfina y compuesto ciclometalado de platino en presencia de NH_4PF_6 se obtiene el correspondiente compuesto con el ligando fosfina formando un quelato y no se detecta la presencia de compuestos dinucleares (**Figura 167**). Se postula que la formación del compuesto quelato es muy favorable debido a que se forma un compuesto de coordinación con un anillo de 5 miembros.

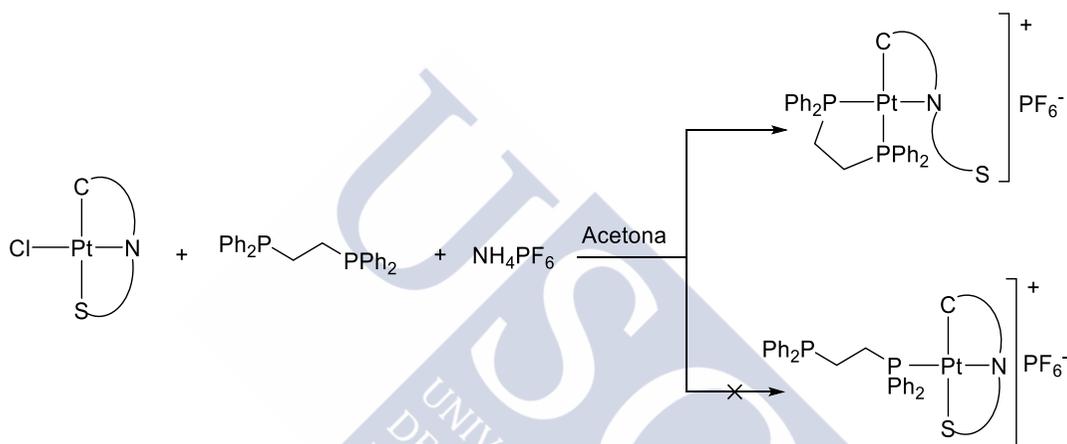


Figura 167. Sólo se obtuvieron compuestos con la difosfina actuando como un ligando quelato

La reacción entre el compuesto ciclometalado de platino y la fosfina dppe en relación 2:1 en presencia de NH_4PF_6 produjo una mezcla inseparable entre el compuesto quelato y el dinuclear (**Figura 168**).

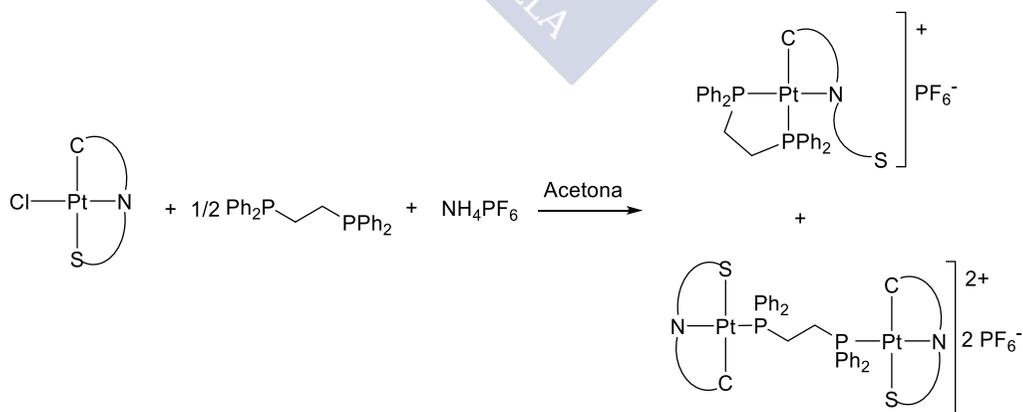
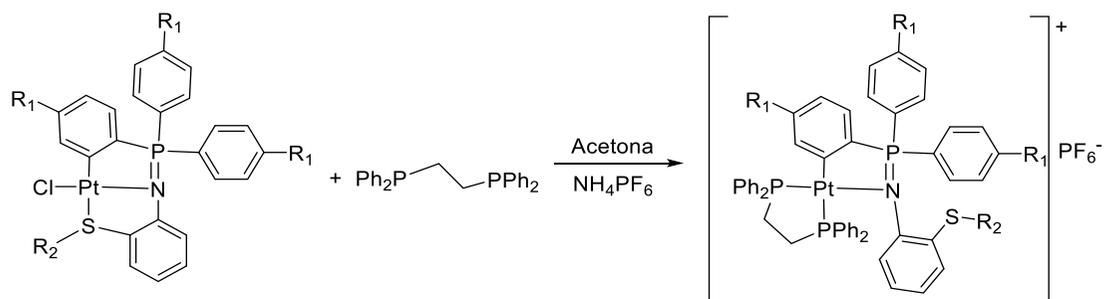


Figura 168: Mezcla obtenida al intentar sintetizar el compuesto dinuclear

Esquema



Procedimiento experimental

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares del compuesto ciclometalado de platino, NH_4PF_6 y de fosfina dppe. Se realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y luego se le añadieron 10 cm^3 de acetona previamente desoxygenada, y se agitó a temperatura ambiente. A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco. Después de 18 horas se centrifugó la disolución para eliminar el NH_4Cl formado, se evaporó a vacío, se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro para eliminar posibles restos de NH_4Cl . La disolución obtenida se recristalizó en hexano obteniéndose el compuesto deseado.

Compuesto	Ciclometalado	Fosfina/mg	Ciclometalado/mg	$\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{mg}$
Pt1I	Pt1	12.7	20	5.2
Pt2I	Pt2	11.9	20	4.9
Pt3I	Pt3	11.1	20	4.5
Pt4I	Pt4	11.5	20	4.7
Pt5I	Pt5	10.4	20	4.4
Pt6I	Pt6	10.2	20	4.2

No se consiguieron obtener los compuestos **Pt2I**, **Pt3I** y **Pt6I**.

Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos dppe mediante espectroscopia de RMN

Los compuestos ciclometalados de platino con ligandos quelato proporcionan señales en el espectro de RMN de ^1H muy similares a sus análogos de paladio (**Figura 169**). Al contrario que en otros compuestos ciclometalados de platino, no se observan los satélites del protón ortometalado debido al solapamiento de señales.

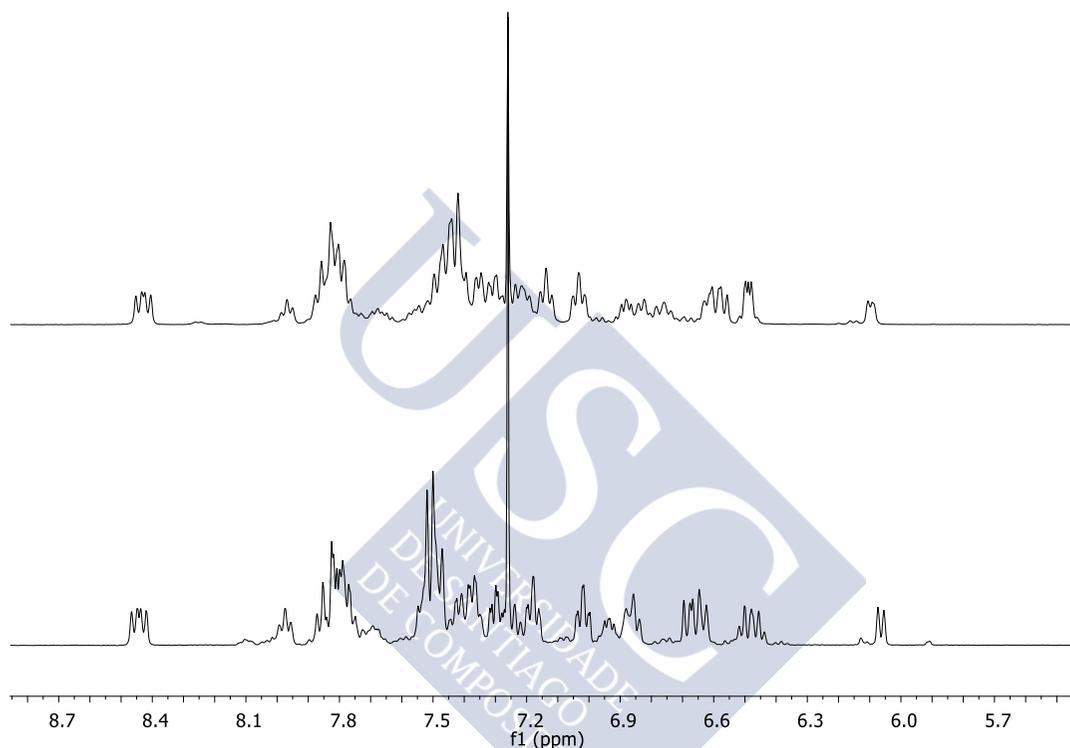


Figura 169: Comparación entre los espectros de ^1H del compuesto Pd1I (arriba) y Pt1I (abajo)

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ proporcionan información acerca del modo de coordinación de la difosfina. El acoplamiento entre los núcleos de ^{31}P y ^{195}Pt produce satélites, cuya constante de acoplamiento depende de los enlaces que separan los núcleos de fósforo y platino. Así el fósforo imínico presenta constantes de acoplamiento con el platino cercanas a los 265 Hz, el fósforo en posición *trans* al nitrógeno cercanas a los 1940 Hz y el fósforo en posición *trans* al carbono de 3750 Hz (**Figura 170**).

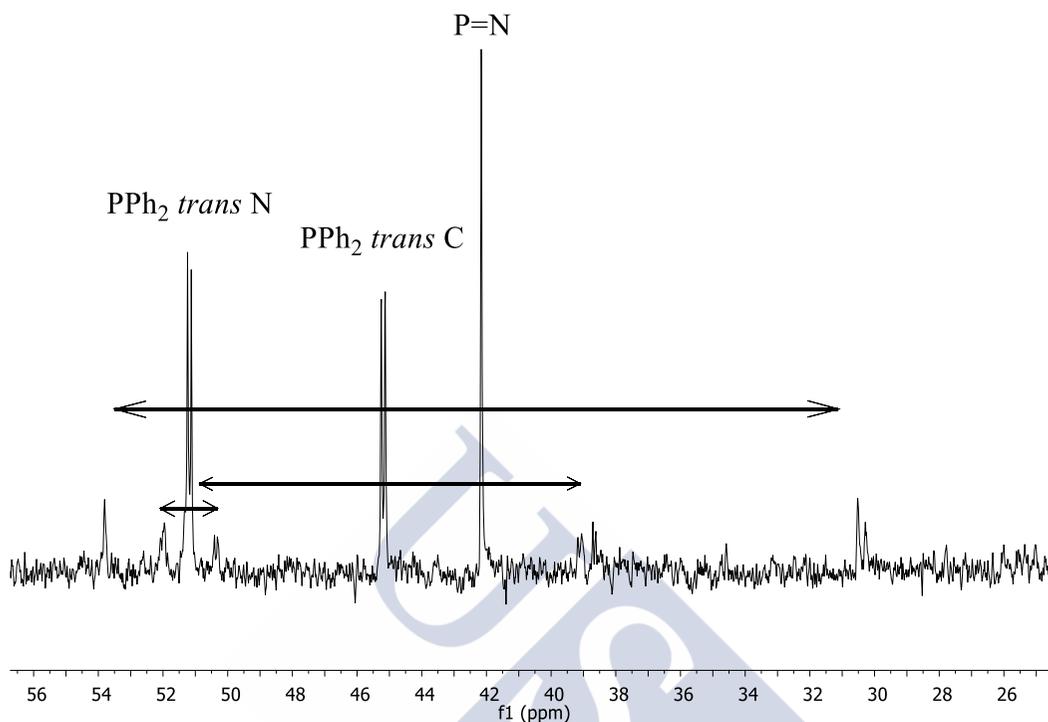


Figura 170: RMN de ^{31}P del compuesto Pt11

La espectroscopia de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ permite detectar la presencia de compuestos dinucleares en los que la difosfina actúa como ligando puente entre las dos unidades de ciclometalado de platino (**Figura 171**).

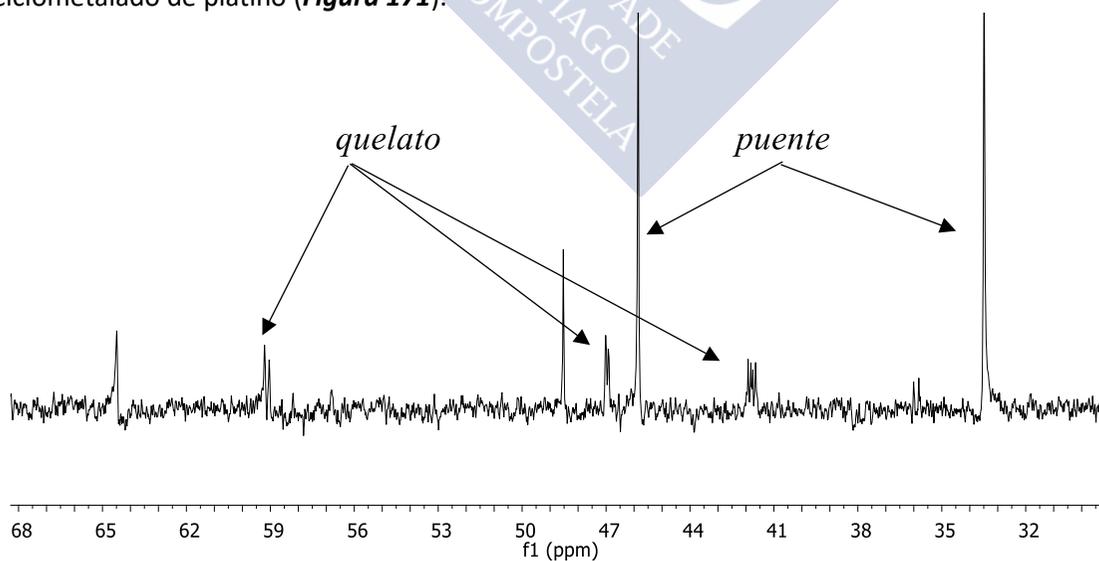
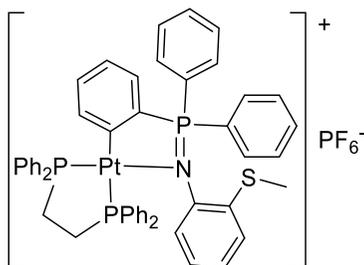


Figura 171: Mezcla de compuestos con ligandos fosfina dicoordinada quelato y puente

Datos analíticos

Pt1I



Fórmula molecular: C₅₁H₄₅F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 53.9; H, 4.0; N, 1.2; S, 2.8

% Experimental: C, 54.1; H, 4.1; N, 1.2; S, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.67 (m, 2H, CH₂dppm) 2.10 (s, 3H, CH₃S) 6.06 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, H-ArPt) 6.48 (m, 2H, CH₂dppm) 6.66 (m, 3H, H1, H-ArPt) 6.87 (m, 2H, H2, H3) 6.94 (m, 1H, H-ArPt) 7.02 (td, ³J^{H-H} 7.8 Hz, ⁴J^{H-P} 2.0 Hz, m-Ar) 7.18 (td, ³J^{H-H} 7.8 Hz, ⁴J^{H-P} 2.0 Hz, m-Ar) 7.23 (m, 1H, H4) 7.29 (td, ³J^{H-H} 7.9 Hz, ⁴J^{H-P} 3.0 Hz, m-PPh₂) 7.40 (m, 5H, o-Ar, m-PPh₂, p-Ar) 7.50 (m, 8H, o-PPh₂, m-PPh₂, p-PPh₂) 7.82 (m, 8H, o-PPh₂, p-PPh₂, m-PPh₂) 7.97 (m, 1H, p-Ar) 8.44 (dd, ³J^{H-H} 7.1 Hz, ³J^{H-P} 11.6 Hz, o-Ar)

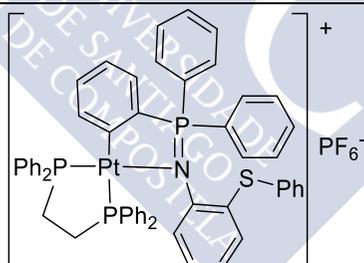
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.81 (sp, PF₆⁻) 42.16 (s, ¹J^{31P-Pt} 3770.2 Hz, PPh₂ trans C) 45.19 (d, ³J^{31P-P} 19.5, ¹J^{31P-Pt} 1975.5 Hz, PPh₂ trans N) 51.18 (d, ³J^{31P-P} 19.5, ³J^{31P-Pt} 267.6 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1283 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 86.0 %

Pt4I



Fórmula molecular: C₅₆H₄₇F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.1; H, 4.0; N, 1.2; S, 2.7

% Experimental: C, 56.2; H, 3.9; N, 1.2; S, 2.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.85 (m, 2H, CH₂dppm) 5.86 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H1) 6.28 (m, 1H, H2) 6.50 (m, 1H, H3) 6.61 (d, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H4) 6.96 (m, 7H, H-ArPt, o-PhS, m-Ar) 7.17 (m, 4H, CH₂dppm, m-PhS) 7.36 (m, 10H, PPh₂, m-Ar, p-PhS, H-ArPt) 7.55 (m, 9H, p-Ar, PPh₂) 7.76 (m, 6H, PPh₂) 7.85 (m, 2H, o-Ar) 7.95 (m, 1H, p-Ar) 8.49 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.7 Hz, ³J^{H-H} 7.4 Hz, o-Ar)

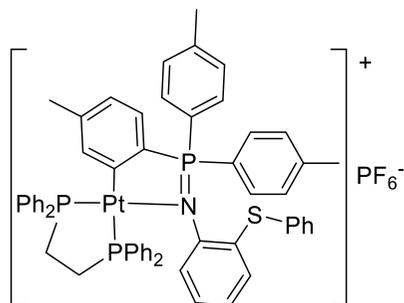
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.76 (sp, PF₆⁻) 42.13 (s, ³J^{31P-Pt} 3751.2 Hz, PPh₂ trans C) 44.81 (d, ³J^{31P-P} 19.7, ³J^{31P-Pt} 1940.5 Hz, PPh₂ trans N) 52.17 (d, ³J^{31P-P} 19.7, ³J^{31P-Pt} 259.3 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1285 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 77.0 %

Pt5I



Fórmula molecular: C₅₉H₅₃F₆NP₄PtS

Análisis elemental: % Calculado: C, 57.1; H, 4.3; N, 1.1; S, 2.6

% Experimental: C, 57.3; H, 4.4; N, 1.2; S, 2.7

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.83 (s, 3H, CH₃Ar) 2.33 (m, 5H, CH₃Ar, CH₂dppe) 2.65 (s, 3H, CH₃Ar) 5.80 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.8 Hz, H1) 6.25 (m, 1H, H2) 6.48 (m, 1H, H3) 6.60 (d, 1H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, H4) 6.84 (m, 3H, H-ArPt, o-PhS) 6.98 (m, 3H, H-ArPt, m-Ar) 7.13 (m, 7H, CH₂dppe, m-PhS, p-PhS, m-Ar) 7.23 (m, 1H, H-ArPt) 7.40 (m, 10H, PPh₂) 7.55 (m, 8H, PPh₂) 7.23 (m, 4H, PPh₂, o-Ar) 8.47 (dd, 2H, ³J^{H-P} 11.7 Hz, ³J^{H-H} 7.4 Hz, o-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -143.76 (sp, PF₆⁻) 42.10 (s, ³J^{31P-Pt} 3739.9 Hz, PPh₂ trans C) 44.37 (d, ³J^{31P-P} 19.0, ³J^{31P-Pt} 1927.9 Hz, PPh₂ trans N) 52.31 (d, ³J^{31P-P} 19.0, ³J^{31P-Pt} 264.8 Hz, P=N)

IR: ν(P=N): 1285 cm⁻¹

Aspecto: Sólido blanco

Rendimiento: 93.1 %

SÍNTESIS DE COMPUESTOS
CICLOMETALADOS DE PALADIO Y
PLATINO DERIVADOS DE
LIGANDOS IMINOFOSFORANO
BIDENTADOS [C,N]



DESCRIPCIÓN

Los iminofosforanos que no contienen heteroátomos coordinantes adicionales son ligandos similares a las bases de Schiff, el enlace P=N está fuertemente polarizado, el nitrógeno actúa como un fuerte donador σ y no es aceptor π . Estas propiedades electrónicas causan que los compuestos coordinados y ciclometalados derivados de los iminofosforanos puedan sufrir con facilidad reacciones de intercambio de ligandos.

Al igual que los iminofosforanos anteriormente descritos, estos también se sintetizaron mediante la oxidación de trifenilfosfina por una azida orgánica, previamente sintetizada, mediante la reacción de Staudinger.

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

Síntesis de las azidas precursoras

Las azidas orgánicas se sintetizaron con facilidad mediante reacción de azida sódica con una disolución que contiene la correspondiente sal de diazonio preparada "in situ".

Procedimiento experimental

En un balón de 100 mL se introdujeron 500 mg de anilina a la que se añadieron 1 cm³ de agua, 1.5 cm³ de HCl_(aq) concentrado y 8 cm³ de acetato de etilo. El balón se enfrió en un baño de hielo hasta <5 °C. A la mezcla de la reacción se le añadió lentamente y sin que la temperatura rebasase los 5 °C una disolución acuosa fría de NaNO₂ con un exceso molar del 70 % y se dejó bajo agitación durante 30 minutos hasta que se formó el diazónido. Después se le añadió lentamente un exceso molar del 70 % de NaN₃ disuelto en agua para formar la azida. Después de 30 minutos de agitación entre una temperatura de 0-5 °C la azida orgánica se extrajo con acetato de etilo, a continuación la fase orgánica se lavó con agua, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a vacío obteniéndose la azida orgánica correspondiente.

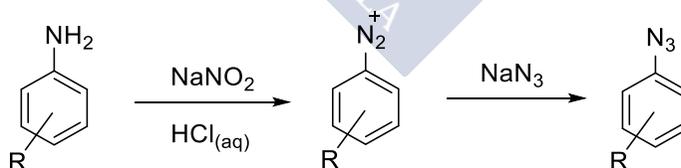
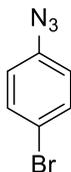


Tabla 88. Azidas sintetizadas y reactivos empleados

Azida	R	Anilina/mg	NaNO ₂ /mg	NaN ₃ /mg
A3	4-Br	500	341	321
A4	4-Cl	500	460	431
A5	3-Br	500	341	321
A6	3-NO ₂	500	424	400
A7	2,4,6-Me	500	434	409

Datos analíticos

A3



Fórmula molecular: C₆H₄BrN₃

Análisis elemental: % Calculado: C, 36.4; H, 2.0; N, 21.2

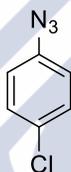
% Experimental: C, 36.6; H, 2.0; N, 21.2

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.91 (d, 2H, ³J^{H-P} 8.6 Hz, *o*-ArN₃) 7.46 (d, 2H, ³J^{H-P} 8.6 Hz, *m*-ArN₃)

Aspecto: Líquido castaño

Rendimiento: 96.7 %

A4



Fórmula molecular: C₆H₄ClN₃

Análisis elemental: % Calculado: C, 46.9; H, 2.6; N, 27.4

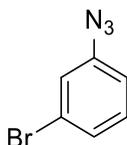
% Experimental: C, 46.9; H, 2.6; N, 27.5

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.96 (d, 2H, ³J^{H-P} 8.6 Hz, *o*-ArN₃) 7.31 (d, 2H, ³J^{H-P} 8.6 Hz, *m*-ArN₃)

Aspecto: Líquido naranja

Rendimiento: 64.3 %

A5



Fórmula molecular: C₆H₄BrN₃

Análisis elemental: % Calculado: C, 36.4; H, 2.0; N, 21.2

% Experimental: C, 36.3; H, 2.1; N, 21.4

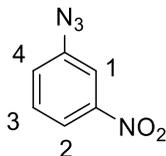
RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.93 (m, 1H, *H*-Ar) 7.19 (m, 3H, *H*-Ar)

Aspecto: Líquido naranja

Rendimiento: 86.6 %

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino
Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

A6



Fórmula molecular: C₆H₄N₄O₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 43.9; H, 2.5; N, 34.1

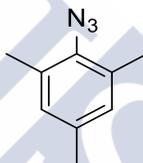
% Experimental: C, 43.8; H, 2.5; N, 34.3

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.34 (m, 1H, H1) 7.54 (m, 1H, H3) 7.89 (m, 1H, H1) 8.01 (m, 1H, H2)

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 93.0 %

A7



Fórmula molecular: C₉H₁₁N₃

Análisis elemental: % Calculado: C, 67.1; H, 6.9; N, 26.1

% Experimental: C, 67.1; H, 6.8; N, 26.2

RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.26 (s, 3H, *p*-CH₃ArN₃) 2.33 (s, 6H, *o*-CH₃ArN₃) 6.85 (s, 2H, *H*-ArN₃)

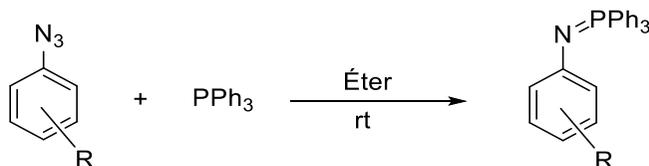
Aspecto: Líquido marrón

Rendimiento: 82.7 %

Síntesis de los ligandos iminofosforano

Procedimiento experimental

La síntesis de los ligandos iminofosforano se llevó a cabo mediante la reacción entre una azida y trifetilfosfina en dietil éter.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares de la azida correspondiente y de trifetilfosfina y se les añadieron 15 cm³ de dietil éter. La reacción se agitó durante 18 horas observándose la liberación de nitrógeno, posteriormente se evaporó a vacío, incluso en los casos en los que apareció algún precipitado debido a la baja solubilidad del producto, obteniéndose el correspondiente iminofosforano.

Tabla 89. Ligandos sintetizados y reactivos empleados

Ligando	R	Azida/mg	Fosfina/mg
L7	4-Br	500	662
L8	4-Cl	300	512
L9	3-Br	300	397
L10	3-NO ₂	500	799
L11	2,4,6-Me	500	814

Caracterización de los ligandos mediante espectroscopia de RMN

Mediante el análisis de los espectros de RMN de ¹H y ³¹P se puede obtener información estructural sobre el compuesto obtenido y determinar si este está puro o contaminado. El análisis de los espectros de RMN de ¹H de los ligandos sintetizados fue sencillo y no presentó demasiadas complicaciones.

Además, todos los espectros presentan similitudes, ya que los protones de los fenilos enlazados al fósforo producen en el espectro señales muy similares en todos los ligandos: las señales de los protones en posición *meta* son las más apantalladas, a campo más bajo aparecen las de los protones en posición *para* y las más desapantalladas son las correspondientes a los protones *orto*. Los espectros de los ligandos sólo se diferencian entre sí por las señales del arilo enlazado al nitrógeno (**Figura 172**).

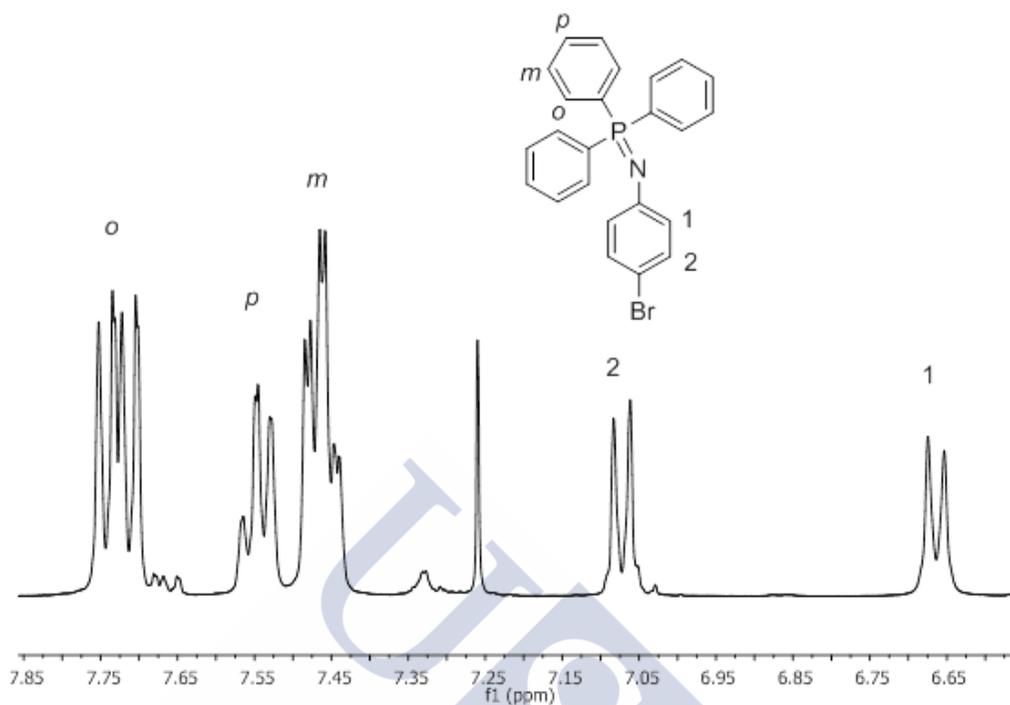


Figura 172. Asignación de las señales en el espectro de RMN de ¹H del ligando L7

En el RMN de ³¹P-¹H sólo aparece una señal singlete correspondiente al fósforo imínico, que aparecen entre -9 y 5 ppm dependiendo del compuesto (**Figura 173**).

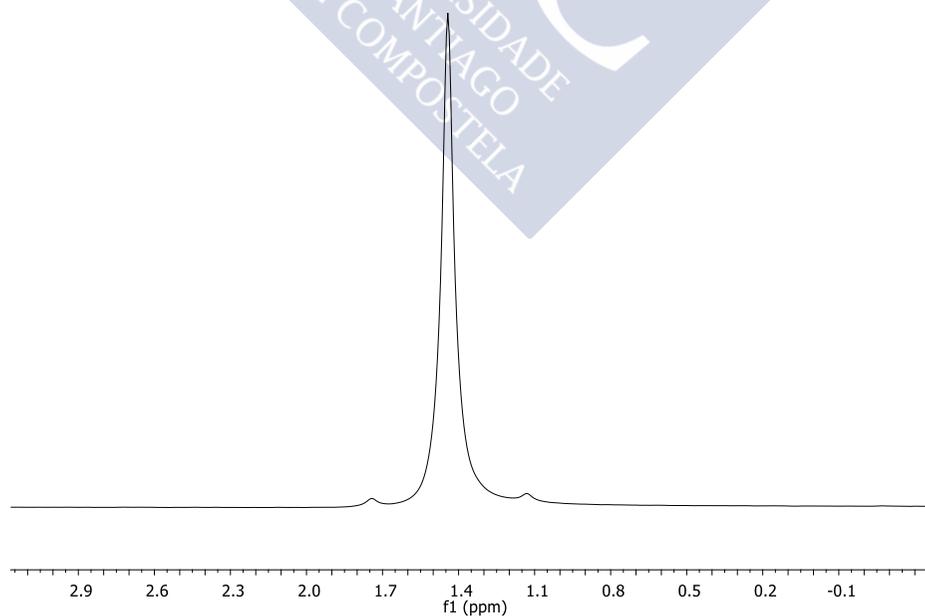
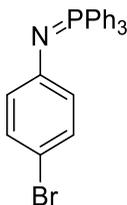


Figura 173. Espectro de RMN de ³¹P del ligando iminofosforano L7

Datos analíticos

L7



Fórmula molecular: C₂₄H₁₉BrNP

Análisis elemental: % Calculado: C, 66.7; H, 4.4; N, 3.2

% Experimental: C, 66.8; H, 4.5; N, 3.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.66 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.5 Hz, *m*-Ar) 7.07 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.5 Hz, *o*-Ar) 7.46 (td, 6H, ³J^{H-H} 7.5, ⁴J^{H-P} 2.8 Hz, *m*-PPh₃) 7.53 (m, 3H, *p*-PPh₃) 7.74 (dd, 6H, ³J^{H-P} 12.1, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-PPh₃)

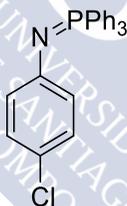
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.94 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1313 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 84.9 %

L8



Fórmula molecular: C₂₄H₁₉ClNP

Análisis elemental: % Calculado: C, 74.3; H, 4.9; N, 3.6

% Experimental: C, 74.3; H, 5.0; N, 3.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.27 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.5 Hz, *m*-Ar) 6.95 (d, 2H, ³J^{H-H} 8.5 Hz, *o*-Ar) 7.45 (td, 6H, ³J^{H-H} 7.5, ⁴J^{H-P} 2.3 Hz, *m*-PPh₃) 7.53 (m, 3H, *p*-PPh₃) 7.74 (dd, 6H, ³J^{H-P} 11.9, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-PPh₃)

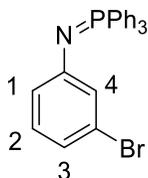
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.44 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1333 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 84.0 %

L9



Fórmula molecular: C₂₄H₁₉BrNP

Análisis elemental: % Calculado: C, 66.7; H, 4.4; N, 3.2

% Experimental: C, 66.8; H, 4.5; N, 3.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.65 (m, 1H, H1) 6.76 (m, 1H, H3) 6.83 (m, 1H, H2) 6.98 (s, 1H, H4) 7.46 (m, 6H, *m*-PPh₃) 7.54 (m, 3H, *p*-PPh₃) 7.74 (dd, 6H, ³J^{H-P} 12.0, ³J^{H-H} 7.5 Hz, *o*-PPh₃)

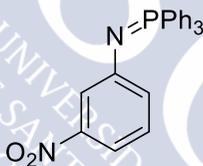
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.49 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1327 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 90.0 %

L10



Fórmula molecular: C₂₄H₁₉N₂O₂P

Análisis elemental: % Calculado: C, 72.4; H, 4.8; N, 7.0

% Experimental: C, 72.5; H, 4.7; N, 7.1

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.08 (m, 2H, *H*-Ar) 7.47 (m, 8H, *H*-Ar, *m*-PPh₃) 7.55 (m, 3H, *p*-PPh₃) 7.74 (dd, 6H, ³J^{H-P} 11.7, ³J^{H-H} 7.8 Hz, *o*-PPh₃)

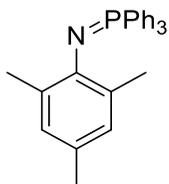
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 5.21 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1333 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 97.7 %

L11



Fórmula molecular: C₂₇H₂₆NP

Análisis elemental: % Calculado: C, 82.0; H, 6.6; N, 3.5

% Experimental: C, 82.0; H, 6.6; N, 3.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.92 (s, 3H, *p*-CH₃Ar) 2.18 (s, 6H, *o*-CH₃Ar) 6.68 (s, 2H, *H*-Ar) 7.40 (td, 6H, ³J^{H-H} 7.7, ⁴J^{H-P} 2.2 Hz, *m*-PPh₃) 7.50 (m, 3H, *p*-PPh₃) 7.59 (dd, 6H, ³J^{H-P} 11.9, ³J^{H-H} 7.7 Hz, *o*-PPh₃)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -9.39 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1367 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento 93.1 %



SÍNTESIS DE LOS PALADACICLOS

Se utilizó el mismo método que para la paladación de los ligandos derivados de tioanilinas: la reacción con tetracloropaladato sódico en metanol a reflujo utilizando acetato sódico como base. A pesar del éxito cosechado con este procedimiento en reacciones anteriores, no se consiguieron aislar los correspondientes compuestos ciclometalados con estos ligandos (**Figura 174**).

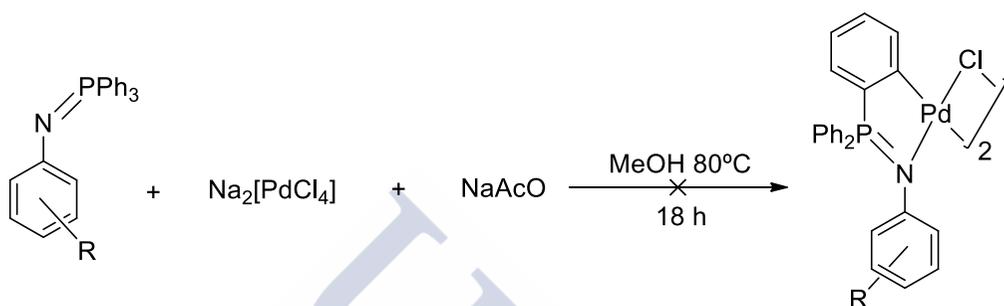
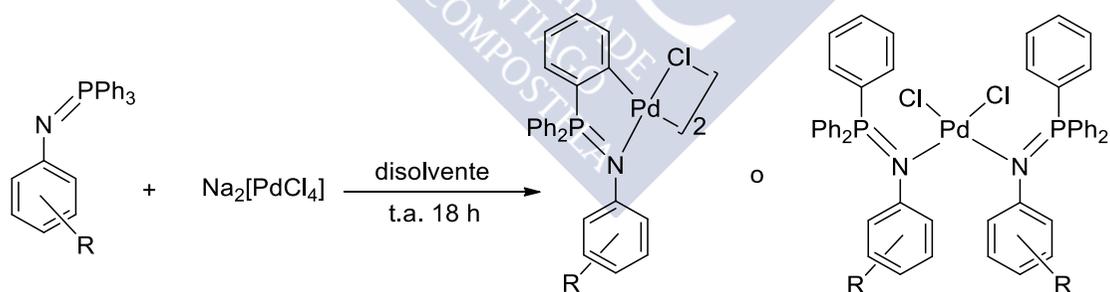


Figura 174. No se produce la metalación

Debido a esto se hicieron experimentos sin la presencia de una base, variando el disolvente y la temperatura de reacción obteniéndose distintos resultados. En algunos casos se obtuvo el compuesto de coordinación en lugar del ciclometalado.

Procedimiento experimental



- Uso de metanol como disolvente:

En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ y del ligando correspondiente, se le añadieron 20 cm^3 de metanol y la reacción se agitó durante 18 horas. En los casos en los que se formó un precipitado, este se separó por centrifugación, la disolución obtenida se evaporó a vacío, se disolvió en diclorometano y se recristalizó con hexano.

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

- Uso de acetona como disolvente

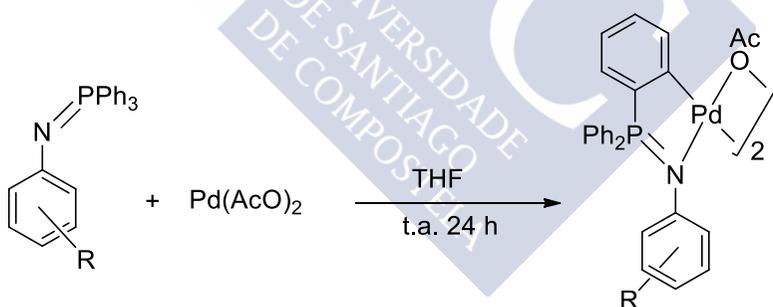
En un tubo de reacción se introdujo $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ y se disolvió en 2 cm^3 de agua, posteriormente se añadieron 18 cm^3 de acetona, una cantidad equimolar del ligando correspondiente y se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. El compuesto formado precipita en el seno de la disolución y se separó por centrifugación.

En la siguiente tabla se muestran los resultados positivos obtenidos con la síntesis de compuestos ciclometalados y coordinados con $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (**Tabla 90**).

Tabla 90. Paladaciclos sintetizados y reactivos utilizados

Compuesto	R	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]/\text{mg}$	Ligando/mg	Disolvente	Tipo
Pd7C	4-Br	75	109.9	Acetona	Coordinado
Pd9C	3-Br	51	75	Metanol	Coordinado
Pd11A	2,4,6-Me	74.4	100	Metanol	Ciclometalado
Pd11C	2,4,6-Me	74.4	100	Acetona	Coordinado

Como sólo se consiguió obtener un compuesto ciclometalado de los 5 posibles se decidió optar por utilizar acetato de paladio como agente metalante, ya que existen precedentes bibliográficos en los que se produce la metalación de ligandos similares utilizando esta sal metálica con buenos resultados³¹⁰.



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares de acetato de paladio y del ligando correspondiente. Al tubo se le realizaron 3 ciclos de vacío-nitrógeno, se añadieron 5 cm^3 de THF seco y se agitó la mezcla de reacción bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. La disolución resultante se evaporó a vacío, el residuo obtenido se disolvió en diclorometano, se filtró sobre papel y se recristalizó con hexano, obteniéndose el compuesto deseado (**Tabla 91**).

³¹⁰ J. Vicente, J.-A. Abad, R. Clemente, J. López-Serrano, M. C. Ramírez de Arellano, P. G. Jones, D. Bautista; *Organometallics*, **2003**, *22*, 4248

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Tabla 91. Paladacilos sintetizados y reactivos utilizados

Compuesto	R	Pd(AcO) ₂ /mg	Ligando/mg
Pd7B	4-Br	52.1	100
Pd8B	4-Cl	43	75
Pd10B	3-NO ₂	56.4	100
Pd11B	2,4,6-Me	56.8	100

Caracterización de los compuestos ciclometalados mediante espectroscopia de RMN

La mejor estrategia para analizar los espectros de RMN de ¹H de los compuestos ciclometalados es la de compararlos con el espectro del ligando libre. Cuando se produce la metalación, los protones de un arilo de la fosfina dejan de ser equivalentes y ese cambio se aprecia en el espectro. Sin embargo, los espectros son difíciles de interpretar, porque suele haber muchas señales superpuestas. En el caso de los compuestos con puentes acetato, la señal de los protones del grupo acetato aparece en la zona alifática del espectro integrando por 3 protones (**Figura 175**).

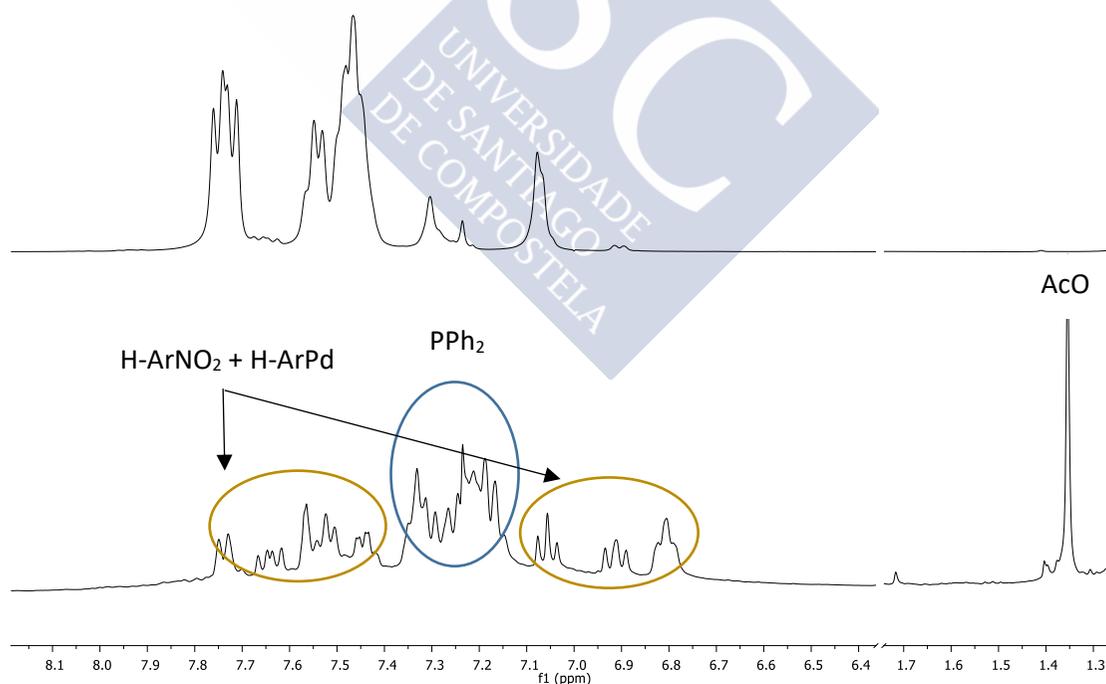


Figura 175: Comparación de los espectros de RMN de ¹H del ligando L10 (arriba) y el paladacilo L10B (abajo)

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

El análisis de los espectros de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ es mucho más sencillo ya que sólo hay un núcleo de fósforo en la molécula. La señal que produce el fósforo se desplaza a campo bajo cuando se produce la ciclometalación, entre 45 y 55 ppm, en el caso de formarse un compuesto coordinado la señal se observa *ca.* 30 ppm (**Figura 176**).

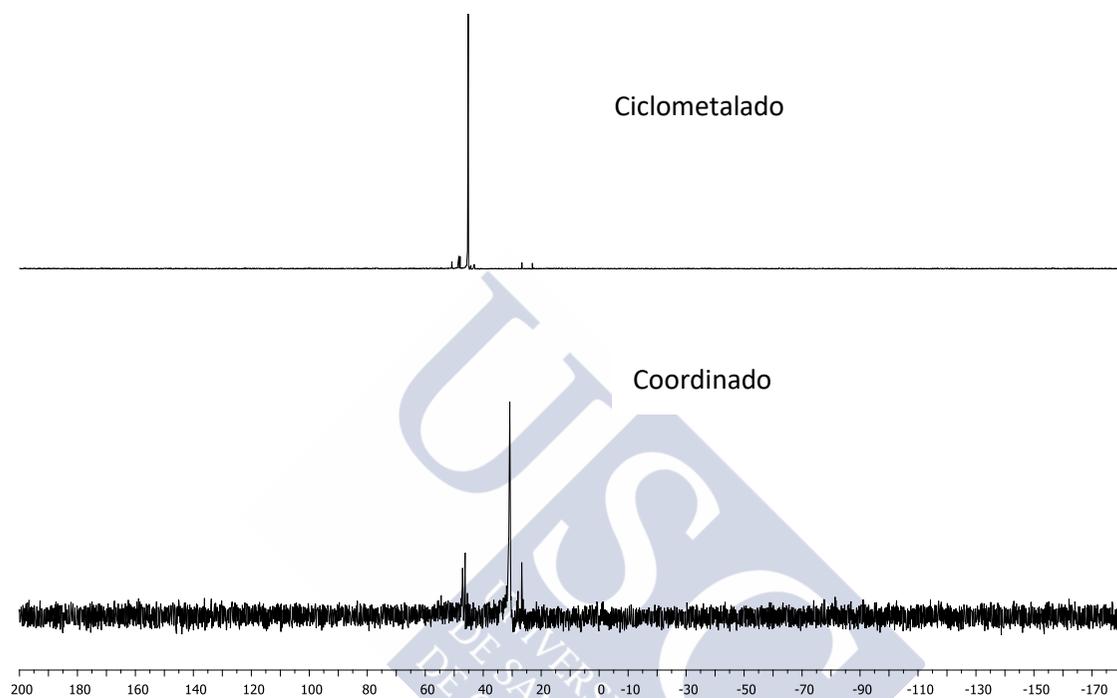
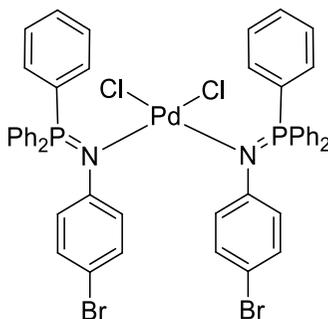


Figura 176: Comparación de los espectros de RMN de ^{31}P de los compuestos Pd10A (ciclometalado) y Pd10C (coordinado)

Datos analíticos

Pd7C



Fórmula molecular: C₄₈H₃₆Br₂Cl₂N₂P₂Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 50.3; H, 3.2; N, 2.4

% Experimental: C, 50.2; H, 3.0; N, 2.4

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.93 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, *m*-BrAr) 7.19 (d, 4H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, *o*-BrAr) 7.82 (m, 30H, PPh₃)

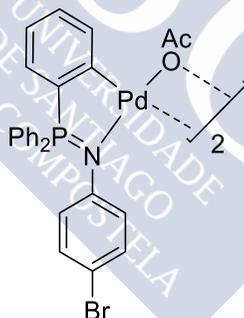
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 33.76 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1251.8 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 333.5 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 53.4 %

Pd7B



Fórmula molecular: C₅₂H₄₄Br₂N₂O₄P₂Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 52.2; H, 3.7; N, 2.3

% Experimental: C, 52.3; H, 3.9; N, 2.2

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.68 (m, 2H, *m*-BrAr) 6.73 (m, 1H, *H*-ArPd) 6.91 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.03 (d, 1H, ³J^{H-H} 8.4 Hz, *o*-BrAr) 7.17 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.28 (m, 8H, *o*-Ar, *m*-Ar) 7.37 (m, 2H, *p*-Ar) 7.55 (m, 1H, *H*-ArPd)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 53.32 (s, P=N)

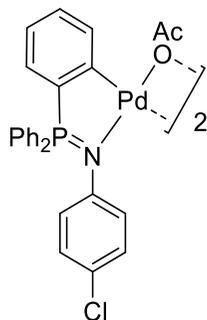
IR: ν(P=N): 1252.4 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 62.2 %

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino
Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Pd8B



Fórmula molecular: C₅₂H₄₄Cl₂N₂O₄P₂Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 56.4; H, 4.0; N, 2.5

% Experimental: C, 56.5; H, 4.1; N, 2.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.42 (s, 3H, OAc) 6.73 (m, 3H, *m*-ArCl, *H*-ArPd) 6.89 (m, 3H, *o*-ArCl, *H*-ArPd) 7.10 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.16 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.31 (m, 8H, *o*-Ar, *m*-Ar) 7.54 (m, 2H, *p*-Ar)

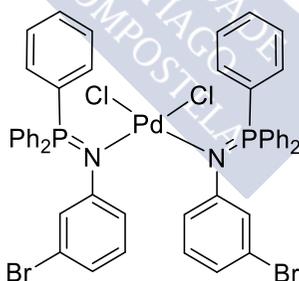
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 52.50 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1254.5 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento: 38.5 %

Pd9C



Fórmula molecular: C₄₈H₃₈Br₂Cl₂N₂P₂Pd

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.3; H, 3.7; N, 2.7

% Experimental: C, 55.2; H, 3.6; N, 2.6

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.98 (m, 1H, *H*-Ar) 7.10 (m, 3H, *H*-Ar) 7.81 (m, 6H, *m*-PPh₃) 7.92 (m, 9H, *o*-PPh₂, *p*-PPh₃)

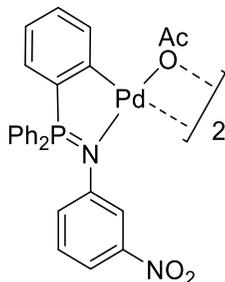
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 30.62 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1252.2 ν(Pd-Cl): 336.7 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 16.6 %

Pd10B



Fórmula molecular: C₅₂H₄₄N₄O₈P₂Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 55.4; H, 3.9; N, 5.0

% Experimental: C, 55.6; H, 4.0; N, 5.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.35 (s, 3H, OAc) 6.83 (m, 1H, *H*-ArPd) 6.94 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.08 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.28 (m, 10H, PPh₂) 7.46 (m, 1H, *H*-ArNO₂) 7.56 (m, 2H, *H*-ArNO₂) 7.66 (m, 1H, *H*-ArPd) 7.77 (m, 1H, *H*-ArNO₂)

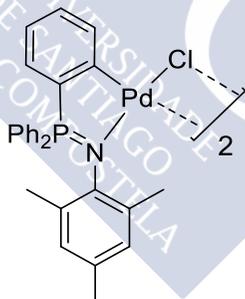
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 54.82 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1252.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento 81.7 %

Pd11A



Fórmula molecular: C₅₄H₅₀Cl₂N₂P₂Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 60.5; H, 4.7; N, 2.6

% Experimental: C, 60.7; H, 4.8; N, 2.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.57 (s, 3H, *p*-CH₃ArN) 2.06 (m, 6H, *o*-CH₃ArN) 6.55 (s, 1H, *H*-ArPd) 6.78 (m, 1H, *H*-ArPd) 6.98 (m, 2H, *H*-ArPd) 7.36 (m, 4H, *m*-Ar) 7.49 (m, 2H, *p*-Ar) 7.59 (m, 2H, *H*-ArN) 7.71 (m, 4H, *H*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.24 (s, P=N)

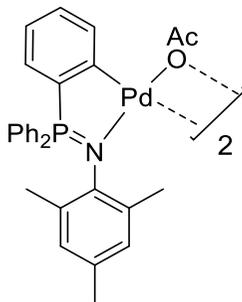
IR: ν(P=N): 1236.7 cm⁻¹ ν(Pd-Cl *trans* C): 284.5 cm⁻¹ ν(Pd-Cl *trans* N): 334.3 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 11.9 %

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino
Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Pd11B



Fórmula molecular: C₅₈H₅₈N₂O₄P₂Pd₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 62.1; H, 5.2; N, 2.5

% Experimental: C, 62.4; H, 5.2; N, 2.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.35 (s, 3H, *p*-CH₃ArN) 2.06 (s, 6H, *o*-CH₃ArN) 2.31 (m, 3H, AcO) 6.53 (m, 1H, H-ArPd) 6.95 (m, 1H, H-ArPd) 7.05 (m, 1H, H-ArPd) 7.16 (m, 4H, *m*-Ar) 7.30 (m, 2H, *p*-Ar) 7.48 (m, 4H, *o*-Ar) 7.59 (m, 2H, *H*-ArN) 7.74 (m, 1H, H-ArPd)

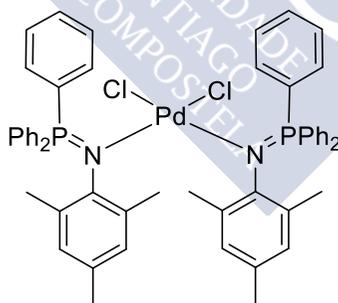
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 45.17 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1234.2 cm⁻¹

Aspecto: Sólido amarillo

Rendimiento 35.3 %

Pd11C



Fórmula molecular: C₅₄H₅₂Cl₂N₂P₂Pd

Análisis elemental: % Calculado: C, 67.0; H, 5.4; N, 2.9

% Experimental: C, 67.0; H, 5.3; N, 2.9

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.97 (s, 6H, *o*-CH₃ArN) 2.16 (m, 3H, *p*-CH₃ArN) 6.66 (s, 2H, *H*-Ar) 7.60 (m, 6H, *m*-PPh₃) 7.72 (m, 9H, *o*-PPh₃, *p*-PPh₃)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 30.89 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1237.5 cm⁻¹ ν(Pd-Cl): 333.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido naranja

Rendimiento 60.3 %

Datos cristalográficos

Pd7B

Se obtuvieron cristales válidos para su resolución mediante difracción de rayos X del compuesto **Pd7B** mediante la lenta difusión de vapor de hexano en una disolución de cloroformo. La celdilla unidad se compone de una molécula de compuesto y una de cloroformo.

En la **Figura RX 52** se puede observar la estructura del compuesto. Se han omitido los átomos de hidrógeno y una molécula de cloroformo para facilitar su visualización.

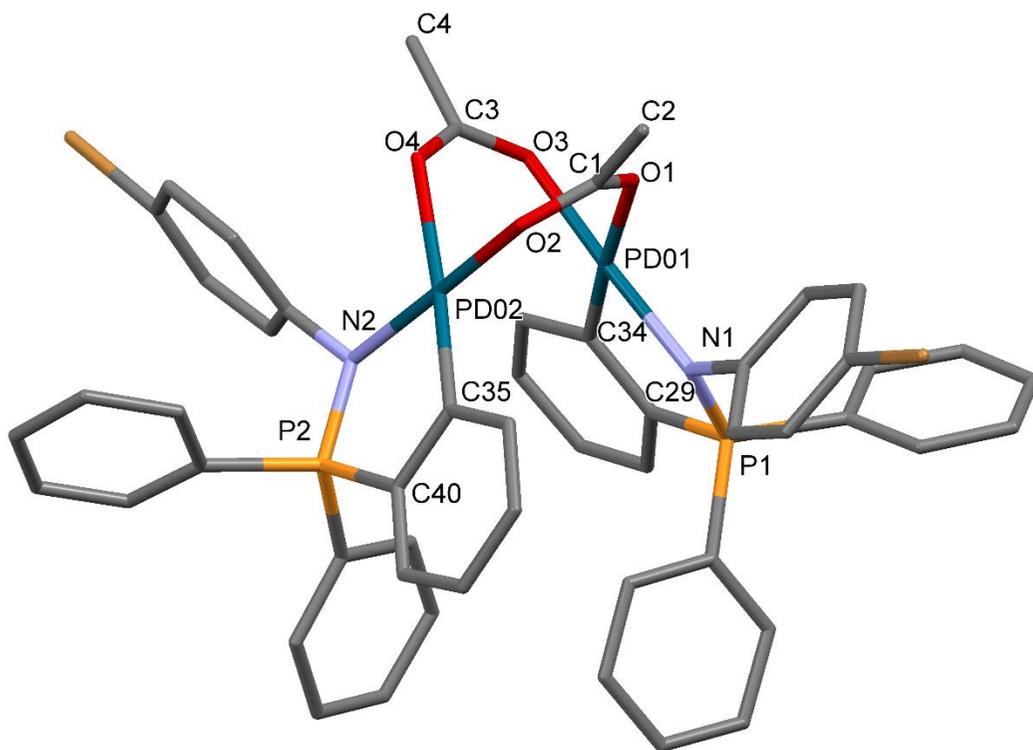


Figura RX 52. Representación tridimensional del compuesto Pd7B

En la **Figura RX 53** se puede ver la estructura desde otra perspectiva. Los elipsoides representan una probabilidad del 50 %. El factor $R > 0.05$ no permite concluir fehacientemente sobre las distancias y ángulos de enlace, sin embargo, los datos obtenidos sirven para analizar la conectividad de los átomos y confirmar que la estructura obtenida es la esperada. La estructura adopta la disposición de libro parcialmente abierto con los ligandos metalados en situación *anti*, cada paladio se halla unido a los átomos de oxígeno de los dos ligandos acetato, a un átomo de nitrógeno y al carbono fenílico, en una disposición plano cuadrada.

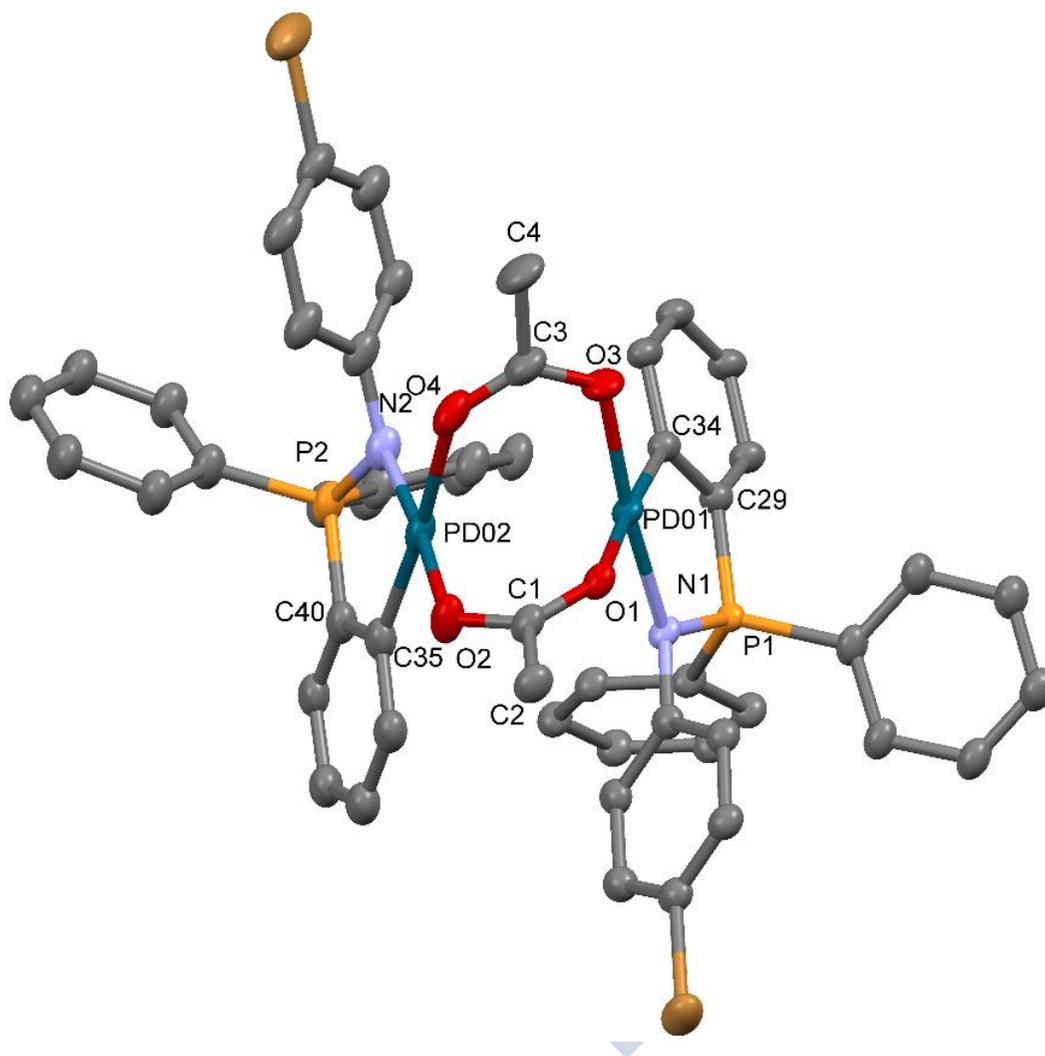


Figura RX 53. Otra perspectiva de la misma estructura

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino
Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Tabla 92. Datos Cristalográficos

Fórmula empírica	$C_{53}H_{43}Br_2Cl_3N_2O_4P_2Pd_2$
Masa molecular	1312.80
Temperatura	100.0(2) K
Longitud de onda	1.54178 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11.1034(3)$ Å $\alpha = 98.149(2)^\circ$ $b = 11.6735(3)$ Å $\beta = 91.869(2)^\circ$ $c = 21.6849(6)$ Å $\gamma = 110.654(2)^\circ$
Volumen	2593.12(12) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.681 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.832 mm ⁻¹
F(000)	1300
Tamaño del cristal	0.17 x 0.08 x 0.06 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	4.10-65.0°
Intervalo de h, k, l	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas/independientes	21857 / 8631 [$R_{int} = 0.0744$]
Datos/restricciones/parámetros	8631 / 501 / 615
Bondad de ajuste según F^2	1.012
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0642$, $wR_2 = 0.1534$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.1004$, $wR_2 = 0.1783$

Pd11A

Se obtuvieron cristales aptos para su análisis estructural por difracción de rayos X mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo. La celdilla unidad se compone de dos unidades de compuesto ciclometalado y una molécula de cloroformo, que se omite en las siguientes imágenes, junto con los átomos de hidrógeno, para facilitar la visualización de la estructura (**Figura RX 54**).

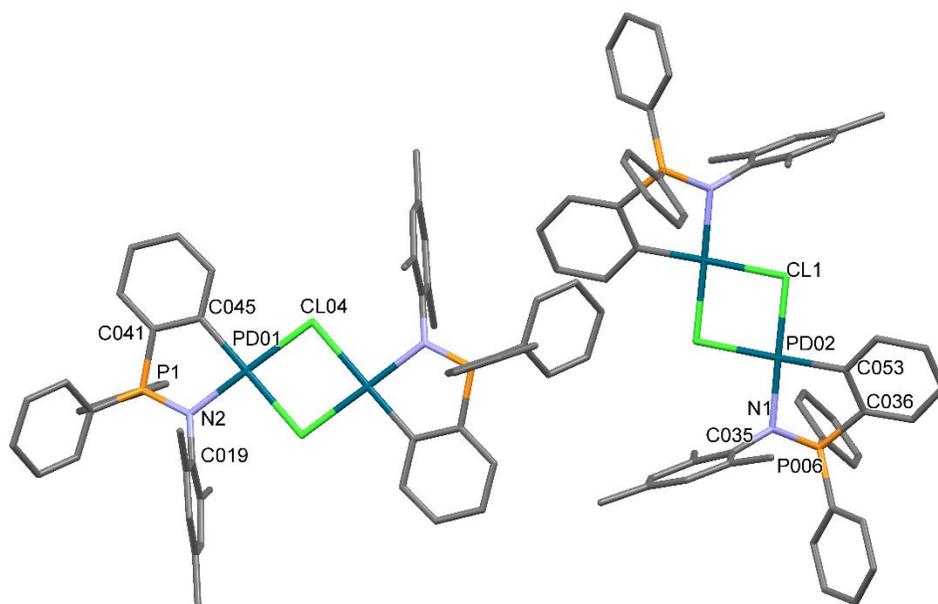


Figura RX 54. Representación tridimensional de las moléculas de la celdilla unidad

En la **Figura RX 55** se muestra sólo una molécula de compuesto, los elipsoides representan una probabilidad del 75 %.

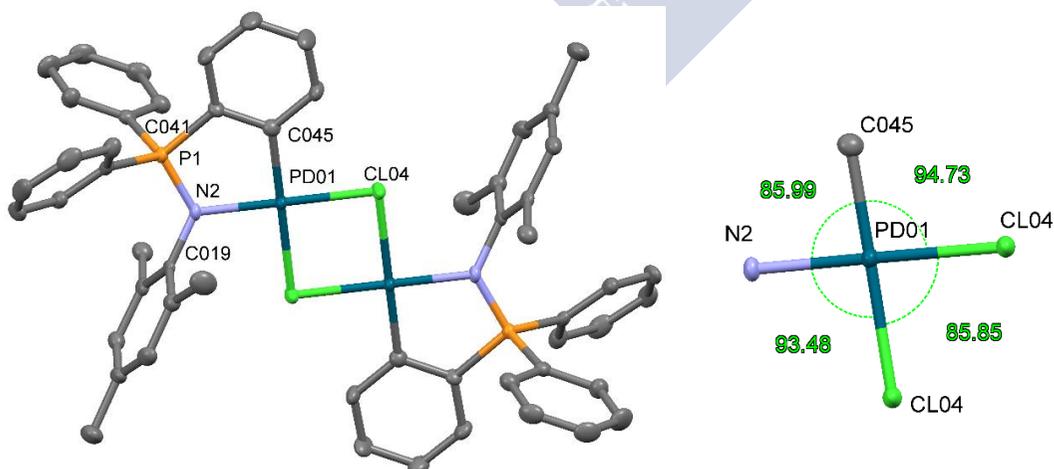


Figura RX 55. Sólo se muestra una molécula y se detalla los ángulos de enlace del centro metálico

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Tabla 93. Distancias de enlace

Enlace	Longitud de enlace/ Å
Pd-Cl <i>trans</i> N	2.3363
Pd-Cl <i>trans</i> C	2.4366
Pd-C	1.9834
Pd-N	2.0376

Se observa que los átomos de paladio adoptan una disposición plano cuadrada levemente distorsionada. La longitud de los enlaces Pd-Cl varía en función del átomo que esté en posición *trans* al átomo de cloro, siendo más corta si es nitrógeno y más larga si es carbono.

No se detectaron interacciones intermoleculares de tipo π - π *stacking*. A continuación se muestra el empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad (**Figura RX 56**).

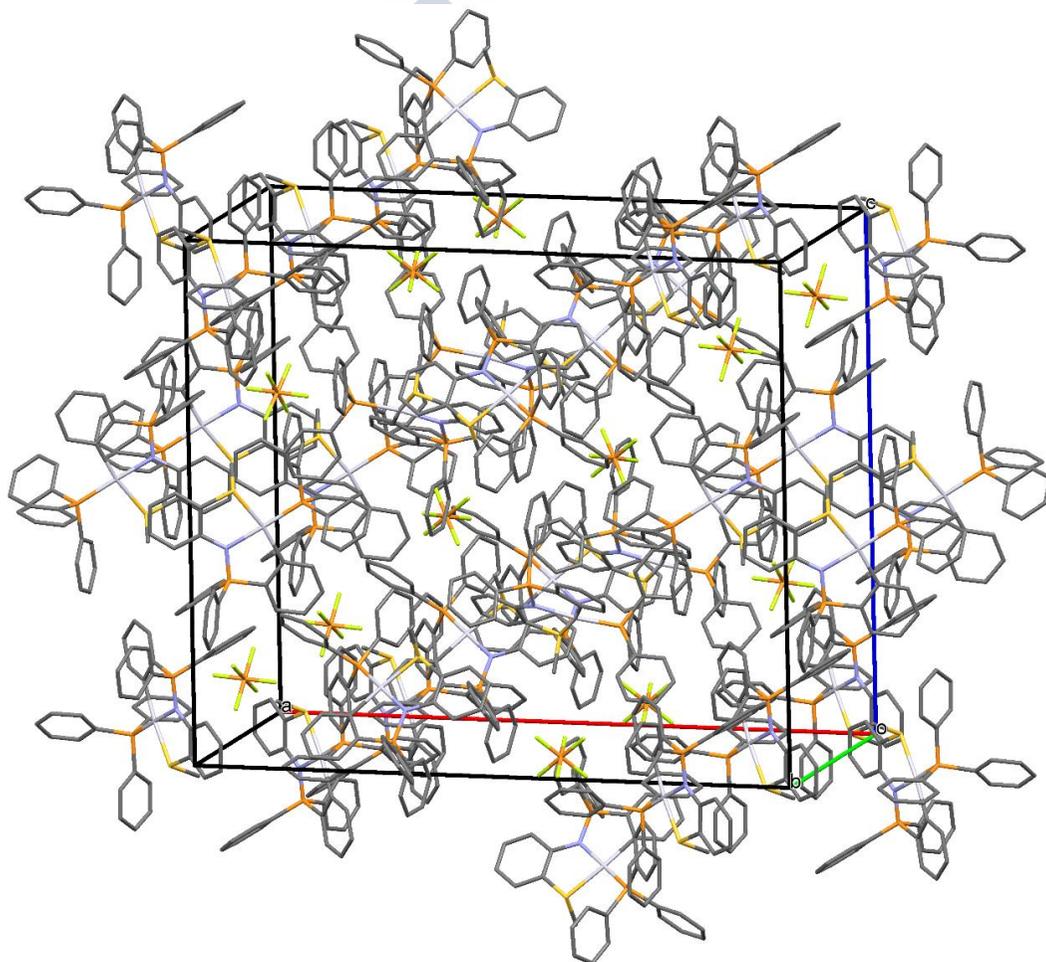


Figura RX 56. Empaquetamiento de las moléculas en la celda unidad

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino
Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

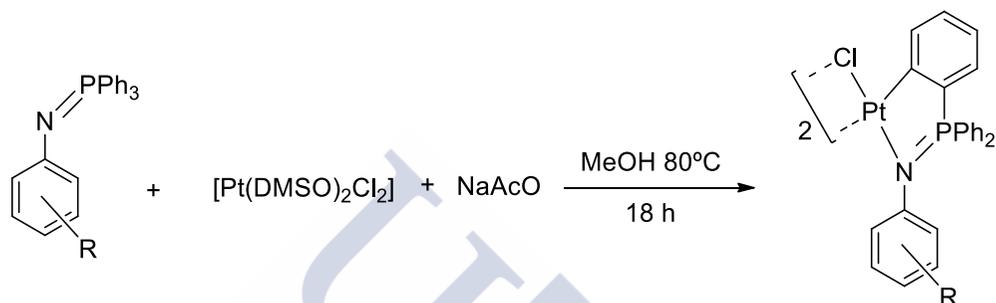
Tabla 94. Datos Cristalográficos del compuesto Pd11A

Fórmula empírica	$C_{55}H_{51}Cl_5N_2P_2Pd_2$
Masa molecular	1191.97
Temperatura	100.0(2) K
Longitud de onda	0.71073Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14.172(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.845(5)^\circ$ $b = 14.811(5) \text{ \AA}$ $\beta = 75.346(5)^\circ$ $c = 14.912(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 84.453(5)^\circ$
Volumen	2784.3(16) Å ³
Z	2
Densidad calculada	1.422 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.979 mm ⁻¹
F(000)	1204
Tamaño del cristal	0.20 x 0.17 x 0.11 mm
Intervalo de ϑ para la adquisición de datos	1.49-26.02°
Intervalo de h, k, l	-17<= h <=17, -18<= k <=18, -18<= l <=18
Reflexiones medidas/independientes	51022 / 10976 [$R_{int} = 0.0496$]
Datos/restricciones/parámetros	10976 / 0 / 595
Bondad de ajuste según F^2	1.117
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0484$, $wR_2 = 0.1073$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0575$, $wR_2 = 0.1101$

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO

La reacción de ciclometalación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en las empleadas con los iminofosforanos derivados de tianilinas. En una de las reacciones se obtuvo el compuesto coordinado. Previamente se intentó realizar la reacción utilizando K_2PtCl_4 como sal metálica, observándose como único resultado la aparición de Pt (0).

Procedimiento experimental



En un tubo de reacción se introdujeron cantidades equimolares de $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$, acetato sódico y del ligando correspondiente. Al tubo se le hicieron 3 ciclos de vacío-nitrógeno y se le añadieron 15 mL de metanol previamente desoxigenado. La reacción se calentó a reflujo a $80^\circ C$ durante 18 horas. La disolución obtenida se evaporó a vacío, incluso aunque precipitara parte del ciclometalado, después se redisolvió en diclorometano y se filtró sobre papel de filtro. La disolución obtenida se recrystalizó con hexano obteniéndose el compuesto ciclometalado o coordinado. Los compuestos que estaban visiblemente contaminados con Pd (0) se disolvieron en diclorometano y se filtraron sobre sílica.

Tabla 95. Compuestos sintetizados y reactivos utilizados

Compuesto	R	$[Pt(DMSO)_2Cl_2]/mg$	Ligando/mg	NaAcO/mg	Tipo
Pt7	4-Br	75	76.6	14.6	Ciclometalado
Pt8	4-Cl	75	68.9	14.6	Ciclometalado
Pt9	3-Br	75	76.6	14.6	Ciclometalado
Pt11	2,4,6-Me	75	70.2	14.6	Coordinado

Caracterización de los compuestos mediante espectroscopia de RMN

El aspecto más distintivo de los espectros de estos compuestos ciclometalados de platino son los satélites del protón ortometalado debido al acoplamiento con el ^{195}Pt (**Figura 177**). En el único compuesto de coordinación obtenido no se observa la aparición de ningún satélite en el espectro.

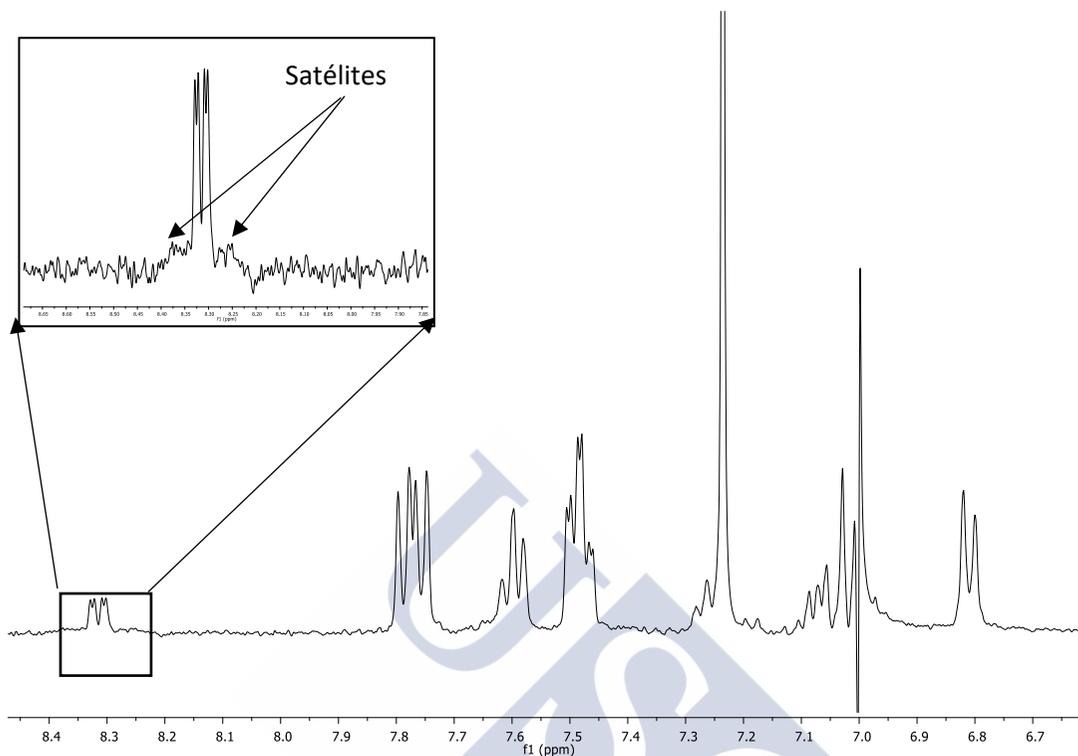


Figura 177. Espectro de RMN de ^1H del compuesto Pt7, se destacan los satélites de la señal del protón *ortometalado*

En los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observa una única señal correspondiente al fósforo imínico en torno a los 45 ppm, también aparecen señales satélite con una constante de acoplamiento cuyo valor está entre los 355 y 365 Hz (**Figura 178**). En el compuesto coordinado la señal que produce el fósforo aparece más apantallada en el espectro que en la de los compuestos ciclometalados, de forma similar a la situación que presentaban los paladaciclos.

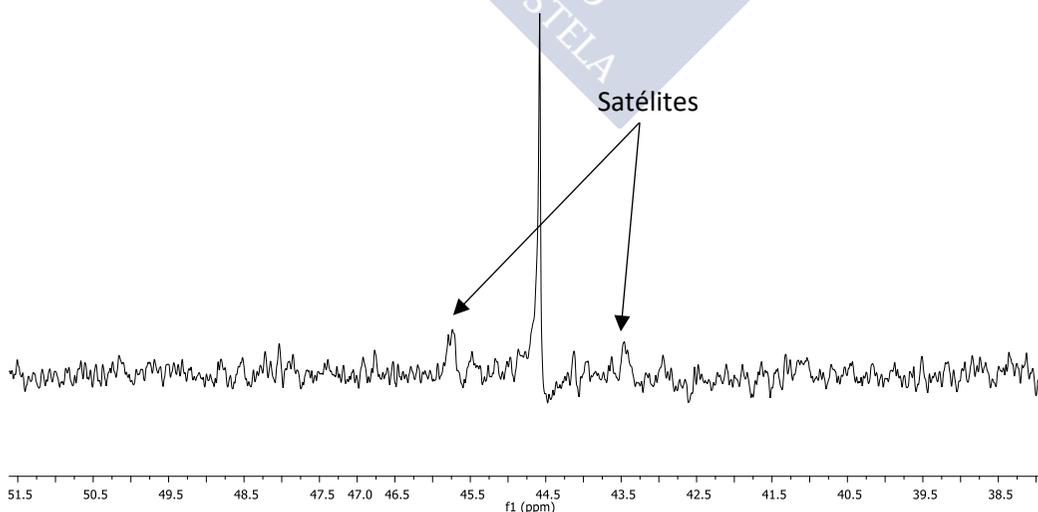
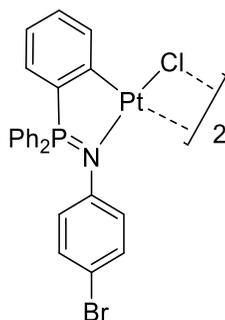


Figura 178. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto Pt7 donde se señalan los satélites de la señal del fósforo imínico

Datos analíticos

Pt7



Fórmula molecular: C₄₈H₃₆Br₂Cl₂N₂P₂Pt₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 43.6; H, 2.7; N, 2.1

% Experimental: C, 43.4; H, 2.8; N, 2.2

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.83 (d, 2H, ³J^{H-H} 7.9 Hz, *m*-ArBr) 7.05 (m, 4H, *o*-ArBr, *H*-ArPt) 7.26 (m, 1H, *H*-ArPt) 7.51 (td, 4H, ³J^{H-H} 7.6, ⁴J^{H-P} 2.7 Hz, *m*-Ar) 7.62 (t, 2H, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *p*-Ar) 7.80 (dd, 4H, ³J^{H-P} 12.1, ³J^{H-H} 7.6 Hz, *o*-Ar) 8.34 (m, 1H, *H*-ArPt)

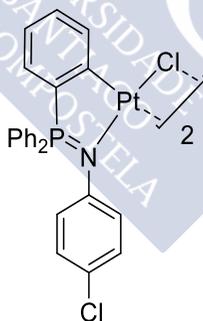
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.58 (s, P=N, ³J^{31P-Pt} 368.8 Hz)

IR: ν(P=N): 1244.5 cm⁻¹ ν(Pt-Cl *trans* C): 225.6 cm⁻¹ ν(Pt-Cl *trans* N): 334.8 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 21.5 %

Pt8



Fórmula molecular: C₄₈H₃₆Cl₄N₂P₂Pt₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 46.7; H, 2.9; N, 2.3

% Experimental: C, 46.8; H, 3.0; N, 2.5

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.89 (s, 4H, *H*-ArCl) 7.08 (m, 1H, *H*-ArPt) 7.50 (m, 5H, *m*-Ar, *H*-ArPt) 7.63 (m, 3H, *p*-Ar, *H*-ArPt) 7.80 (m, 4H, *o*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 46.03 (s, P=N, ³J^{31P-Pt} 370.3 Hz)

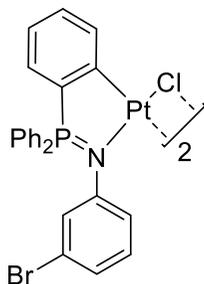
IR: ν(P=N): 1259.1 cm⁻¹ ν(Pt-Cl *trans* C): 228.1 cm⁻¹ ν(Pt-Cl *trans* N): 329.8 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 70.1 %

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino
Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Pt9



Fórmula molecular: C₄₈H₃₆Br₂Cl₂N₂P₂Pt₂

Análisis elemental: % Calculado: C, 43.7; H, 2.7; N, 2.1

% Experimental: C, 43.8; H, 2.8; N, 2.0

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 6.82 (m, 1H, *H*-Ar) 6.93 (m, 2H, *H*-Ar) 7.10 (m, 2H, *H*-Ar) 7.28 (m, 1H, *H*-Ar) 7.46 (m, 5H, *m*-PPh₂, *H*-Ar) 7.68 (m, 2H, *p*-PPh₂) 7.80 (dd, 4H, ³J^{H-P} 12.2, ³J^{H-H} 7.4 Hz, *o*-PPh₂) 8.33 (m, 1H, *H*-ArPt)

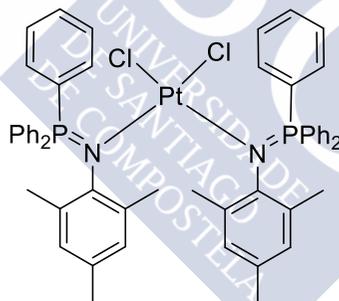
RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 44.99 (s, P=N, ³J^{31P-Pt} 357.2 Hz)

IR: ν(P=N): 1245.5 cm⁻¹ ν(Pt-Cl *trans* C): 227.6 cm⁻¹ ν(Pt-Cl *trans* N): 335. cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 29.3 %

Pt11



Fórmula molecular: C₅₄H₅₂Cl₂N₂P₂Pt

Análisis elemental: % Calculado: C, 61.4; H, 5.0; N, 2.7

% Experimental: C, 61.3; H, 4.9; N, 2.8

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 1.93 (s, 6H, *o*-CH₃ArN) 2.12 (s, 3H, *p*-CH₃ArN) 6.61 (s, 2H, *H*-ArN) 7.51 (m, 6H, *m*-Ar) 7.68 (m, 8H, *o*-Ar, *p*-Ar)

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 30.25 (s, P=N)

IR: ν(P=N): 1252.1 cm⁻¹ ν(Pt-Cl): 332.0 cm⁻¹

Aspecto: Sólido castaño

Rendimiento: 27.4 %

REACCIÓN CON FOSFINAS Y DIFOSFINAS

Se experimentó la reacción de los compuestos ciclometalados de paladio y de platino con fosfinas y difosfinas, con el objetivo de sintetizar compuestos ciclometalados con ligandos fosfina terminal, puente o quelato, como los descritos en los capítulos anteriores. Existen referencias bibliográficas de iminofosforanos ciclometalados con fosfinas y otros ligandos neutros y aniónicos³¹¹ (**Figura 179**).

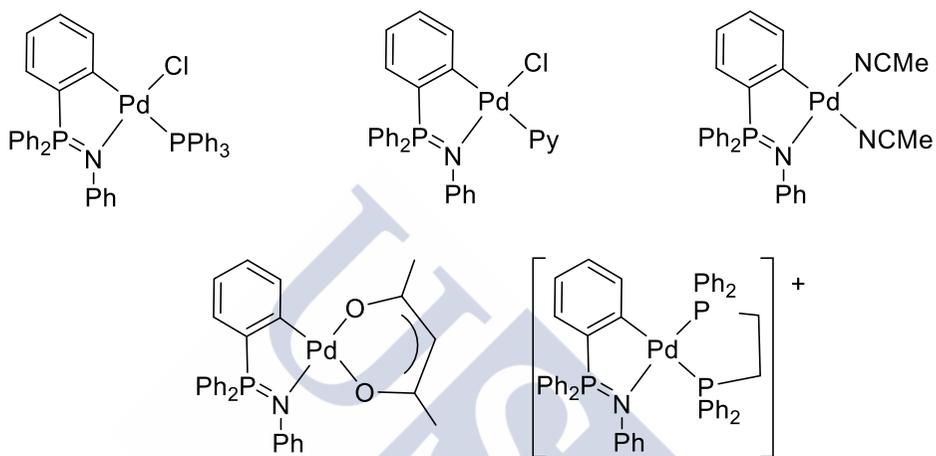


Figura 179. Diversos iminofosforanos ciclometalados con diversos ligandos

En este trabajo se trató de sintetizar los compuestos con ligandos trifenilfosfina y dpmm en condiciones de reacción suaves sin obtenerse el compuesto deseado (**Figura 180**).

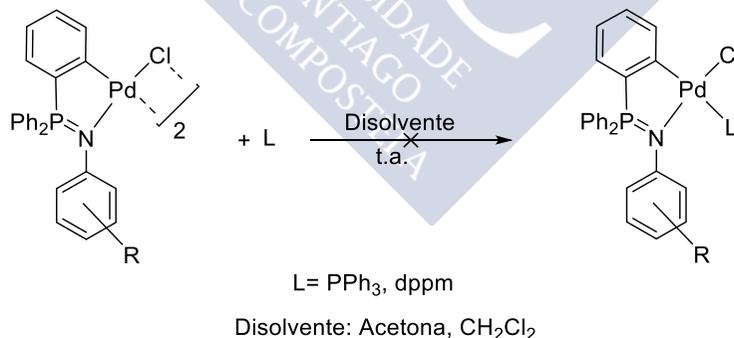


Figura 180. La reacción de los ciclometalados con fosfinas no produjo los resultados deseados

³¹¹R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1724

Capítulo 6: Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Paladio y Platino Derivados de Ligandos Iminofosforano Bidentados [C,N]

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los productos obtenidos fueron muy variados. Generalmente se observó que aparecían las señales correspondientes al iminofosforano libre, a las fosfinas o a sus óxidos. También se detectó la presencia de compuestos de coordinación de paladio con fosfina y difosfinas, señal de que el compuesto ciclometalado se descomponía en el medio de reacción (**Figura 181**).

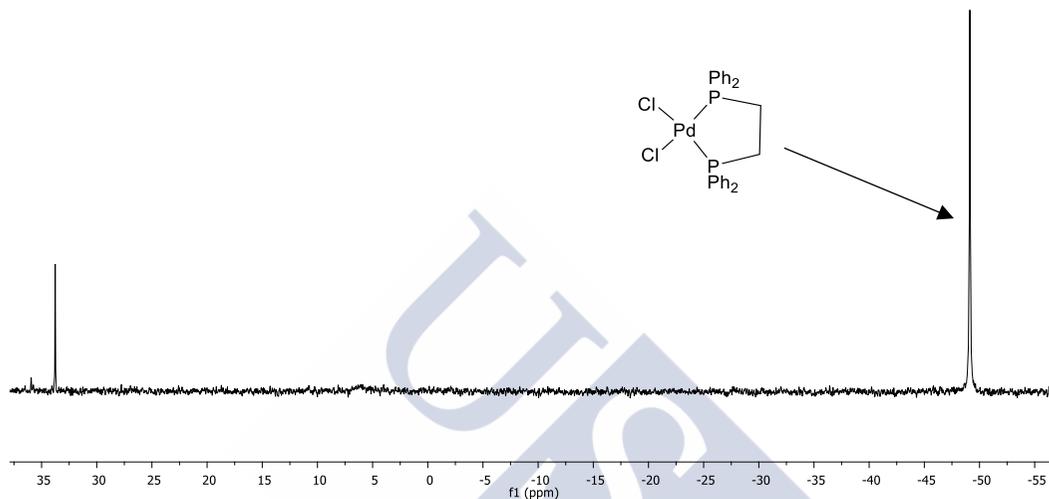


Figura 181. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del producto obtenido al hacer reaccionar el compuesto Pd7 con dppe

The image features a large, light blue watermark of the USC logo, which is a diamond shape containing the letters 'USC' and the text 'UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA'. The logo is rotated 45 degrees and positioned behind the main text.

ACTIVIDAD CATALÍTICA



ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La catálisis de Suzuki, también conocida como Suzuki-Miyaura, fue descrita por primera vez por Akira Suzuki en 1979³¹², en su trabajo publicado se describía la *reacción de acoplamiento* catalizada por un compuesto de Pd (0) entre un organoborato y un haluro de vinilo (**Figura 182**).

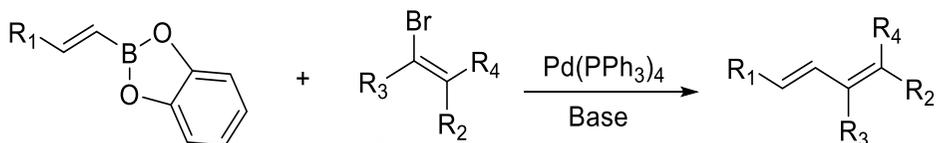


Figura 182. Reacción descrita por Suzuki

En trabajos posteriores también se experimentó con el acoplamiento de ácidos borónicos y haluros de arilo³¹³ (**Figura 183**).

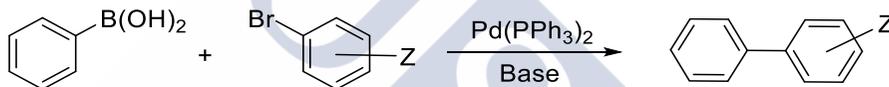


Figura 183. Acoplamiento entre arilos

En estos estudios también se investigó como la presencia de una base influía en la catálisis. Así se determinó que las bases débiles tales como NaAcO y Na₂CO₃ aceleraban y mejoraban el rendimiento de la reacción. Además, se observó que los cloruros de arilo y vinilo eran muy poco reactivos en comparación con los bromuros y yoduros.

La catálisis de Suzuki demostró ser una potente herramienta para formar enlaces carbono-carbono y presenta una serie de ventajas frente a otras reacciones³¹⁴:

- Las condiciones de reacción son relativamente suaves.
- Existen muchos ácidos borónicos comerciales.
- Los reactivos inorgánicos pueden ser separados de la mezcla de la reacción con facilidad, haciendo que esta catálisis sea apta para uso industrial.
- Los ácidos borónicos son mucho menos tóxicos y contaminantes que otros compuestos organometálicos, como los de estaño utilizados en la reacción de Stille.
- Los reactivos de partida suelen tolerar agua y compuestos con diversos grupos funcionales.
- La reacción de acoplamiento suele ser *regio-* y *estereoselectiva*.

³¹² N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki; *Tetrahedron Letters*, **1979**, 20, 3437

³¹³ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki; *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513

³¹⁴ L. Kurti, B. Czako; *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press, **2005**

CICLO CATALÍTICO DE LA REACCIÓN DE SUZUKI

El mecanismo de la catálisis consta de 3 etapas: adición oxidante, transmetalación y eliminación reductora (**Figura 184**).

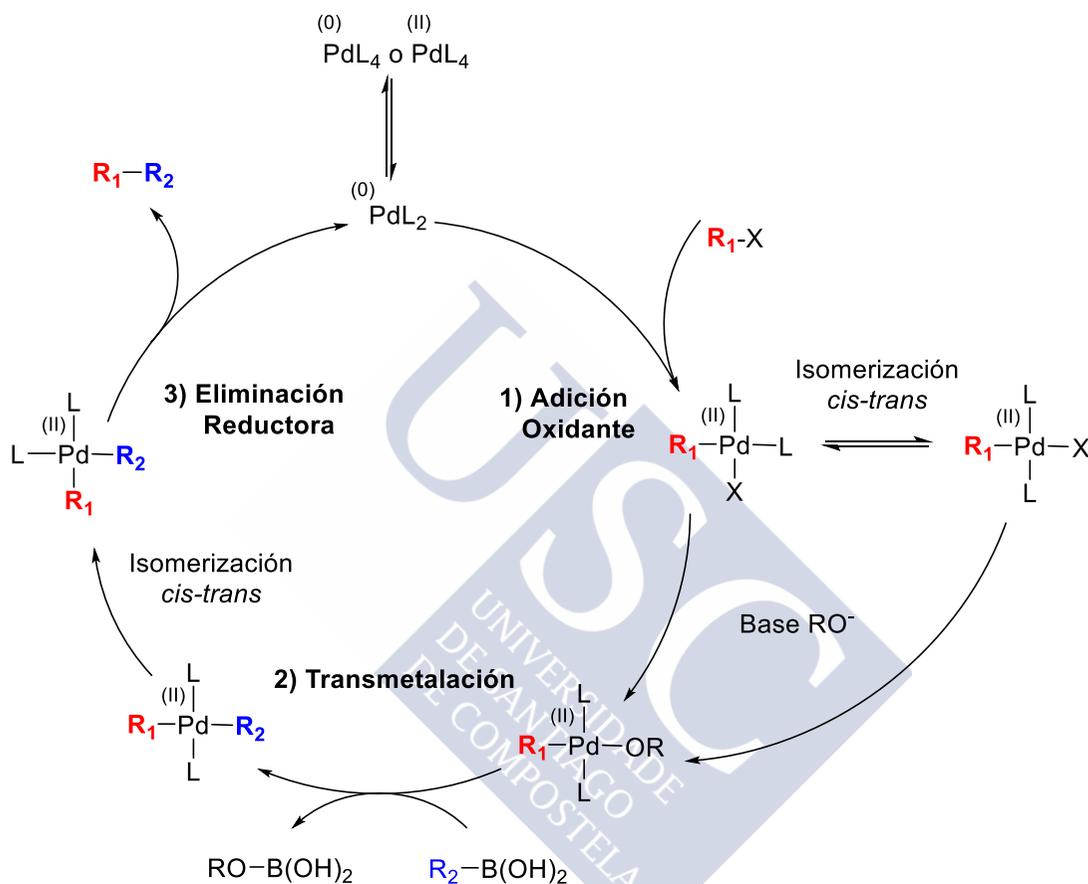


Figura 184. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki

Etapa previa: Formación de la especie activa

Antes de que se inicie el ciclo catalítico se debe formar la especie activa en la catálisis, un compuesto de Pd (0) de 14 electrones³¹⁵. A menudo se suelen utilizar precatalizadores de Pd (0) de 18 electrones, o de Pd (II), por lo que se debe producir una eliminación de ligandos y/o una reducción a Pd (0) para que se forme la especie activa en catálisis³¹⁶. Los compuestos coordinados de Pd (0) con fosfinas voluminosas como la tris-(2,4,6-trimetoxifenil)fosfina forman con relativa facilidad el compuesto de 14 electrones³¹⁷.

³¹⁵ A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras; *Organometallics*, **2006**, *25*, 3647

³¹⁶ C. Amatore; E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki; *Organometallics*, **1995**, *14*, 1818

³¹⁷ V. Farina, B. Krishnan; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9587

Otros autores especulan que la catálisis se puede producir mediante la intervención de especies de Pd (II)/Pd (IV)^{318 319} en lugar del mecanismo clásico de Pd (0)/Pd (II).

Etapa 1: Adición oxidante

En esta etapa se produce una oxidación del catalizador de Pd (0) a Pd (II) al reaccionar con un haluro orgánico formándose enlaces Pd–C y Pd–X y rompiéndose el enlace C–X (X= haluro o triflato). Esta etapa es el paso determinante de la reacción³²⁰, la velocidad de esta etapa depende de la naturaleza del haluro orgánico disminuyendo según la secuencia I > OTf > Br >> Cl. Los grupos arilo y alquénilos que contengan sustituyentes que retiren carga también facilitan la adición oxidante, mientras que los grupos donantes de carga la dificultan³²¹. En cuanto a la naturaleza de los ligandos del catalizador, se ha observado que los ligandos que donan carga al paladio facilitan la adición oxidante; por ejemplo, se ha observado que la fosfina PCy₃ aumenta la eficacia de la adición oxidante en comparación con otras fosfinas menos donadoras, como la PPh₃³²².

En la adición oxidante se forma el compuesto *cis*, pero este se isomeriza rápidamente para formar el compuesto *trans*³²³.

Etapa 2: Transmetalación

En la etapa de la transmetalación se produce un intercambio de ligandos entre los dos centros metálicos: paladio y boro. El estudio del mecanismo de esta etapa es complicado, debido a la velocidad con la que se produce y existen distintas hipótesis sobre cómo se desarrolla. La presencia de una base es necesaria para que se produzca; se pueden utilizar una gran variedad de bases para realizar la catálisis.

Se conoce que los grupos orgánicos del boro tienen un carácter nucleófilo muy bajo; uno de los mecanismos de transmetalación propuestos implica que se forme un compuesto de boro cuaternario cargado negativamente, exacerbando el carácter nucleófilo del grupo orgánico enlazado al boro y facilitando la transmetalación. De hecho, se han publicado trabajos en los que se observa que estos compuestos cuaternarios de boro reaccionan limpiamente para dar lugar a reacciones de acoplamiento³²⁴ (**Figura 185**).

³¹⁸ B. L. Shaw; *New J. Chem.*, **1998**, 77

³¹⁹ W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller; *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1357

³²⁰ A. K. de K. Lewis, S. Caddick, F. G. N. Cloke, N. C. Billingham, P. B. Hitchcock, J. Leonard; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10066

³²¹ N. Miyaura, A. Suzuki; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457

³²² W. Shen; *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 5575

³²³ A. L. Casado, P. Espinet; *Organometallics*, **1998**, 17, 954

³²⁴ E. Negishi; *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*, Brewster, J. H. Ed.; Plenum: New York, **1978**, 285

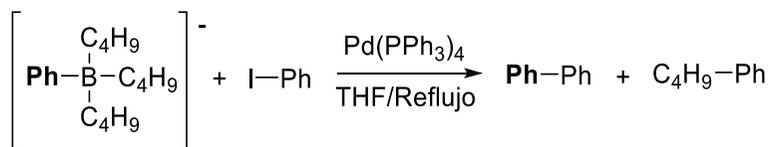


Figura 185. Acoplamiento mediante boratos

Otro mecanismo de transmetalación más aceptado es el que implica que la transmetalación se produzca entre un compuesto de Pd (II)-alcoxi y el reactivo organoborado (**Figura 186**). El compuesto Pd (II)-alcoxi se forma mediante un intercambio de ligandos entre el haluro y el alcóxido. En los últimos años han surgido estudios experimentales que corroboran que esta hipótesis^{325 326}, aunque también han surgido estudios computacionales que sugieren que la transmetalación podría ocurrir por la vía del boro cuaternario³²⁷.

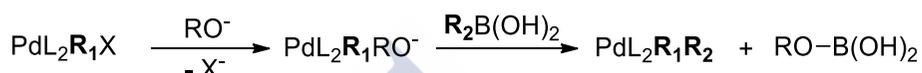


Figura 186. Formación del compuesto Pd (II)-alcoxi seguido del acoplamiento con un ácido borónico

Etapa 3: Eliminación reductora

En esta etapa del ciclo catalítico se eliminan los dos ligandos orgánicos enlazados al Pd produciéndose un enlace C-C entre ellos, el paladio reduce su estado de oxidación en dos unidades y se recupera el catalizador. Para que se produzca la eliminación reductora los ligandos R_1 y R_2 deben estar en posición *cis*, por lo que previamente se debe producir una reacción de isomerización del compuesto *trans*, que suele ser rápida³²⁸. La velocidad de la eliminación depende de los ligandos orgánicos y decrece en el siguiente orden: diarilo > (alquil)arilo > dipropilo > dietilo > dimetilpaladio (II), sugiriendo la participación de los orbitales π de los grupos arilo durante la formación del enlace C-C³²⁹ (**Figura 187**).

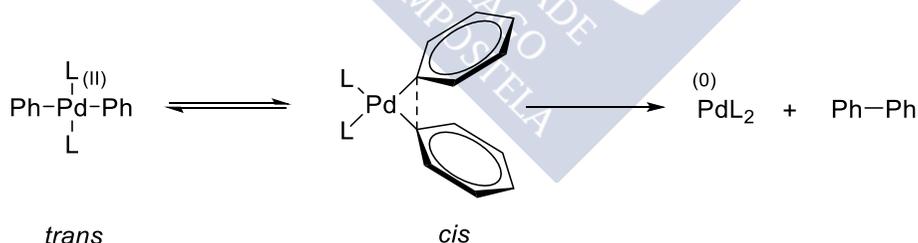


Figura 187. Interacciones entre arilos durante la eliminación reductora

³²⁵ B. P. Carrow, J. F. Hartwig; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2116

³²⁶ A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, 7362

³²⁷ M. A. Ortuno, A. Lledos, F. Maseras, G. Ujaque; *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3132

³²⁸ A. Gillie, J. K. Stille; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4933

³²⁹ F. Ozawa, A. Yamamoto; *Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 773

Sustratos empleados en la catálisis de Suzuki

Los organoboranos son compuestos que presentan, por lo general, propiedades que los hacen muy adecuados para el trabajo en laboratorio: son térmicamente estables, inertes al agua, a la presencia del oxígeno atmosférico y son poco tóxicos, por lo que no se requieren condiciones especiales para trabajar con ellos. Otra ventaja que presentan es que son muy accesibles, ya existen una amplia gama de organoboranos comerciales. También existen numerosos métodos sintéticos para sintetizarlos, algunos ejemplos son:

- Reacción con magnesianos³³⁰ u organolíticos³³¹ (**Figura 188**): este es un método de síntesis sencillo que es útil para obtener organoboranos en grandes cantidades.

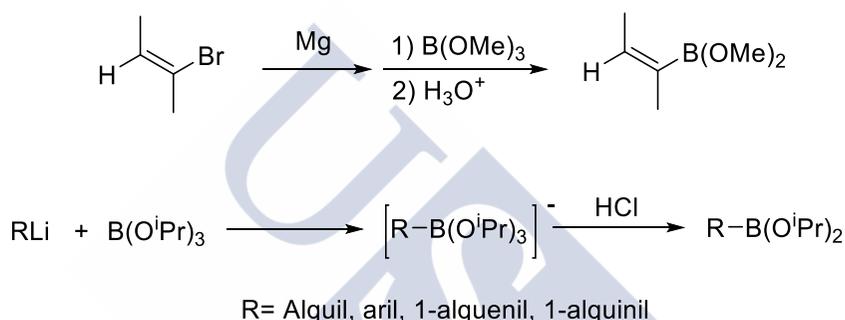


Figura 188. Reacción con magnesianos (arriba) y organolíticos (abajo)

- Hidroboración de alquenos y alquinos (**Figura 189**): Existen numerosas formas de producir la hidroboración. Esta vía sintética es especialmente útil a la hora de obtener ácidos alquilborónicos o sus ésteres estereodefinidos o funcionalizados³³².

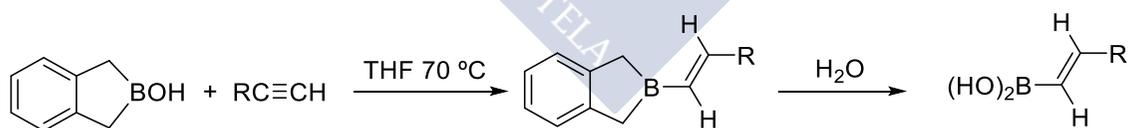


Figura 189. Hidroboración de un alquino

- Haloboración de alquinos terminales: Con este método se obtiene un alqueno con los grupos borato y haluro en posición *cis*³³³, excepto en el caso del acetileno³³⁴. El

³³⁰ D. S. Matteson, J. D. Liedtke; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1526

³³¹ H. C. Brown, T. E. Cole; *Organometallics*, **1983**, 2, 1316

³³² H. C. Brown, S. K. Gupta; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4370

³³³ A. Suzuki; *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 629

³³⁴ S. Hyuga, Y. Chiba, N. Yamashina, S. Hara, A. Suzuki; *Chem. Lett.*, **1987**, 1767

bromuro puede ser sustituido por otros grupos orgánicos con facilidad mediante la reacción de Negishi³³⁵ (**Figura 190**).

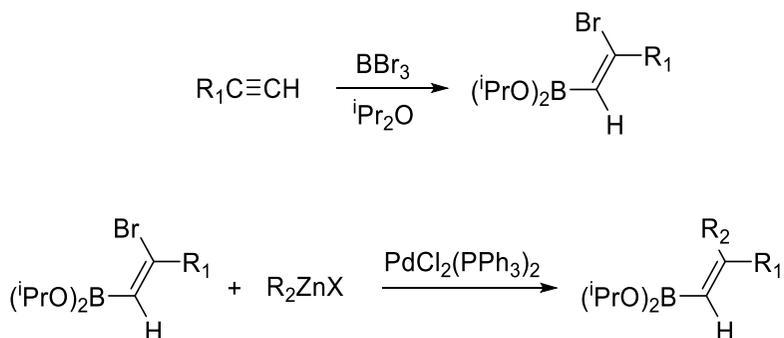


Figura 190. Halobromación (arriba) y acoplamiento de Negishi (abajo)

Tanto en la reacción de Suzuki como en otras catálisis de acoplamiento cruzado, la reactividad de los haluros y triflatos orgánicos desciende en el orden $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$. Esta diferencia de reactividad se puede observar en compuestos polihalogenados, en los que el acoplamiento con el organoborado se produce selectivamente sobre el haluro más reactivo³³⁶ (**Figura 191**).

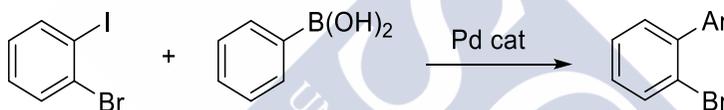


Figura 191. Acoplamiento selectivo

Los cloruros son muy poco reactivos, aunque también son los que poseen mayor disponibilidad comercial y los más económicos. Por ese motivo la búsqueda de catalizadores y de condiciones de reacción adecuadas para conseguir un acoplamiento eficiente con cloruros orgánicos es un tema de interés en los últimos años.

Los fluoruros de arilo son muy poco reactivos en las reacciones de acoplamiento, incluida la catálisis de Suzuki. Sin embargo, se han publicado trabajos en los que se ha llevado a cabo la catálisis con fluoruros de arilo en los que el anillo aromático tenía grupos fuertemente desactivantes³³⁷ (**Figura 192**).

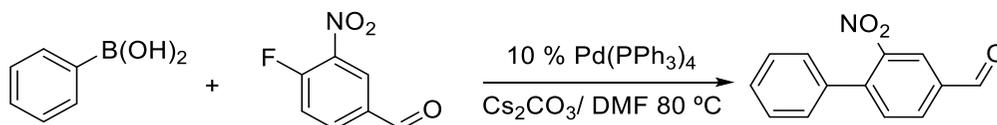


Figura 192. Reacción de acoplamiento con fluoruros de arilo desactivados

³³⁵ Y. Satoh, H. Serizawa, N. Miyaura, S. Hara, A. Suzuki; *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 1811

³³⁶ A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4369

³³⁷ Y. M. Kim, S. Yu; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1696

Catalizadores empleados en la catálisis de Suzuki

Existe una gran variedad de catalizadores que son activos en la reacción de Suzuki. En realidad la mayoría de estos son en realidad *precatalizadores*, ya que la especie activa de 14 electrones se forma durante la catálisis. Los *precatalizadores* suelen ser compuestos de Pd (0) o Pd (II)³³⁸ de 18 o 16 electrones, también existen ejemplos de Pd (I)³³⁹.

Los primeros catalizadores empleados fueron sales de paladio (0) o (II), como el Pd(PPh₃)₄, Pd(AcO)₂ o PdCl₂(PPh₃)₂. También se suelen emplear sistemas catalíticos en los que la sal o compuesto de paladio está mezclado con un exceso de ligando, con el objetivo de que estabilice el catalizador de paladio y evite que se reduzca a paladio metálico, que no es activo en el ciclo catalítico. Shen determinó que las fosfinas estéricamente impedidas y ricas en electrones eran ligandos que mejoraban considerablemente la reacción de acoplamiento debido a que facilitaban la etapa de la adición oxidante³²²; siguiendo esta premisa, otros investigadores experimentaron con sistemas catalíticos en los que se empleaban una sal de paladio y un exceso de una fosfina con carácter electrodonador fuerte y sustituyentes muy voluminosos, obteniendo resultados muy favorables incluso en el acoplamiento con cloruros de arilo^{340 341}. Otros ligandos fosfina destacables son aquellos que contienen grupos funcionales muy polares que permiten que el catalizador sea soluble en agua y realice la catálisis en medio acuoso^{342 343} (**Figura 193**), siendo interesantes en el campo de la química verde.



Figura 193. Fosfinas que aumentan la solubilidad de los ciclometalados

Como alternativa a las fosfinas, son muy utilizados los carbenos, sobre todo los derivados del imidazol 2-ilideno. Una de sus ventajas es que se coordinan al paladio formando compuestos estables, impidiendo que se forme Pd (0) metálico sin necesidad de utilizar un exceso de ligando, al contrario de lo que pasa con las fosfinas. Además, al tratarse de ligandos que tienen un fuerte carácter donador σ facilitan la etapa de la adición oxidante³⁴⁴.

³³⁸ M. J. Burns, I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, P. Sehna, R. J. K. Taylor; *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5397

³³⁹ T. E. Barder; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 898

³⁴⁰ A. F. Littke, G. C. Fu; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3387.

³⁴¹ J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1945

³⁴² T. I. Wallow, B. M. Novak; *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 7411

³⁴³ S. Y. Cho, S. K. Kang, J. H. Ahn, J. D. Ha, J.-K. Choi; *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5237

³⁴⁴ G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan; *Organometallics*, **2002**, 21, 2866

En 1995 Herrmann *et al.* realizaron la primera reacción de catálisis de Suzuki empleando como catalizadores compuestos ciclometalados de Pd (II)³⁴⁵ basados en fosfinas con excelentes resultados. Desde entonces se incrementó el interés sobre las propiedades catalíticas de los paladaciclos y surgieron nuevos estudios relacionados con este tema. Se sintetizaron compuestos ciclometalados derivados de fosfitos (**Figura 194**) que mostraron muy buenos resultados en el acoplamiento entre bromuros de arilo y ácidos borónicos³⁴⁶, con un TON superior a 10⁶.

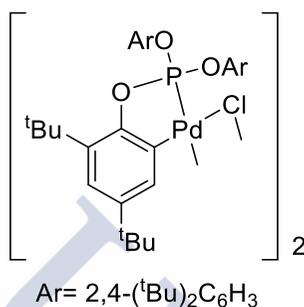


Figura 194. Ciclometalados derivado de un fosfito

Posteriormente, Bedford *et al.* aumentaron considerablemente la eficacia de este catalizador utilizándolo conjuntamente con un exceso de triciclohexilfosfina, logrando realizar la catálisis de Suzuki con cloruros de arilo usando proporciones de catalizador muy bajas³⁴⁷ (**Figura 195**).

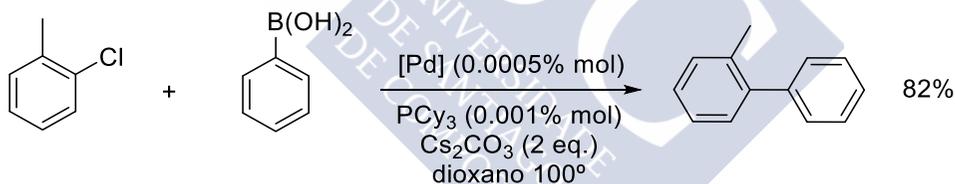


Figura 195. Catálisis utilizando un exceso de PCy₃

Se han sintetizado paladaciclos derivados de ligandos de distinta naturaleza con propiedades catalíticas destacables (**Figura 196**), como bases de Schiff estables al aire y al calor que realizan acoplamientos entre bromuros de arilo con TONs superiores a 10⁵³⁴⁸ o de oximas capaces de realizar la catálisis de cloruros de arilo en agua³⁴⁹. También se han obtenido buenos resultados en la reacción entre bromuros de arilo y ácidos borónicos utilizando ciclometalados derivados de ligandos tipo pinza³⁵⁰. Se han sintetizado paladaciclos obtenidos

³⁴⁵ W.A. Herrmann, C. Brobmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer; *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1989

³⁴⁶ D.A. Albisson, R. B. Bedford, S. E. Lawrence, P. N. Scully; *Chem. Commun.*, **1998**, 2095

³⁴⁷ R. B. Bedford, S. L. Hazelwood, M. E. Limmert, D. A. Albisson, S. M. Draper, P. N. Scully, S. J. Coles, M. B. Hursthouse; *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3216

³⁴⁸ H. Weissman, D. Milstein; *Chem. Commun.*, **1999**, 1901

³⁴⁹ L. Botella, C. Nájera; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 179

³⁵⁰ R. B. Bedford, S. Welch; *Chem. Commun.*, **2001**, 129.

mediante la *orto* metalación de *tert*-butil tioésteres bencílicos capaces de realizar la catálisis de Suzuki utilizando como sustratos cloruros o bromuros de arilo, activados o desactivados³⁵¹. Bedford estudió las propiedades catalíticas de un paladaciclo derivado de un ligando amina³⁵² y posteriormente comparó su eficacia en la catálisis con sus derivados con ligandos fosfina, determinando que estos últimos eran mucho más activos³⁵³.

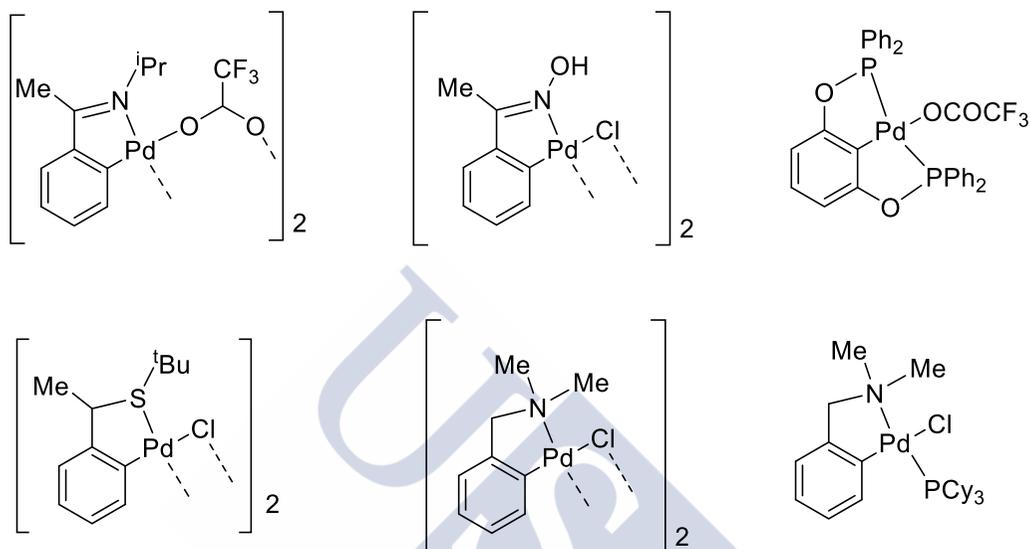


Figura 196. Catalizadores con distintos ligandos que han ofrecido buenos resultados en la reacción de Suzuki

Aunque son menos comunes, se han sintetizado compuestos de níquel capaces de llevar a cabo la reacción de Suzuki y otras reacciones de acoplamiento cruzado. Es más, en algunos casos, los catalizadores de níquel han demostrado ser más eficaces que los de paladio, pudiendo realizar acoplamientos entre cloruros de arilo y ácidos borónicos³⁵⁴. Los catalizadores de níquel también han resultado ser efectivos en el acoplamiento con ácidos borónicos con distintos sustratos, tales como fluoruros de arilo³⁵⁵, sulfonatos³⁵⁶, sulfamatos³⁵⁷ o carbamatos³⁵⁸ entre otros. Los catalizadores de níquel se suelen utilizar en proporciones mucho mayores que los de paladio, pero es un metal notablemente más abundante y económico.

³⁵¹ D. Zim, A. S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont, A. L. Monteiro; *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2881

³⁵² D. A. Albisson, R. B. Bedford, P. N. Scully; *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 9793

³⁵³ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin; *Chem. Commun.*, **2001**, 1540

³⁵⁴ S. Saito, M. Sakai, N. Miyaoura; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 2993

³⁵⁵ T. Schaub, M. Backes, U. Radius; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15964

³⁵⁶ Z.-Y. Wang, G.-Q. Chen, L.-X. Shao; *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6608

³⁵⁷ K. W. Quasdorf, A. Antoft-Finch, P. Liu, A. L. Silberstein, A. Komaromi, T. Blackburn, S. D. Ramgren, K. N. Houk, V. Snieckus, N. K. Garg; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6352

³⁵⁸ K. W. Quasdorf, M. Riener, K. V. Petrova, N. K. Garg; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17748

Otro tipo de catalizadores son los basados en clústers y nanopartículas metálicas, estos no requieren ligandos para llevar a cabo la reacción, aunque suelen usarse junto con polímeros³⁵⁹ u otros soportes, como sílica funcionalizada, que estabilizan al metal³⁶⁰. También se ha experimentado con nanoesferas huecas de paladio capaces de realizar la reacción de acoplamiento, pudiéndose reciclar el catalizador numerosas veces³⁶¹. Además del paladio, otros metales pueden realizar la catálisis, tales como cobre, rutenio o platino, solos o formando nanoclusters mixtos³⁶².



³⁵⁹ Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed; *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2385

³⁶⁰ A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettiwar; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5181

³⁶¹ S.-W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7642

³⁶² M. B. Thathagar, J. Beckers, G. Rothenberg; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11858

APLICACIONES DE LA CATÁLISIS DE SUZUKI

La catálisis de Suzuki es una reacción ampliamente utilizada en la síntesis de compuestos orgánicos y en especial de fármacos, sobre todo de aquellos en los que la síntesis del compuesto implica la formación de un enlace C–C entre dos grupos arilo. Un ejemplo es el *Losartán*, un medicamento utilizado para tratar la hipertensión³⁶³ (**Figura 197**).

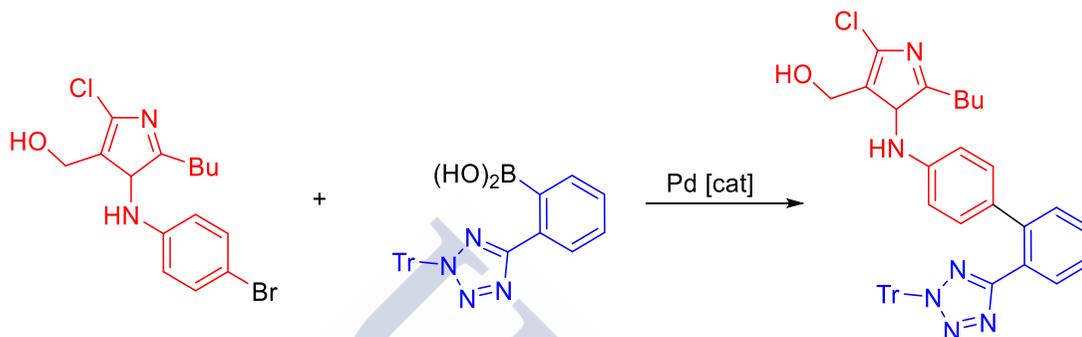


Figura 197. Síntesis del Losartan mediante la reacción de Suzuki

También se utiliza en la síntesis a gran escala del *CI-1034*, un antagonista del receptor de la endotelina, que se utiliza para el tratamiento de la hipertensión pulmonar³⁶⁴ (**Figura 198**).

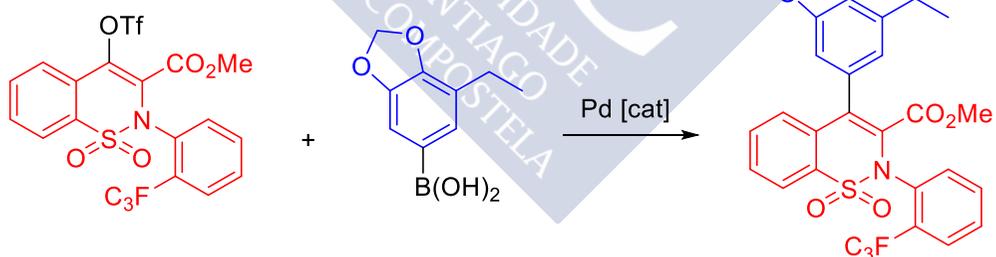


Figura 198. Síntesis del CI-1034 mediante la reacción de Suzuki

³⁶³ G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151

³⁶⁴ T. E. Jacks, D. T. Belmont, C. A. Briggs, N. M. Horne, G. D. Kanter, G. L. Karrick, J. J. Krikke, R. J. McCabe, J. G. Mustakis, T. N. Nanninga, G. S. Risedorph, R. E. Seamans, R. Skeeane, D. D. Winkle, T. M. Zennie; *Org. Proc. Res. Dev.*, **2004**, *8*, 201

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Sustratos empleados y condiciones de reacción

Se estudió la actividad de los compuestos ciclometalados de paladio derivados de tioanilinas en el acoplamiento entre ácido fenilborónico y 4-bromoacetofenona (**Figura 199**).

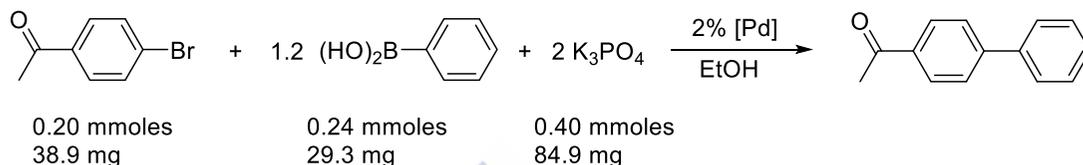


Figura 199. Esquema general de la reacción realizada

Se decidió optar por la 4-bromoacetofenona como sustrato para la catálisis de Suzuki debido a que los haluros de arilo con grupos desactivantes son los más apropiados en las reacciones de acoplamiento debido a que realizan con mayor facilidad la adición oxidante al paladio.

En la catálisis se utilizó un exceso de ácido borónico y dos equivalentes de base. La cantidad de catalizador empleada fue de un 2 % molar de paladio, lo que implica que en compuestos dinucleares se empleó un 1 % molar de compuesto. En las reacciones se utilizaron 10 ml de etanol absoluto como disolvente. Se realizaron las catálisis a dos temperaturas: 50° y 80° C.

Material utilizado

Para garantizar la máxima reproducibilidad de las reacciones de acoplamiento se optó por realizar la catálisis en un Carousel Radleys® de 12 posiciones (**Figura 200**).



Figura 200. Carousel Radleys®

Este dispositivo permite llevar a cabo hasta 12 reacciones en paralelo a la misma temperatura. El sistema permite realizar ciclos de vacío y realizar las reacciones en atmósfera inerte y su utilización es muy similar al de cualquier placa calefactora. Los tubos de reacción tienen una capacidad de hasta 25 mL (**Figura 201**).

Se puede medir el porcentaje de conversión mediante la integración de las señales, en la siguiente imagen (**Figura 203**) se muestra un porcentaje de conversión del 52%.

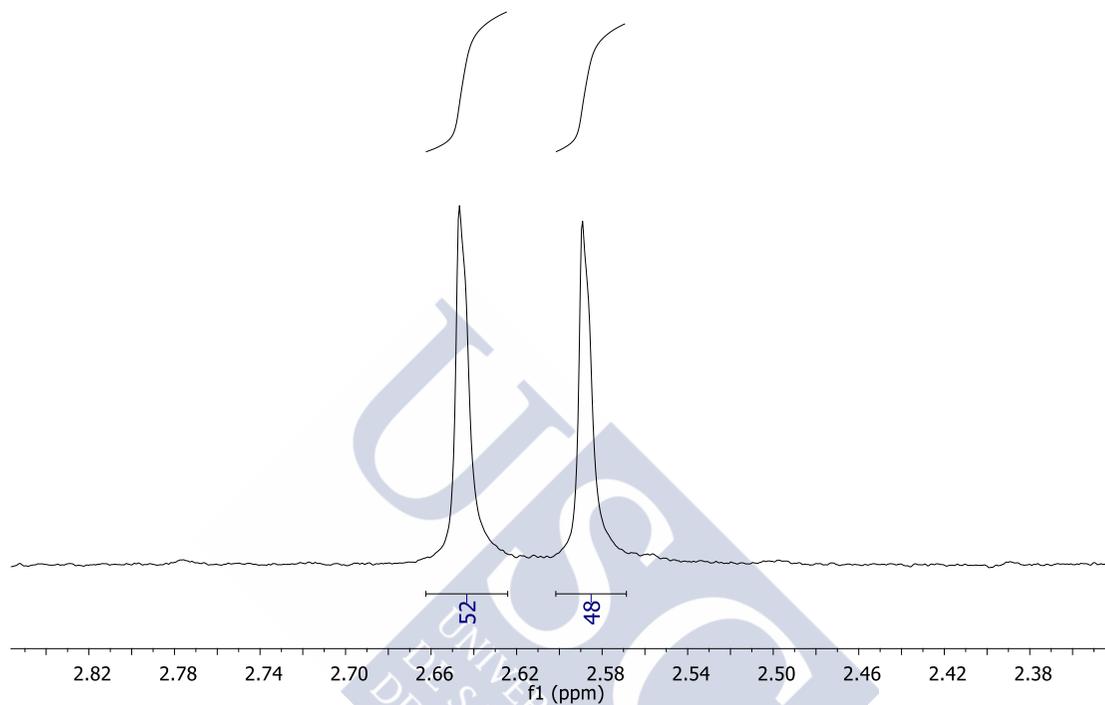
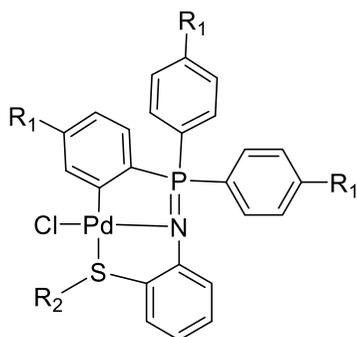


Figura 203. RMN de una mezcla de productos en las que se produjo una catálisis con una conversión del 52%

Actividad catalítica de los paladaciclos derivados de tioanilinas



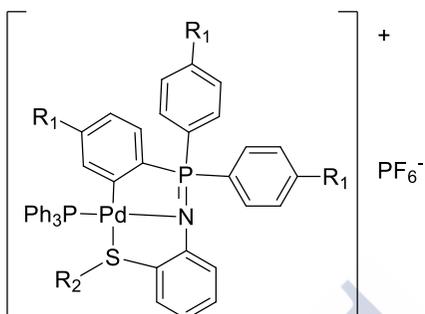
Compuesto	R ₁	R ₂
Pd1	H	Me
Pd2	Me	Me
Pd3	OMe	Me
Pd4	H	Ph
Pd5	Me	Ph
Pd6	OMe	Ph

Tabla 96. Datos de la catálisis empleando como catalizadores compuestos ciclometalados

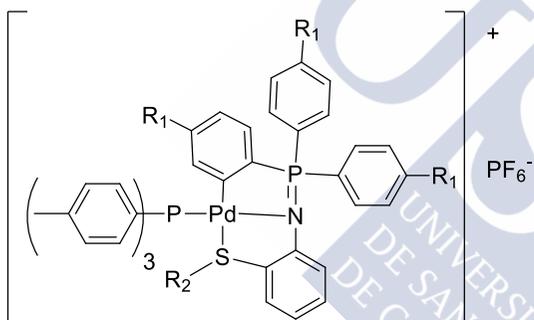
Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1	2.2	50	1	42
			4	100
			80	100
Pd2	2.3	50	1	46
			4	100
			80	100
Pd3	2.5	50	1	51
			4	91
			6	100
			80	100
Pd4	2.4	50	1	43
			4	89
			6	100
			80	100
Pd5	2.6	50	1	17
			4	61
			6	74
			24	100
			80	100
Pd6	2.8	50	1	52
			4	100
			80	100

Los compuestos ciclometalados derivados de la tioanilina mostraron una buena actividad catalítica: a 80 °C fueron capaces de realizar una conversión completa en una hora y a 50 °C realizaron la catálisis con buen rendimiento.

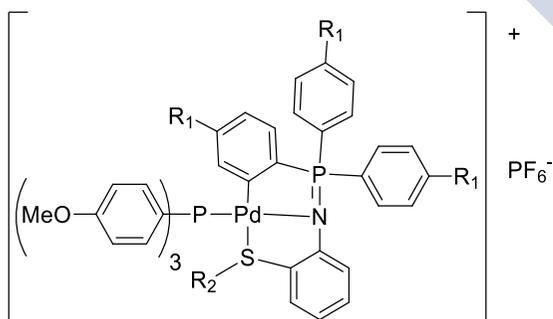
Actividad catalítica de los compuestos derivados de triarilfosfinas



Compuesto	R ₁	R ₂
Pd1A	H	Me
Pd2A	Me	Me
Pd3A	OMe	Me
Pd4A	H	Ph
Pd5A	Me	Ph
Pd6A	OMe	Ph



Compuesto	R ₁	R ₂
Pd1B	H	Me
Pd2B	Me	Me
Pd3B	OMe	Me
Pd4B	H	Ph
Pd5B	Me	Ph
Pd6B	OMe	Ph



Compuesto	R ₁	R ₂
Pd1C	H	Me
Pd2C	Me	Me
Pd3C	OMe	Me
Pd4C	H	Ph
Pd5C	Me	Ph
Pd6C	OMe	Ph

Capítulo 7: Actividad Catalítica

Tabla 97. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladaciclos con ligandos trifenilfosfina

Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1A	3.7	50	6	3
			24	8
		80	1	100
Pd2A	3.8	50	1	19
			4	24
			6	24
			24	37
Pd3A	4.0	50	24	6
			1	4
		80	4	31
			6	39
			24	100
Pd4A	3.9	50	24	0
			1	0
		80	4	9
			6	9
			24	45
Pd5A	4.1	50	24	6
			1	1
		80	4	15
			6	20
			24	87
Pd6A	4.3	50	1	0
			4	4
			6	5
			24	9
	80	1	3	
		4	14	
		6	16	
		24	49	

Capítulo 7: Actividad Catalítica

Tabla 98. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladaciclos con ligandos tris(4-metilfenil)fosfina

Compuesto	Catalizador/mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1B	3.8	50	1	20
			4	22
			6	22
			24	32
		80	1	14
			4	32
			6	42
			24	100
Pd2B	4.0	50	1	28
			4	29
			6	30
			24	34
		80	1	12
			4	47
			6	80
			24	100
Pd3B	4.2	50	24	0
		80	1	3
			4	26
			6	35
Pd4B	4.1	50	24	0
		80	1	0
			4	8
			6	12
Pd5B	4.2	50	24	0
		80	1	3
			4	11
			6	14
Pd6B	4.4	50	24	36
			1	5
			4	6
			6	6
		80	24	10
			1	9
			4	25
			6	28
			24	60

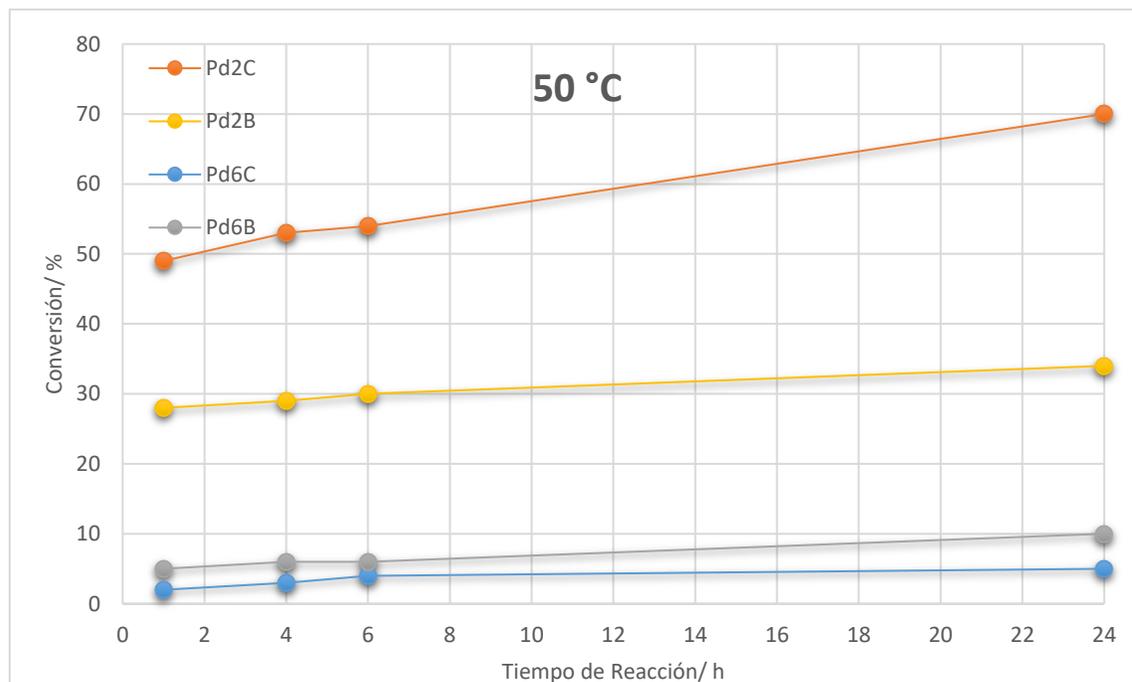
Capítulo 7: Actividad Catalítica

Tabla 99. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladadiclos con ligandos tris(4-metoxifenil)fosfina

Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1C	4.0	50	24	0
			1	0
		80	4	14
			6	19
			24	100
Pd2C	4.2	50	1	49
			4	53
			6	54
			24	70
	80	1	30	
		4	49	
		6	68	
		24	100	
Pd3C	4.4	50	24	0
			1	0
		80	4	9
			6	20
			24	62
Pd4C	4.3	50	24	0
			1	4
		80	4	9
			6	10
			24	37
Pd5C	4.4	50	24	0
			1	0
		80	4	5
			6	9
			24	25
Pd6C	4.6	50	1	2
			4	3
			6	4
			24	5
	80	1	5	
		4	13	
		6	17	
		24	51	

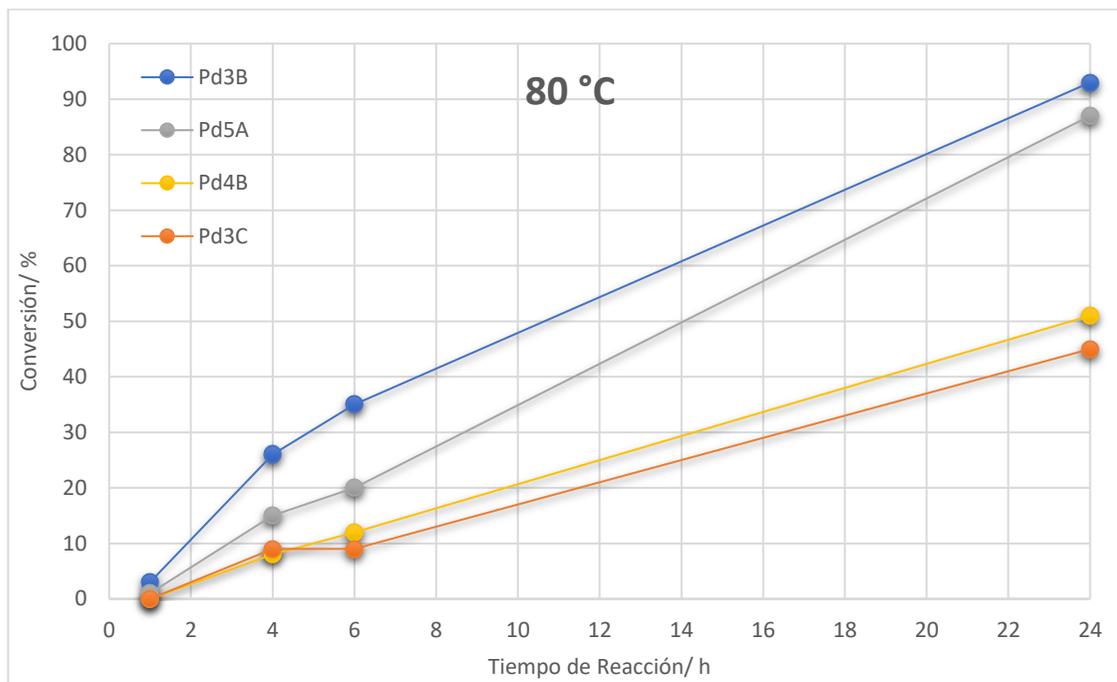
Los compuestos con ligandos triarilfosfina han demostrado no ser buenos catalizadores a 50 °C a excepción del compuesto **Pd2C** que logró un 70 % de conversión en la reacción. Se observa que a esta temperatura la catálisis se estanca en mayor o menor medida después de la primera hora, lo que sugiere una posible descomposición del catalizador. En la siguiente gráfica se pueden visualizar algunos ejemplos (**Gráfico 1**).

Gráfico 1. Porcentajes de conversión de catalizadores con triarilfosfina a 50 °C

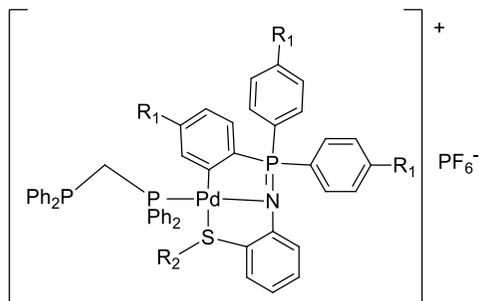


A una temperatura de 80 °C se consiguen porcentajes de conversión muy superiores, llegando a una conversión total en 6 casos. A esta temperatura la catálisis no se estanca como en el caso anteriormente expuesto, si no que el rendimiento de esta parece ser directamente proporcional al tiempo de reacción. A continuación, se muestra este hecho de forma gráfica (**Gráfico 2**).

Gráfico 2. Porcentajes de conversión de catalizadores con triarilfosfina a 80 °C



Actividad catalítica de los compuestos derivados de dppm



Compuesto	R ₁	R ₂
Pd1D	H	Me
Pd2D	Me	Me
Pd3D	OMe	Me
Pd4D	H	Ph
Pd5D	Me	Ph
Pd6D	OMe	Ph

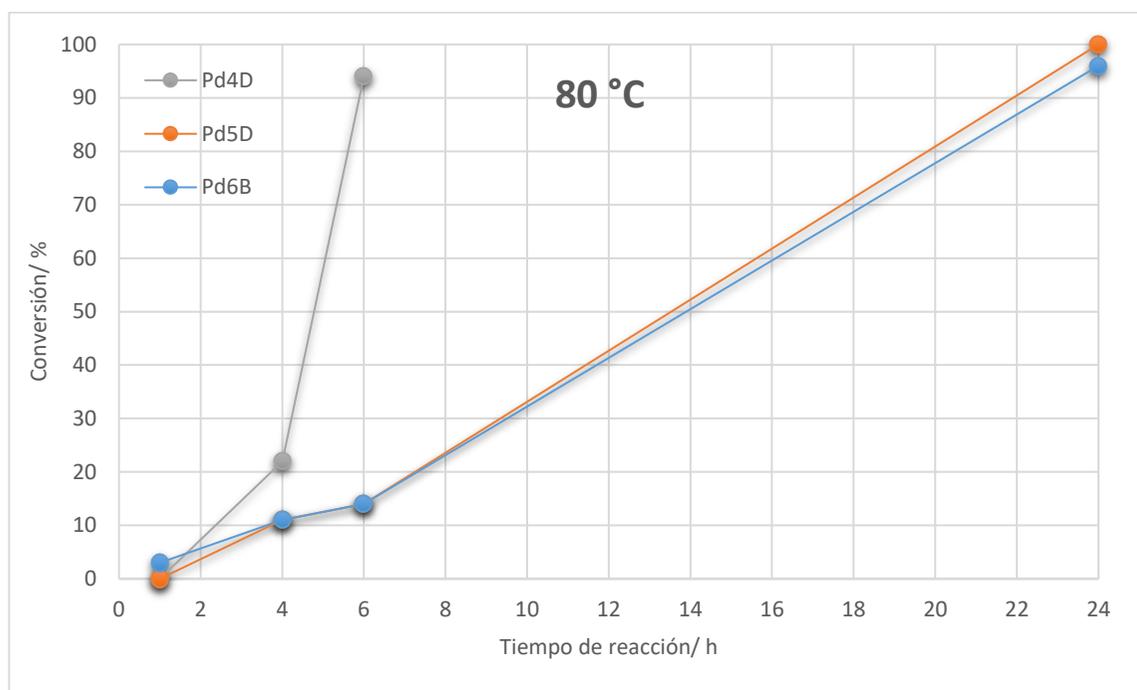
Capítulo 7: Actividad Catalítica

Tabla 100. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladadiclos con ligando dppm

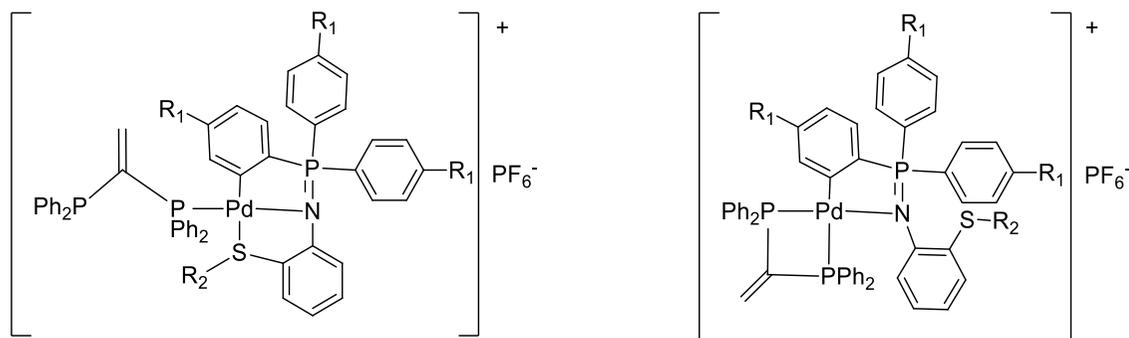
Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1D	4.1	50	1	0
			4	2
			6	3
			24	6
Pd2D	4.3	50	1	3
			4	3
			6	3
			24	7
		80	1	14
			4	100
Pd3D	4.5	50	24	0
		80	1	0
			4	9
			6	27
			24	100
		Pd4D	4.4	50
4	2			
6	2			
24	10			
80	1			0
	4			22
	6			94
	24			100
Pd5D	4.6	50	24	0
		80	1	0
			4	11
			6	14
			24	100
Pd6D	4.7	50	24	0
		80	1	3
			4	11
			6	14
			24	96

La actividad catalítica de estos compuestos a 50 °C es muy discreta, no superando un 10 % de conversión en ningún caso. A 80 °C se puede observar que todos los compuestos logran alcanzar un 100 % de conversión a las 24 horas. En los datos recogidos en la catálisis se aprecia que el porcentaje de conversión aumenta de forma no lineal a medida que avanza el tiempo de reacción (**Gráfico 3**), lo que sugiere que en las primeras horas de la reacción se está formando la especie activa en la catálisis y a medida que esta se forma, la velocidad de la catálisis aumenta.

Gráfico 3. Porcentajes de conversión de catalizadores con dppm 80 °C



Actividad catalítica de los compuestos derivados de vdpp



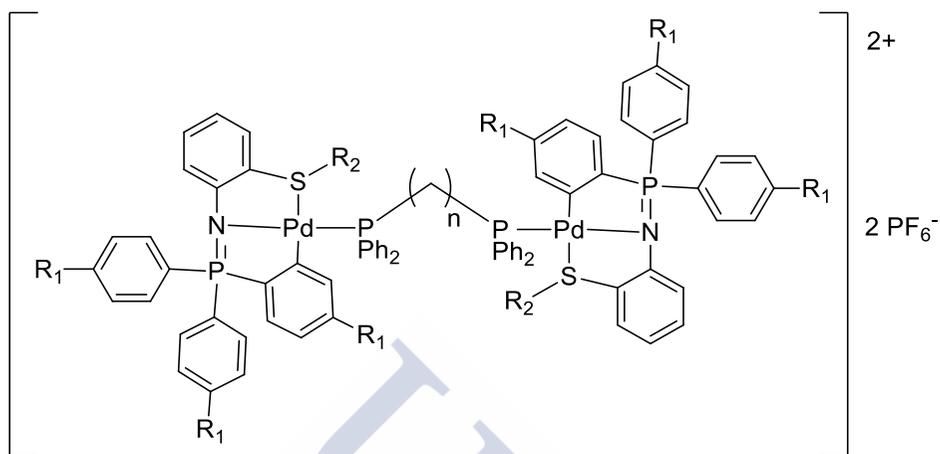
Compuesto	R ₁	R ₂	Fosfina
Pd1E	H	Me	Quelato
Pd2E	Me	Me	Quelato
Pd3E	OMe	Me	Terminal
Pd4E	H	Ph	Terminal
Pd5E	Me	Ph	Terminal
Pd6E	OMe	Ph	Terminal

Tabla 101. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladadiclos con ligando vdpp

Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1E	4.2	50	24	0
		80	24	18
Pd2E	4.4	50	24	0
		80	24	0
Pd3E	4.5	50	24	0
		80	24	0
Pd4E	4.4	50	24	0
		80	24	0
Pd5E	4.6	50	24	0
		80	24	0
Pd6E	4.8	50	24	0
		80	24	0

Esta serie de compuestos resultó no ser activa en la catálisis, salvo el compuesto **Pd1E**, que mostró una leve actividad cuando la reacción se realizó a 80°C. Los datos contrastan con los de la serie de compuestos anterior, los derivados de dppm, cuya estructura es muy similar a la de los compuestos **Pd3E**, **Pd4E**, **Pd5E** y **Pd6E**.

Actividad catalítica de los compuestos derivados de dppp y dppb



Compuesto	R_1	R_2	Fosfina
Pd1F	H	Me	dppp
Pd2F	Me	Me	dppp
Pd3F	OMe	Me	dppp
Pd4F	H	Ph	dppp
Pd5F	Me	Ph	dppp
Pd6F	OMe	Ph	dppp
Pd1G	H	Me	dppb
Pd2G	Me	Me	dppb
Pd3G	OMe	Me	dppb
Pd4G	H	Ph	dppb
Pd5G	Me	Ph	dppb
Pd6G	OMe	Ph	dppb

Capítulo 7: Actividad Catalítica

Tabla 102. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladadiclos con ligandos dppp

Compuesto	Catalizador/ mg	Tempertura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1F	3.4	50	24	0
		80	1	1
			4	4
			6	6
			24	13
Pd2F	3.6	50	24	0
		80	1	4
			4	7
			6	11
			24	25
Pd3F	3.8	50	24	0
		80	1	0
			4	6
			6	8
			24	20
Pd4F	3.7	50	24	0
		80	24	7
Pd5F	3.8	50	24	0
		80	4	3
			6	3
Pd6F	4.0	50	1	0
		80	6	3
			24	13

Capítulo 7: Actividad Catalítica

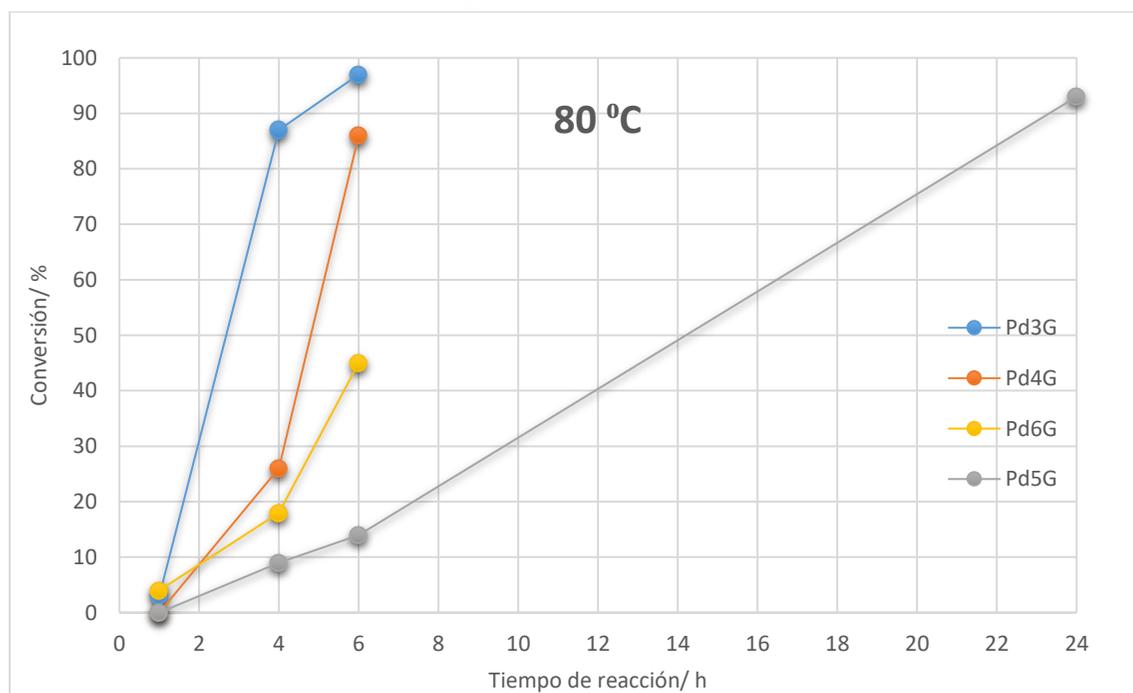
Tabla 103. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladadiclos con ligandos dppb

Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1G	3.5	50	1	9
			4	16
			6	27
			24	41
		80	1	20
			4	81
			6	93
			24	100
Pd2G	3.6	50	1	1
			4	3
			6	5
			24	32
		80	1	11
			4	97
			6	100
			24	100
Pd3G	3.8	50	24	29
		80	1	3
			4	87
			6	97
Pd4G	3.7	50	24	17
		80	1	0
			4	26
			6	86
Pd5G	3.9	50	24	0
		80	4	9
			6	14
			24	93
Pd6G	4.1	50	24	0
		80	1	4
			4	18
			6	45
			24	100

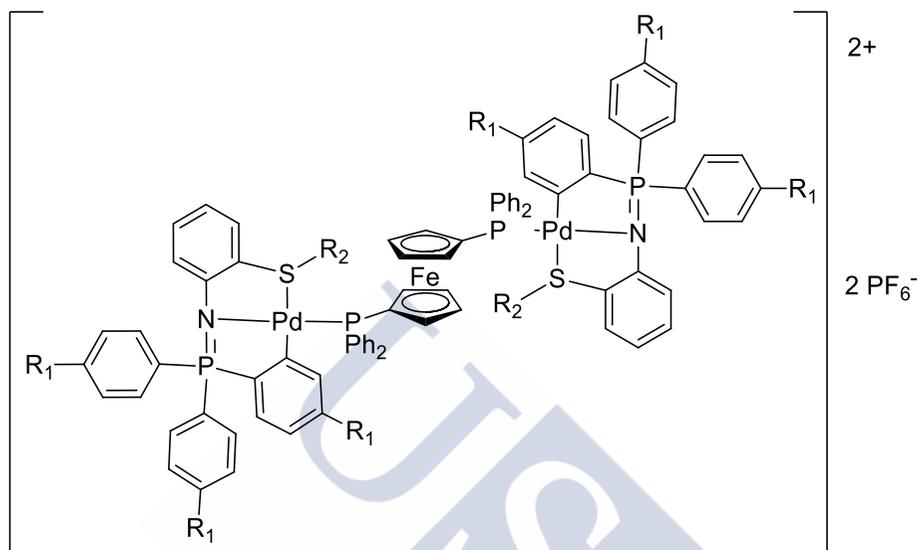
En estas dos series de compuestos se aprecia que los compuestos con fosfina dppb son catalizadores de Suzuki notablemente mejores que los compuestos con fosfina dppp, a pesar de que solo los diferencia un átomo de la cadena carbonada de la difosfina. Los catalizadores con fosfina dppp no mostraron ninguna actividad a 50 °C y a 80 °C realizaron la catálisis con conversiones que no superaron el 25 %.

Los compuestos derivados de dppb, mostraron poca o ninguna actividad catalítica a 50 °C, pero a 80 °C consiguieron realizar una catálisis completa o casi completa después de 24 horas de reacción. Se observa que la velocidad de la catálisis aumenta al aumentar el tiempo de reacción, lo que sugiere que en las primeras etapas de la reacción se está formando la especie catalítica (**Gráfico 4**).

Gráfico 4. Porcentajes de conversión de catalizadores con dppb a 80 °C



Actividad catalítica de los compuestos con ligandos dppf



Compuesto	R₁	R₂
Pd1H	H	Me
Pd2H	Me	Me
Pd3H	OMe	Me
Pd4H	H	Ph
Pd5H	Me	Ph
Pd6H	OMe	Ph

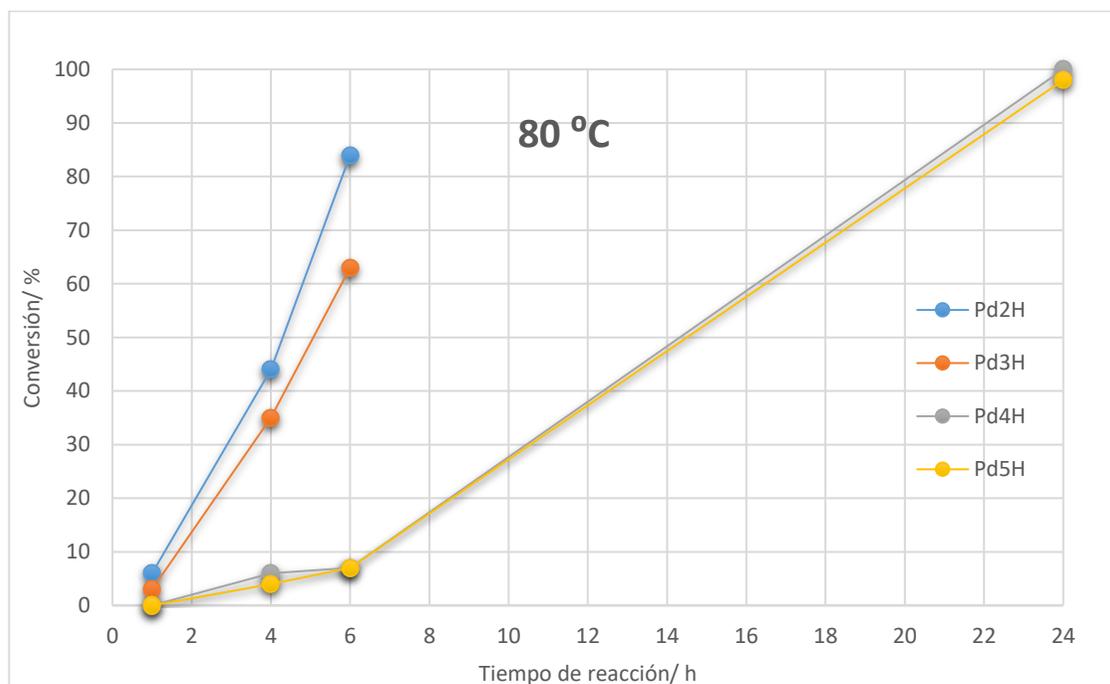
Capítulo 7: Actividad Catalítica

Tabla 104. Datos de la catálisis empleando como catalizadores paladadiclos con ligandos dppf

Compuesto	Catalizador/ mg	Temperatura/ °C	Tiempo/ h	Conversión/ %
Pd1H	3.7	50	1	7
			4	12
			6	16
			24	93
		80	1	22
			4	100
Pd2H	3.9	50	24	17
			80	1
		4		44
		6		84
		24		100
		Pd3H	4.1	50
80	1			
	4			35
	6			63
	24			100
Pd4H	4.0			50
		80	4	
			80	6
		24		100
Pd5H	4.1	50	1	0
			80	4
		80		6
			24	98
Pd6H	4.3	50	24	0
			80	4
		80		6
			24	37

Los compuestos ciclotmetalados con ligando difosfinaferroceno no resultaron ser buenos catalizadores a 50 °C, a excepción del compuesto **Pd1H**, que logró realizar una conversión superior al 90 % en 24 horas. A 80 °C, 4 de los compuestos consiguieron lograr conversiones del 100 % y el compuesto **Pd5H** realizó una catálisis casi completa; sólo el compuesto **Pd6H** mostró un porcentaje de conversión discreto. En esta serie de catalizadores también se observa que la velocidad de la catálisis se acelera con el tiempo, como se puede visualizar en la siguiente gráfica, lo que sugiere que la especie activa en catálisis tarda unas horas en formarse (**Gráfico 5**).

Gráfico 5. Porcentajes de conversión de catalizadores con dppf a 80 °C



The image features a large, light blue watermark of the USC logo, which includes the letters 'USC' and the text 'UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA'. The logo is rotated diagonally and positioned behind the main text.

CONCLUSIONES



1. La reacción de tetracloropaladato de sodio con los ligandos **L1-L6** en presencia de base produce los compuestos ciclometalados de paladio $[C,N,S]$ **Pd1-Pd6**. El ligando hexadentado **LD** produce el paladaciclo bimetalado **PdDA** y el monometalado **PdDB**. El ligando **LO** produce el paladaciclo $[C,N,O]$ **PdO**.
2. Los paladaciclos **Pd1-Pd6** reaccionan con fosfinas en acetona y en presencia de hexafluorofosfato amónico para dar lugar a los diferentes derivados en función de la fosfina utilizada. Las difosfinas de cadena corta actúan como ligando quelato (**Pd1E** y **Pd2E**) o como ligando monodentado y las difosfinas de cadena larga forman compuestos dinucleares. La 1,1'-Bis(difenilfosfina)etano puede actuar como ligando bidentado quelato y como ligando bidentado puente (**Pd1I**).
3. El paladaciclo **PdO** reacciona con monofosfinas en acetona para dar el compuesto con ligando terminal y con difosfinas de cadena larga produce compuestos en los que el ligando actúa como bidentado puente o bidentado quelato.
4. Los ensayos de cristalización del compuesto **Pd5D** llevaron a la formación inesperada de un compuesto en el que la difosfina dppm actúa como un ligando bidentado puente.
5. Se obtuvo un cristal de óxido de trifenilfosfina ciclometalado con paladio al intentar cristalizar en cloroformo el compuesto **PdO**.
6. Al hacer reaccionar con el paladaciclo **PdDA** con 1,1'-bis(difenilfosfina)etano y luego recristalizar la mezcla resultante en cloroformo se obtuvo un compuesto coordinado de paladio $[N,S,N,S]$.
7. Los ligandos **L1-L6** reaccionan con $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$ en presencia de base para dar lugar a los compuestos ciclometalados de platino $[C,N,S]$ **Pt1-Pt6**.
8. Los compuestos ciclometalados de platino **Pt1-Pt6** reaccionan con fosfinas para dar lugar a diversos compuestos en función de la fosfina utilizada. Las monofosfinas producen compuestos en los que actúan como ligandos terminales, las difosfinas dppm, vdpp y dppe actúan como ligandos bidentado quelato y las fosfinas de cadena larga producen compuestos dinucleares.
9. La reacción de los ligandos **L7-L11** con tetracloropaladato de sodio produce compuestos coordinados de paladio (**Pd7C**, **Pd8C** y **Pd11C**) o compuestos ciclometalados dinucleares $[C,N]$ (**Pd11A**), y la reacción con acetato de paladio produce paladaciclos dinucleares $[C,N]$ (**Pd7B**, **Pd8B**, **Pd10B** y **Pd11B**). Los compuestos ciclometalados de platino dinucleares (**Pt7**, **Pt8** y **Pt9**) $[C,N]$ y el compuesto de coordinación **Pt11** se obtuvieron mediante la reacción de los ligandos **L7-L11** con $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$ en presencia de base.
10. Los compuestos ciclometalados dinucleares $[C,N]$ de paladio y de platino obtenidos se descomponen al tratarlos con monofosfinas y difosfinas en acetona.
11. Se evaluó la actividad como catalizadores en la reacción de Suzuki de los paladaciclos **Pd1-Pd6** y sus derivados con monofosfinas y difosfinas.

12. Los compuestos ciclotmetalados sin ligandos fosfina resultaron ser los más activos en la catálisis. Los paladacilos con ligandos difosfina vdpp y dppp demostraron ser muy poco activos en las condiciones en las que se realizó la catálisis.
13. Los datos obtenidos en las reacciones de catálisis indican que los paladacilos son *precatalizadores* de la reacción de Suzuki.

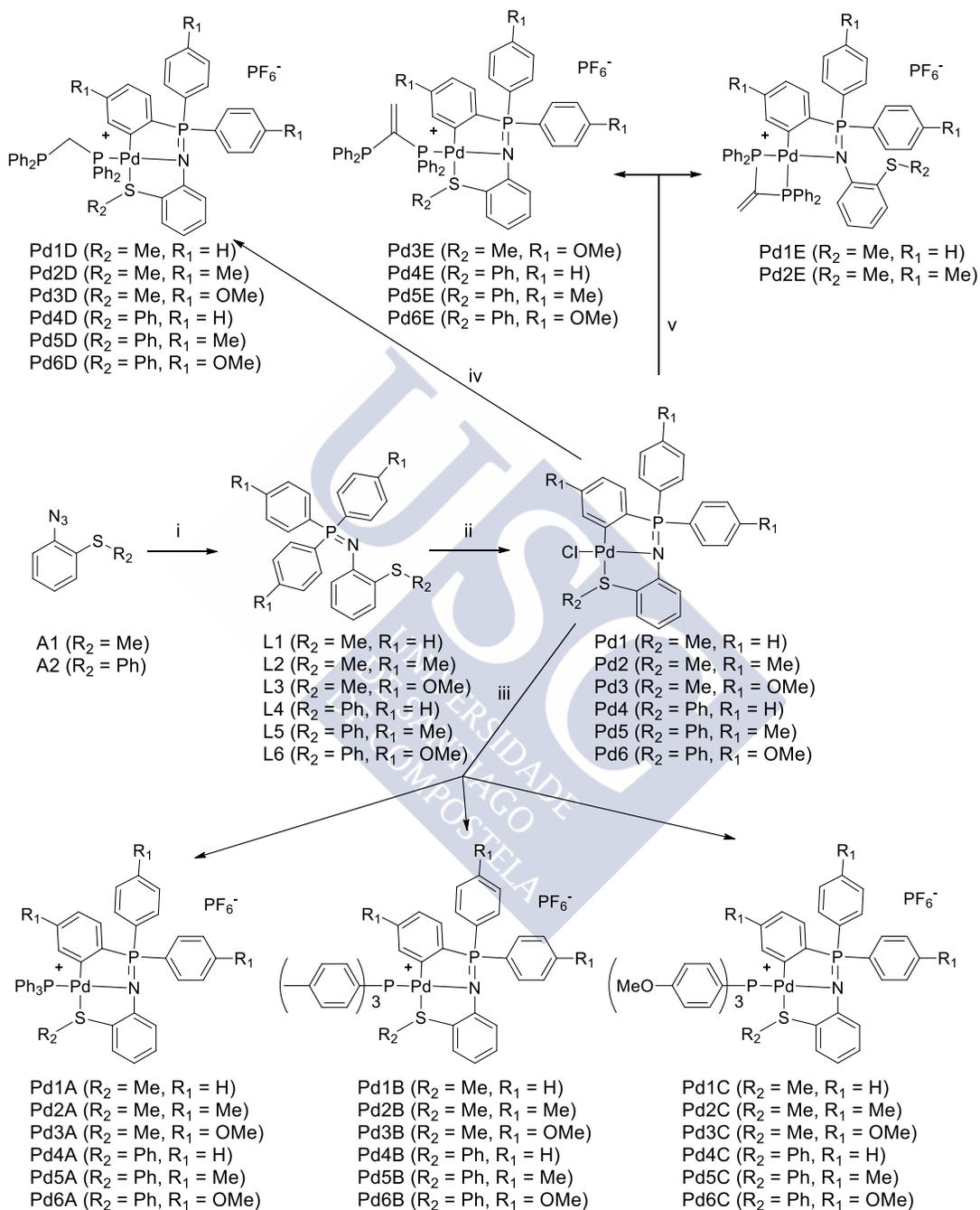




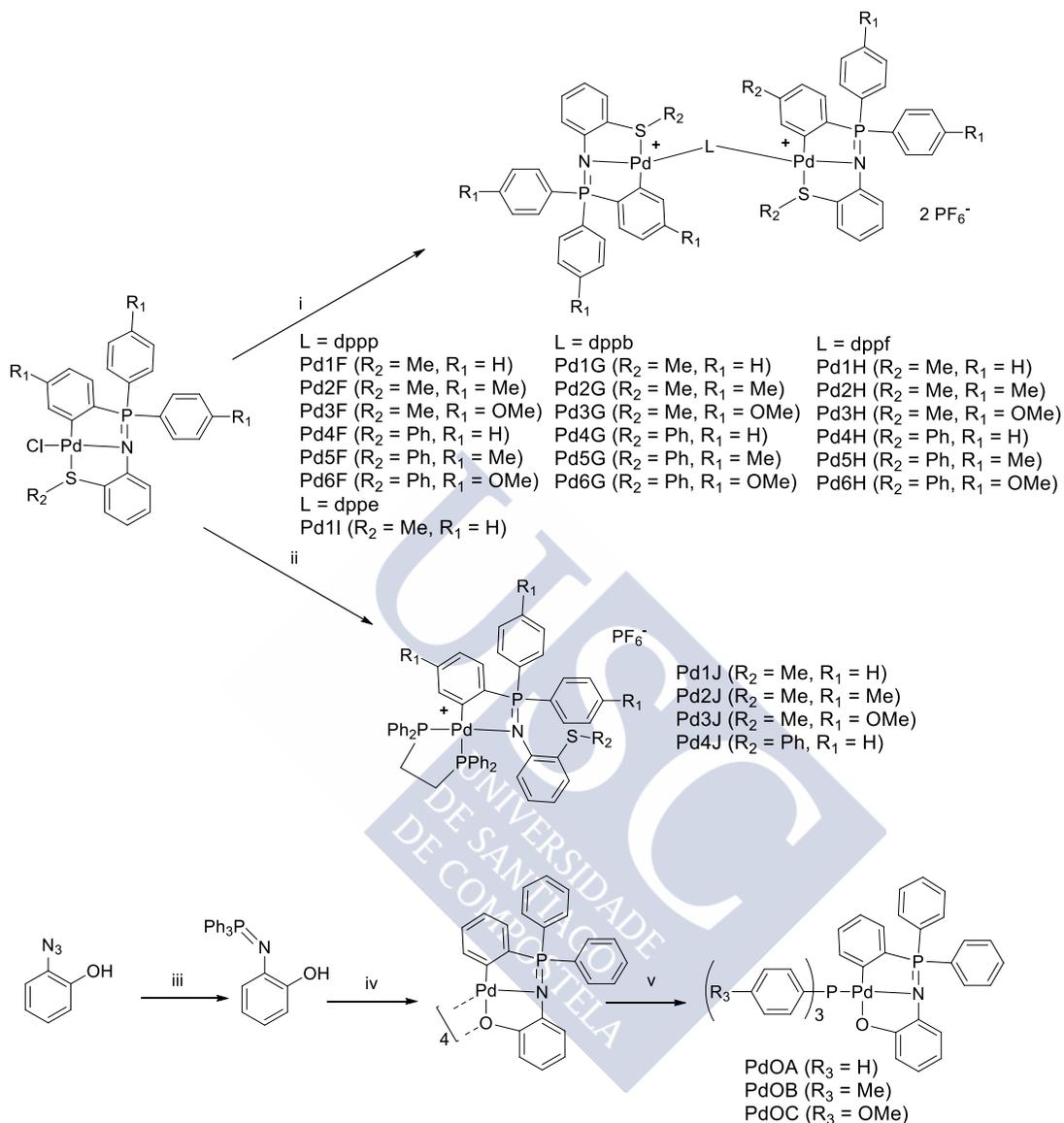
ESQUEMAS



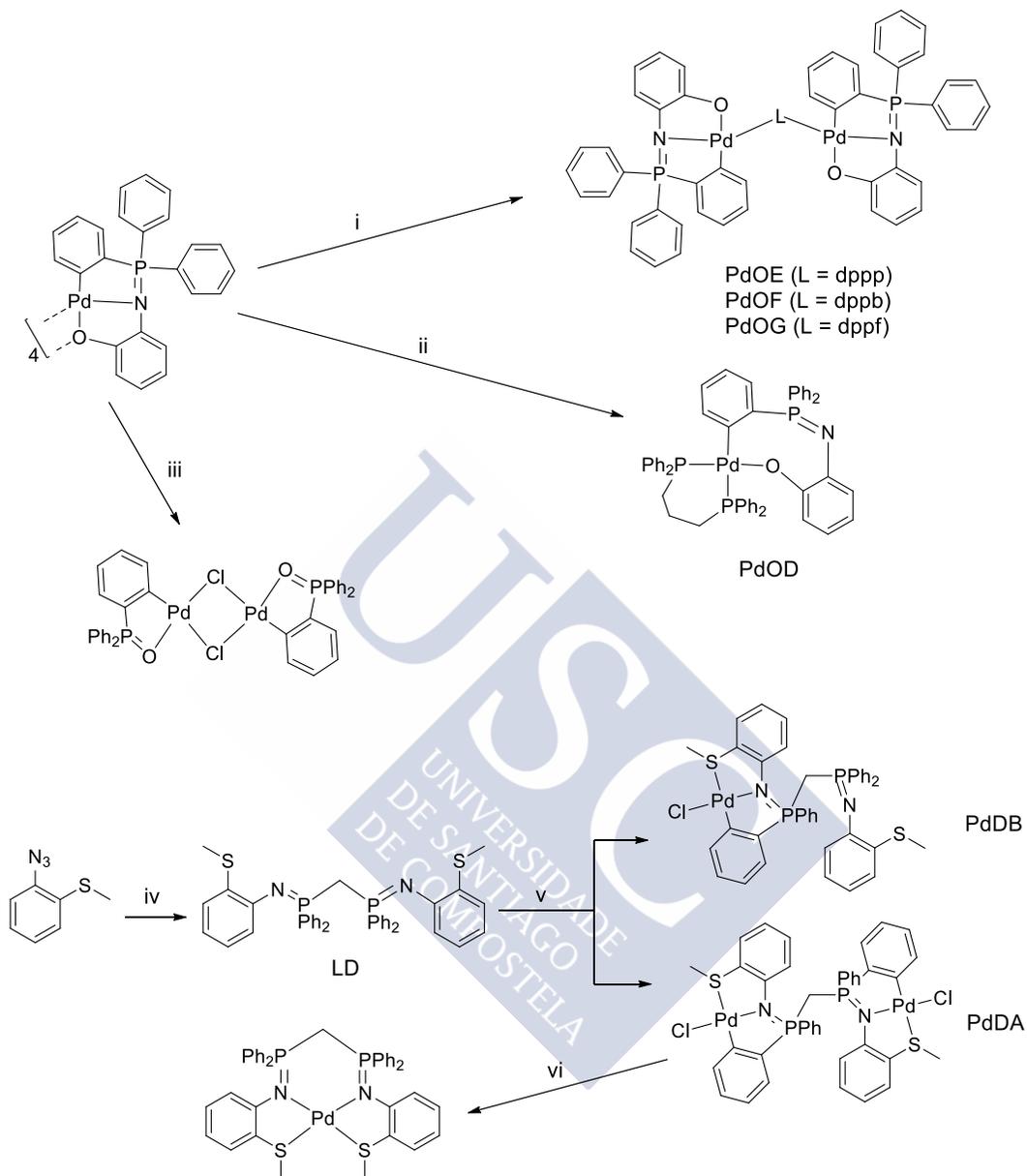
ESQUEMA DE REACCIONES DEL CAPÍTULO 4



i) PR_3 , eter, t.a., 18 h ii) $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, NaAcO , MeOH , reflujo, 18 h iii) PR_3 , NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h iv) dppm , NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h v) vdpp , NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h

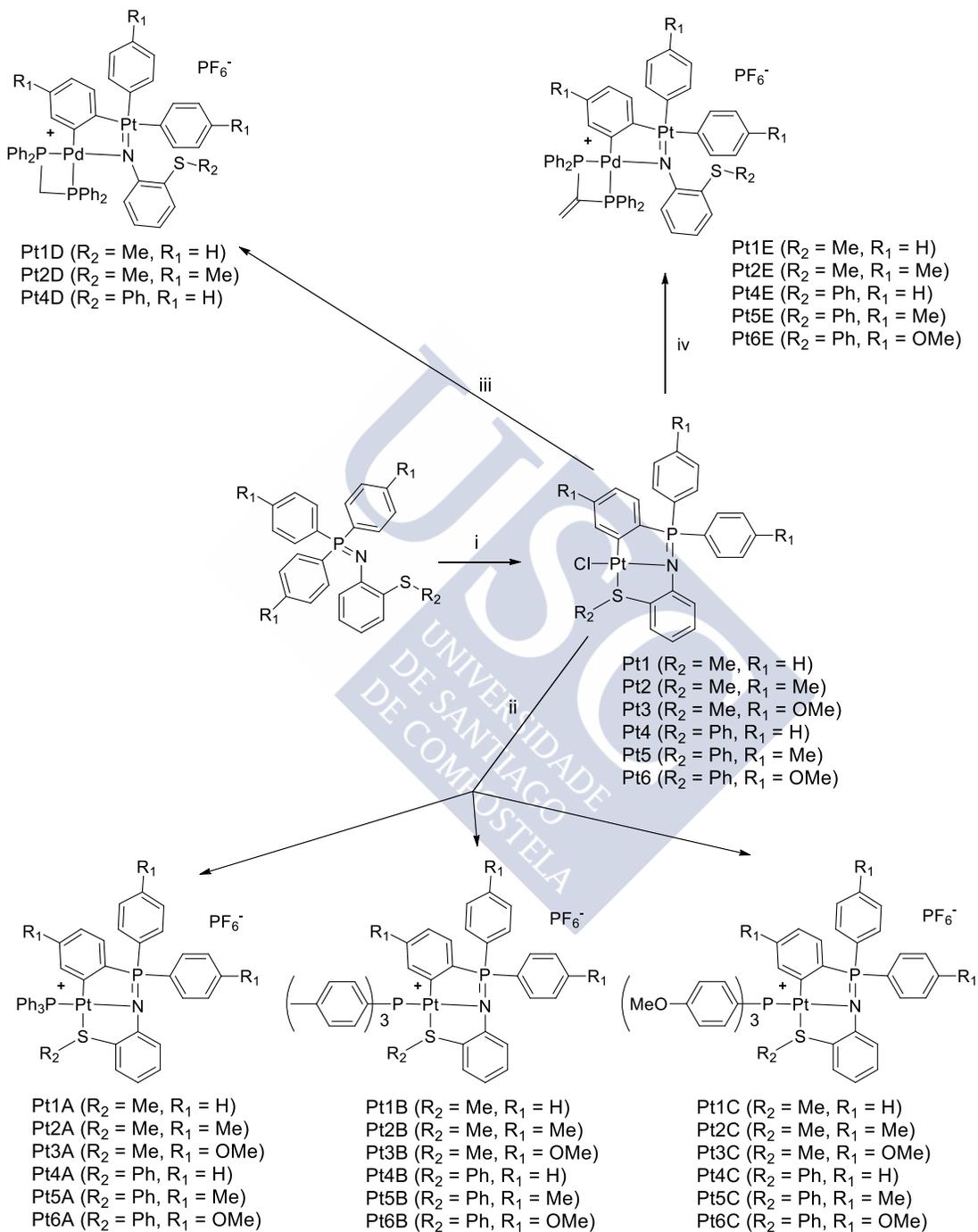


i) $\frac{1}{2}$ difosfina, NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h ii) dppe, NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h iii) PPh_3 , éter, t.a., 18 h
 iv) $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, NaAcO , reflujo, 18 h v) PR_3 , acetona, t.a., 18 h

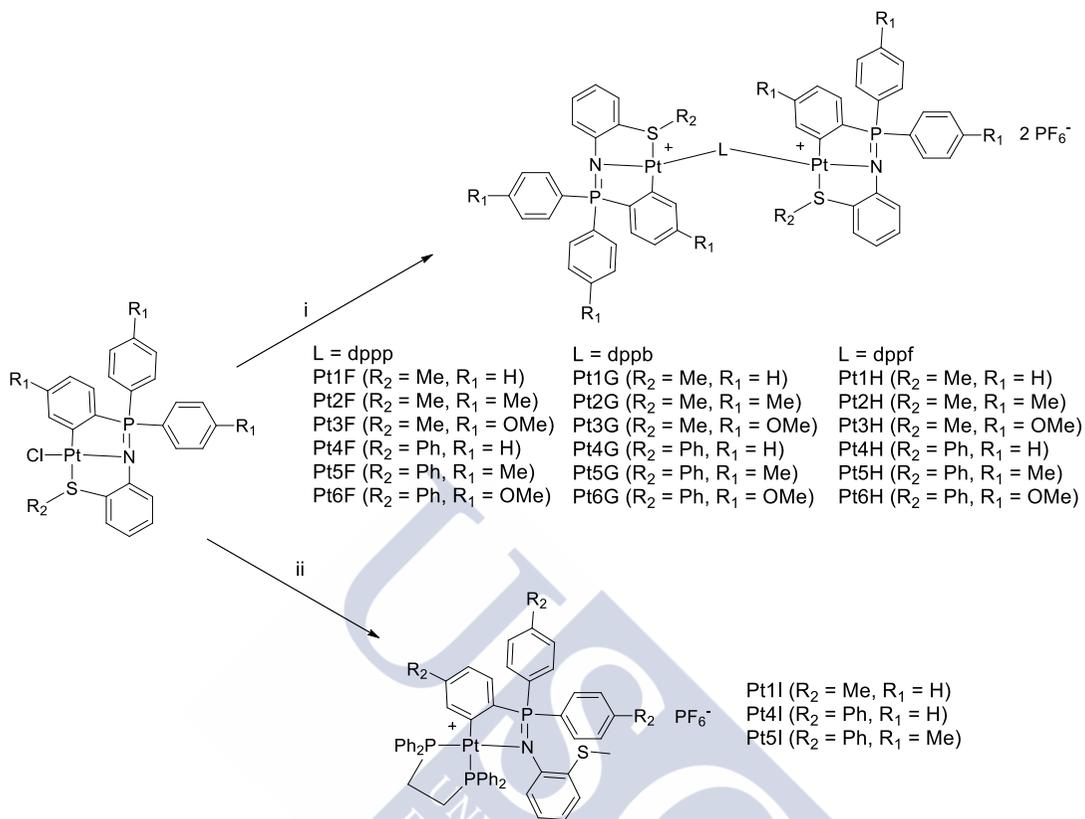


i) $\frac{1}{2}$ difosfina, acetona, t.a., 18 h ii) dppp, acetona, t.a., 18 h iii) recristalización en CHCl_3 por evaporación lenta iv) $\frac{1}{2}$ dppm, éter, t.a., 18 h v) $2 \text{ Na}_2[\text{PdCl}_4]$, 2 NaAcO , metanol, reflujo, 18 h vi) dppe, $2 \text{ NH}_4\text{PF}_6$, acetona; la mezcla resultante se recristaliza en CHCl_3 por evaporación lenta

ESQUEMA DE REACCIONES DEL CAPÍTULO 5



i) $[Pd(DMSO)_2Cl_2]$, NaAcO, metanol, reflujo, 18 h ii) PR_3 , NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h iii) dppm, NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h iv) vdpp, NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h



i) $\frac{1}{2}$ difosfina, NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h ii) dppp, NH_4PF_6 , acetona, t.a., 18 h

ESQUEMA DE REACCIONES DEL CAPÍTULO 6

