

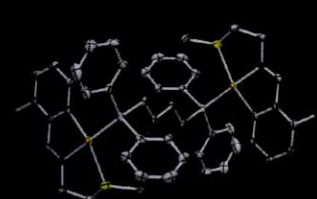
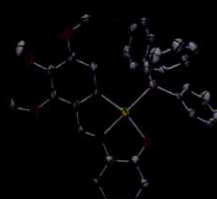
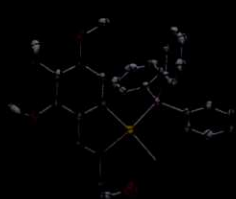
UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD
DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DERIVADOS DE LIGANDOS POLIDENTADOS

DIGNA VÁZQUEZ GARCÍA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD
DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DERIVADOS DE LIGANDOS POLIDENTADOS**

DIGNA VÁZQUEZ GARCÍA

A CORUÑA, ABRIL 2003

Memoria presentada en la Facultad de
Ciencias de la Universidad de A Coruña
por Dña. **Digna Vázquez García** para
optar al *Grado de Doctora en Química*.

A Coruña, 2003.



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34 - 981 - 16 70 00
Fax 34 - 981 - 16 70 65

D. **JOSE MARÍA QUINTELA LÓPEZ**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada ***“Síntesis y reactividad de compuestos ciclometalados derivados de ligandos polidentados”***, ha sido realizada por la Graduada en Química Dña. ***DIGNA VÁZQUEZ GARCÍA*** bajo la dirección de los profesores Dres. D. ***ALBERTO A. FERNÁNDEZ LÓPEZ*** y D. ***ANTONIO J. SUÁREZ BUERES*** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y constituye su Tesis Doctoral.

Para que así conste, expido y firmo la presente certificación en A Coruña, a ocho de abril de 2003.

Fdo. JOSE MARÍA QUINTELA LÓPEZ





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34 - 981 - 16 70 00
Fax 34 - 981 - 16 70 65

D. **ALBERTO A. FERNÁNDEZ LÓPEZ** y D. **ANTONIO J. SUÁREZ BUERES**,
Profesores Titulares de Universidad del Área de Química Inorgánica de la
Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada **“Síntesis y reactividad de compuestos ciclometalados derivados de ligandos polidentados”**, ha sido realizada bajo su dirección por el Graduado en Química Dña. **DIGNA VÁZQUEZ GARCÍA** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctora en Química.

Para que así conste, expiden y firman la presente en A Coruña, a ocho de abril de 2003.

Fdo. ALBERTO A. FERNÁNDEZ LÓPEZ

Fdo. ANTONIO J. SUÁREZ BUERES

Agradecimientos.

Al fin, después de todos estos años me encuentro escribiendo los últimos párrafos de esta Tesis, y echando la vista atrás, desde ese primer día en el que entré en el Laboratorio, son tantos los recuerdos bonitos y las vivencias agradables vividas en él, que siento ya nostalgia de ellos.

Esta tesis es fruto no sólo de mi trabajo, sino del de todas aquellas personas que de algún modo u otro han aportado algo, por lo que en esta hoja intentaré, con todo el mimo posible, agradecer sinceramente todo el apoyo recibido.

A Antonio Suárez gracias por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por toda la ayuda prestada a lo largo de estos años y por los buenos consejos recibidos, así como por la dirección del presente trabajo.

A Alberto Fernández gracias por la dirección del presente trabajo, por tener siempre tiempo para mis dudas y por todo el apoyo que me has brindado.

Gracias a J. J. por estar dispuesto siempre a echarme una mano en todo momento.

Gracias de nuevo a Alberto y J.J. por ese primer café una mañana de Julio en la que me animasteis a empezar esto; si tuviera que comenzar de nuevo una Tesis no podría escoger mejor.

Gracias a Marga por tu apoyo moral y "logístico", la persona más bondadosa que he conocido.

Quiero agradecer también a los demás profesores del Área de Química Inorgánica toda la ayuda desinteresada recibida: a Mayte (gracias por amenizar las mañanas con nuestras "tertulias"), a Andrés, a Fernando, a Carlos, a Tona y a Suqui.

A mis compañeros de "faena":

Sam, comenzamos juntos este camino y por fin llegamos al final, gracias por acudir en mi auxilio con sólo decir "Samiii"...; Rober, ahora tomas el relevo tu, suertel; Mar, ánimo que las aminas terminarán por no resistirse (Guau); Carlos, has cambiado las cromatografías por los biberones, enhorabuena. Gracias también al resto de los ciclometalados que han compartido química conmigo y ahora comparten amistad; a Pili (te debo un baile), a Esther, a Juan (yo también odio a Peter Pan...), a Merino (quizás algún día tu primo y mi prima hagan una película) y a Raquel.

A los "sólidos" Ada, Susana y los recién emigrados Bea y Manolo, ejemplo de unión y amistad...y a los "macrocíclicos" Marta (∞ paciencia conmigo, te has ganado el cielo pero el caso es que no se si habrá carretera para llegar a él desde Betanzos...), David (la pecera sin ti no es lo mismo...sabes una cosa..?).

Gracias a todos por soportar a esta "Gran Hermana" día a día, y por hacer tan agradable la estancia en el Departamento. (P. D. : no os preocupéis, que cuando vaya a "Crónicas" no voy a contar nada...).

Y por último dar las gracias a los que han hecho posible que llegase hasta aquí.

A mi "pequeña familia" que junto con Piolín, Coyote, Little, Bartolo, Brauni, Paco, Rudolf, Parpaditos y Pepito, me ha empujado día a día a continuar.

A mis padres, sin vosotros nada hubiera sido posible, os lo debo todo y más.

"La más larga caminata comienza con un paso"...

A todos aquellos que siempre han estado a mi lado.

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS	3
1.1.1. Definición	3
1.1.2. Naturaleza del metal	4
1.1.3. Naturaleza del ligando ciclometalado	5
A. En función del donador	5
B. En función del tipo de carbono metalado	6
C. En función del tamaño del anillo ciclometalado	7
1.1.4. Obtención de compuestos ciclometalados	8
A. La reacción de ciclometalación	8
B. Otras vías de síntesis de compuestos ciclometalados	8
1.1.5. Reactividad de los compuestos ciclometalados	10
A. Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono	10
B. Reacciones de sustitución de los coligandos en torno al metal	12
C. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador	13
1.1.6. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador	14
A. Síntesis orgánica	14
B. Actividad antitumoral	14
C. Metalmesógenos	15
1.2. REACCIONES DE CICLOPALADACIÓN Y CICLOPLATINACIÓN	16
1.2.1. Factores que dependen del ligando	16
A. Basicidad del heteroátomo	16
B. Hibridación del heteroátomo	17
C. Número de heteroátomos	17
D. Características del átomo de carbono	18
1.2.2. Naturaleza del agente paladante	19
1.2.3. Condiciones de reacción	20
1.2.4. Reacciones de cicloplatinación	21
1.3. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LIGANDOS TRIDENTADOS	22
1.3.1. Obtención de complejos ciclometalados de Pd(II) y Pt(II) con ligandos tridentados	24
1.3.2. Complejos tetranucleares derivados de la ciclopaladación de ligandos tridentados [CNX]	25
1.4. LAS POLIFOSFINAS COMO COLIGANDOS EN COMPUESTOS CICLOMETALADOS	27
1.4.1. Ligandos difosfina	27
A. Ligandos difosfina quelato y difosfina puente	28
1.4.2. Ligandos trifosfina	30

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS31

3. EXPERIMENTAL37

3.1. DISOLVENTES REACTIVOS Y APARATOS	39
3.1.1. Disolventes	39
3.1.2. Reactivos	39
3.1.3. Aparatos	41
3.2. PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS	42
3.2.1. Síntesis del ligando 2,3-(MeO)₂C₆H₃C(H)=NCH₂(C₄H₃S) (a) y de los complejos derivados del mismo	42
3.2.2. Síntesis del ligando 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=NCH₂CH₂OH (b) y de los complejos derivados del mismo	46
3.2.3. Síntesis de los ligandos 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=NR (R=CH ₃ , c ; R=CH ₂ CH ₃ , d ; R=CH ₂ CH ₂ CH ₃ , e ; R=C(CH ₃), f) y de los complejos derivados de los mismos.....	52
3.2.4. Síntesis del ligando 2-ClC₆H₄C(H)=NCH₂CH₂SMe (g) y de los complejos derivados del mismo	54
3.2.5. Síntesis de los ligandos 3-R-4-R'C₆H₃C(R'')=NN(H)C(=S)NHR''' (R=R'''=H, R''=Me, R'=CH ₃ (CH ₂) ₅ O, h ; R=R''=R'''=Me, R'=H, i ; R=R''=Me, R'=R'''=H, j ; R=R'=R'''=H, R''=Et, k ; R=R'=R'''=H R''=CH ₃ (CH ₂) ₁₀ , l) y de los complejos derivados de los mismos.....	59
3.2.6. Síntesis del ligando SC₄H₃C(Me)=NN(H)C(=S)NH₂ (m) y de los complejos derivados del mismo	63
3.2.7. Síntesis de ligando 3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₃C(CH₃)=NN(H)C(=S)NH₂ (n) y de los complejos derivados del mismo	65
3.2.8. Síntesis de los ligandos 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=N(2'-OHC₆H₄) (o) y 2,3,4-(MeO) ₃ C ₆ H ₂ C(H)=N(2'-OH-5'-MeC ₆ H ₃) (p) y de los complejos derivados de los mismos.....	67
3.2.9. Síntesis del ligando 3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(H)=N(2'-OHC₆H₄) (q) y de los complejos derivados del mismo	71
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	74
3.3.1. Análisis elemental	74
3.3.2. Espectroscopia de RMN	74
3.3.3. Espectroscopia de IR	74
3.3.4. Espectrometría de masas	74
3.3.5. Medidas de conductividad	74
3.3.6. Difracción de RX de monocristal	75

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	77
4.1. CONSIDERACIONES GENERALES	79
4.1.1. Espectroscopia de IR.....	79
A. Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$	79
B. Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$	80
C. Estudio de las bandas $\nu(\text{COO})$ del acetato.....	81
D. Estudio de la banda $\nu(\text{OH})$	81
4.1.2. Estudio de RMN de ^1H	82
4.1.3. Estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	87
4.1.4. Estudio de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$	88
4.1.5. Estudios de conductividad en disolución.....	89
4.1.6. Estudio de espectrometría de masas.....	90
4.2. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS a-f	91
4.2.1. Complejos con ligandos acetato puente.....	93
4.2.2. Complejos con ligandos cloro puente.....	100
4.2.3. Complejos monómeros neutros con trifenilfosfina.....	101
4.2.4. Complejos dinucleares con difosfinas puente.....	104
4.2.5. Complejo con 1,2-bis(difenilfosfino)etano actuando como ligando bidentado quelatante.....	108
4.2.6. Complejos con la fosfina tridentada bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina.....	111
4.2.7. Complejos catiónicos tipo $[\text{C},\text{N},\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{O}$).....	114
4.3. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO g	117
4.3.1. Complejo con ligando acetato terminal.....	118
4.3.2. Complejo con ligando cloro terminal.....	120
4.3.3. Complejo monómero neutro con trifenilfosfina.....	121
4.3.4. Complejos dinucleares con difosfinas puente.....	122
4.3.5. Complejo con 1,2-bis(difenilfosfino)etano actuando como ligando bidentado quelatante.....	124
4.3.6. Complejo con la fosfina tridentada bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina.....	125
4.3.7. Complejos catiónicos tipo $[\text{C},\text{N},\text{S}]$	126
4.4. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS h-m	129
4.4.1. Complejos ciclometalados teranucleares.....	131
4.4.2. Complejos monómeros con trifenilfosfina como coligando.....	136
4.4.3. Complejos dímeros con fosfinas bidentadas puente.....	139
4.5. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS o-q	141
4.5.1. Complejos tetranucleares tipo $[\text{C},\text{N},\text{O}]$	143
4.5.2. Complejos monoméricos tipo $[\text{C},\text{N},\text{O}]$ con fosfina terminal.....	145
4.5.3. Complejos dinucleares tipo $[\text{C},\text{N},\text{O}]$ con difosfinas bidentadas puente.....	148
5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	151

APÉNDICE: TABLAS Y ESQUEMAS.

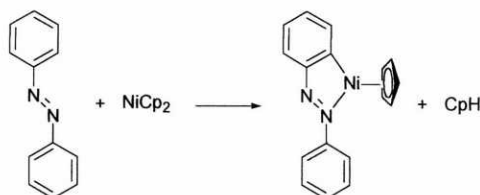
1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Compuestos ciclometalados.....	3
1.2. Reacciones de ciclopaladación y cicloplatinación.....	16
1.3. Compuestos ciclometalados derivados de ligandos tridentados.....	22
1.4. Las polifosfinas como coligandos en compuestos ciclometalados.....	27

1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

1.1.1. Definición.

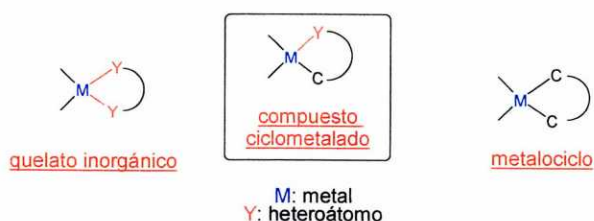
Cuando en 1963 Kleinman y Dubeck^[1] obtuvieron el producto indicado abajo por reacción directa entre azobenceno y níqueloceno, en el primer ejemplo conocido de ciclometalación, despertaron el interés de los químicos por este campo.



Dado que en los primeros ejemplos de este tipo de reacción el carbono que se unía al metal se encontraba en la posición *orto* de un anillo aromático sustituido, se acuñó para ella el término "ortometalación"^[2], que se sustituyó por el más general de "ciclometalación"^[3] cuando se observó que tal reacción podía tener lugar también sobre carbonos no aromáticos.

Por extensión, los compuestos obtenidos en las reacciones de ciclometalación recibieron el nombre de "compuestos ciclometalados", que hoy se aplica, independientemente de la vía por la que han sido obtenidas, a las especies químicas en las que un ligando orgánico se encuentra unido a un átomo de un metal a través de un enlace covalente dativo con un heteroátomo, que actúa como donador, y un enlace σ con un átomo de carbono, formando un anillo quelato.

La presencia del enlace σ metal-carbono permite diferenciar este tipo de anillos de los quelatos inorgánicos en los que el ligando se une al metal a través de dos o más enlaces coordinados. La existencia del enlace covalente coordinado los diferencia de los compuestos metalocíclicos del tipo C-M-C en los que la unión de la parte orgánica al metal se realiza a través de dos enlaces σ metal-carbono.



Como iremos viendo, este tipo de sustancias presenta interesantes propiedades tanto en lo que se refiere a su estructura como a su reactividad, por lo que no es de extrañar que el trabajo en este campo no haya hecho más que crecer en las últimas décadas, de modo que hoy en día se conoce una enorme variedad de compuestos de este tipo, tanto por lo que respecta al tipo de metal como al ligando ciclometalado.

¹J.P. Kleinman y M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1544.

²G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **3** (1970) 139.

Introducción

1.1.2. Naturaleza del metal.

Se han preparado complejos ciclometalados con una gran variedad de metales, principalmente de los grupos de transición^[4], siendo los más habituales los pertenecientes a los grupos 6, 7, 8, 9, y 10 y en particular los que presentan configuraciones d^6 y d^8 , en concreto;

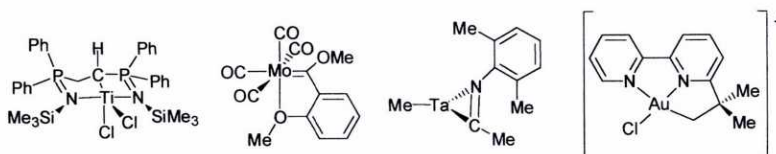
d^6 : Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III).

d^8 : Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

De todos ellos el más frecuentemente encontrado es el Pd(II), cuyos derivados reciben el nombre específico de "compuestos ciclopaladados"^[5]. Sin embargo, aunque son menos abundantes, se conocen también compuestos ciclometalados con otros metales,

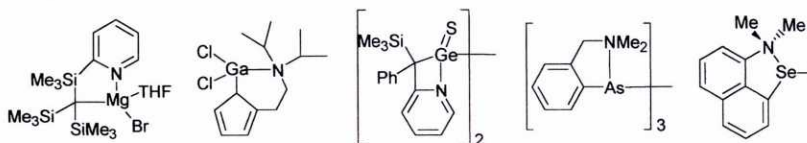
☑ de otros grupos de transición:

grupo 3^[6]: Sc; grupo 4^[7]: Ti, Zr, Hf; grupo 5^{[5], [8]}: V, Nb, Ta; grupo 6^{[5], [9]}: Cr, Mo, W; grupo 11^[10]: Cu, Ag, Au.



☑ de los grupos principales:

grupo 1^[11]: Li, K; grupo 2^{[10], [12]}: Mg, Ca; grupo 12^[13]: Hg; grupo 13^[14]: Al, Ga, In; grupo 14^[15]: Si, Ge, Sn; grupo 15^[16]: As, Sb, Bi; grupo 16^[17]: Se, Te.



³S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1215.

⁴J. Dehand y M. Pfeffer, *Coord., Chem. Rev.*, **18** (1977) 73.

⁵Abel, Stone & Wilkinson; "Comprehensive Organometallic Chemistry II" vol. IX, (1995), Elsevier Science Ltd, y referencias internas.

⁶L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 8068.

⁷A) M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett y M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 3329.

B) R. P. Kamalesh, R. McDonald y R. G. Cavell, *Organometallics*, **19** (2000) 3462.

⁸A) M. Tayebani, S. Gambarotta y G. Yap, *Organometallics*, **17** (1998) 3639. B) J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. A. Pellinghelli y A. Tiripicchio, *Organometallics*, **19** (2000) 3161.

⁹M. Jaeger, R. Stumpf, C. Troll y H. Fischer, *Chem. Commun.*, (2000) 931.

¹⁰A) G. van Koten y J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **102** (1975) 551. B) M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca y M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 2823.

¹¹S. S. Al-Juaid, C. Earbon, P. B. Hitchcock, M. S. Hill y J. D. Smith, *Organometallics*, **19** (2000) 3224.

¹²F. Feil y S. Harder, *Organometallics*, **20** (2001) 4616.

¹³E. C. Constable, Alexander M. W., C. Thompson, T. A. Leese, D. G. F. Reese y D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta*, **182** (1992) 93.

¹⁴A) S. Bensiak, M. Bangel, B. Neumann, H. Stammeler y P. Jutzi, *Organometallics*, **19** (2000) 1292.

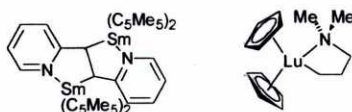
B) S. Wingerter, M. Pfeiffer, T. Stey, M. Bolboacă, W. Kiefer, V. Chandrasekhar y D. Stalke, *Organometallics*, **20** (2001) 2730.

¹⁵A) F. H. Carré, R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau y Z. Yu, *Organometallics*, **10** (1991) 1236. B) W. Leung, W. Kwok, Z. Zhou y T. C. W. Mak, *Organometallics*, **19** (2000) 296.

¹⁶S. Kamapalli, C. J. Carmalt, R. D. Culp, A. H. Cowley y R. A. Jones, *Organometallics*, **35** (1996) 6179.

¹⁷A. Panda, G. Mugesh, H. B. Singh y R. J. Butcher, *Organometallics*, **18** (1999) 1986.

de transición interna: Sm, Yb, Lu y Th^[18]

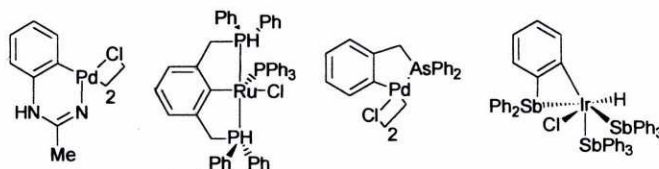


1.1.3. Naturaleza del ligando ciclometalado.

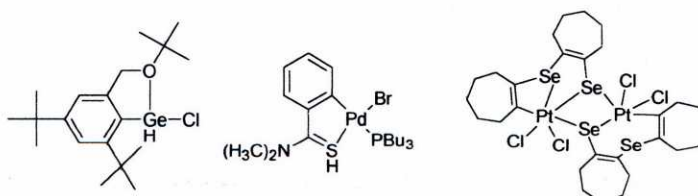
A. En función del donador.

La naturaleza del grupo donador de los ligandos orgánicos que forman compuestos ciclometalados es muy variada; pero en general se trata de elementos pertenecientes a los grupos 15 y 16.

Átomos del grupo 15: nitrógeno^[19], fósforo^[20], arsénico^[21] y antimonio^[22]. Los ligandos con átomo donador de nitrógeno son los más abundantes y los que experimentan las reacciones de ciclometalación con mayor facilidad y mejores rendimientos, seguidos por los ligandos con átomo donador de fósforo, siendo los compuestos ciclometalados con arsénico o antimonio como átomo donador más difíciles de obtener y menos estables que los análogos de los anteriores.



Átomos del grupo 16: oxígeno^[23], azufre^[24] y selenio^[25]. Dentro de éstos los más abundantes son los que poseen como átomo donador al oxígeno, seguido por los ligandos con átomo donador de azufre y por último los de selenio.



Sistemas donadores π : además desde un punto de vista amplio del concepto de coordinación pueden considerarse también como especies ciclometaladas aquellas en las que la donación al metal tiene lugar no a través de un heteroátomo, sino de un grupo donador capaz de establecer un enlace π con el metal.

¹⁸ A) W. J. Evans, R. A. Keyer, G. W. Rabe, D. K. Drummond y J. W. Ziller, *Organometallics*, **12** (1993) 4664. B) H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, U. Kilimann, F. T. Edelman, K. Jacob y K. H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, **439** (1992) C6. C) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich y F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, **433** (1992) 299.

¹⁹ J. Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran y J. Gouteron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2421.

²⁰ P. Dani, B. Richter, G. P. M. van Klink y G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 125.

²¹ H. P. Abicht y K. Issleib, *J. Organomet. Chem.*, **289** (1985) 201.

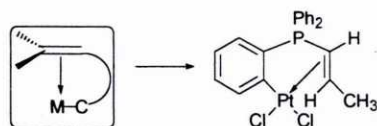
²² M. A. Bennett y D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, (1969) 6983.

²³ P. Jutz, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammmler y H. G. Stammmler, *Organometallics*, **20** (2001) 42.

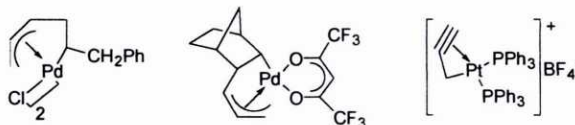
²⁴ M. Nonoyama, K. Nakajima y M. Kita, *Polyhedron*, **14** (1995) 1035.

Introducción

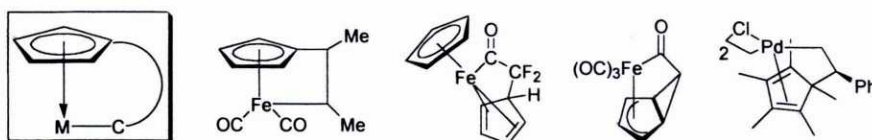
Estos productos tienen un comportamiento similar al de los compuestos ciclometalados típicos, encontrándose ejercida la función donadora por un grupo alqueno^[26]:



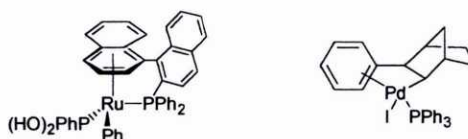
aunque también se conocen compuestos ciclometalados en los cuales la función donadora la ejercen grupos alilo^[27] o alquino^[28]:



ciclopentadienilo, que puede actuar como dador η^5 ^[29], η^4 ^[30], η^3 ^[31] ó η^2 ^[32].

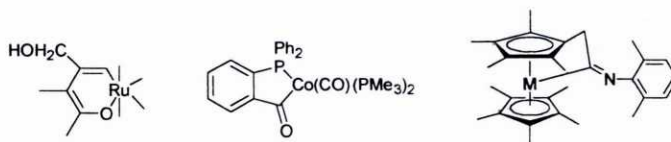


o un anillo fenilo, actuando como dador η^6 ^[33] o η^2 ^[34].



B. En función del tipo de carbono metalado.

La mayoría de los compuestos ciclometalados se obtienen por metalación de un átomo de carbono con hibridación sp^2 , perteneciente por lo general a un anillo aromático ("ortometalación"). Sin embargo, se conocen ejemplos de compuestos ciclometalados en los que el átomo de carbono, aún presentando hibridación sp^2 no es de tipo aromático, sino olefínico^[35], carbonílico^[36] o imínico^[37].



²⁵C. M. Bates, P. K. Khanna, C. P. Morley y M. Di Vara, *Chem. Commun.*, (1997) 913.

²⁶L. R. Falvello, S. Fernández, C. Larraz, R. Llusar, R. Navarro y E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **20** (2001) 1424.

²⁷A) A. C. Albéniz, P. Espinet y Y. S. Lin, *Organometallics*, **16** (1997) 4138. B) S. Mecking y W. Keim, *Organometallics*, **15** (1996) 2650.

²⁸T. M. Huang, R. C. Hsu, C. S. Yang, J. T. Chen, C. H. Lee y Y. Wang, *Organometallics*, **13** (1994) 3657.

²⁹P. Eilbracht, W. Fassmann y W. Diehl, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 2314.

³⁰J. L. Davison, M. Green, F. Gordon, A. Stone y A. J. Welch, *J. C. S. Chem. Comm.*, (1975) 286.

³¹R. Aumann y H. Wörmann, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 1233.

³²T. Hosokawa, C. Calvo, H. B. Lee y P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1973) 4914.

³³T. J. Geldbach, P. S. Pregosin, A. Albinati y F. Rominger, *Organometallics*, **20** (2001) 1932.

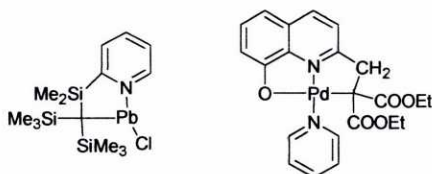
³⁴C. S. Li, C. H. Cheng, F. L. Liao y S. L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 710.

³⁵K. Ghosh, S. Chattopadhyay, S. Pattanayak y A. Chakravorty, *Organometallics*, **20** (2001) 1419.

³⁶U. Kolb, M. Dräger, E. Fischer y K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, **423** (1992) 339.

³⁷R. Fandos, A. Meetsma y J. H. Teuben, *Organometallics*, **10** (1991) 2665.

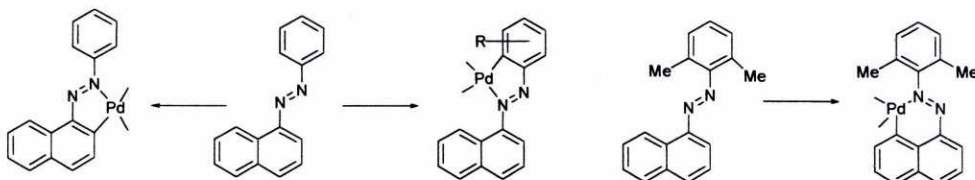
También se han obtenido compuestos ciclometalados en los que el átomo de carbono metalado presenta hibridación sp^3 [38].



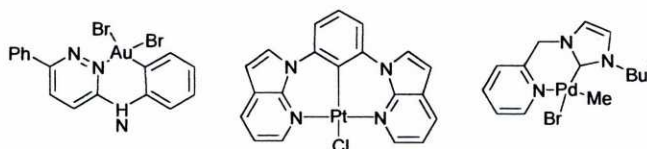
C. En función del tamaño del anillo ciclometalado.

En las reacciones de formación de compuestos ciclometalados, la tendencia a dar lugar anillos de cinco miembros es manifiesta.

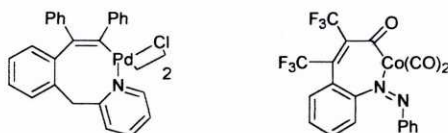
Por ejemplo, al estudiar las reacciones de ciclopladación de N-arilazonaftalenos diversamente sustituidos nos encontramos con que la metalación tiene lugar bien sobre el C(2) del anillo de naftaleno, bien sobre el C(2) del fenilo, en función de la orientación determinada por los sustituyentes, en ambos casos con formación de un anillo de cinco miembros. Sólo si se bloquean por sustitución dichas posiciones tiene lugar la formación de un anillo de seis miembros, por la metalación del C(9) del anillo de naftaleno [39].



Como vemos a pesar de esta tendencia hacia los anillos de cinco miembros también se han obtenido compuestos con anillos de seis [40].



Los compuestos ciclometalados de más de seis miembros se obtienen generalmente a partir de un complejo ciclometalado precursor por inserción de hidrocarburos insaturados al enlace M-C [41].



³⁸ A) A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, Y. Morimoto y N. Yasuoka, *Chemistry Letters*, (1994) 175. B) S. S. Al-Juaid, G. Avent, C. Earbon, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. J. Patel y J. D. Smith, *Organometallics*, **20** (2001) 1223.

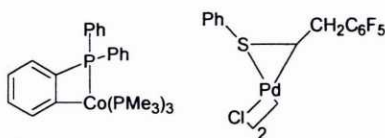
³⁹ A) K. Gehring, M. Hugentobler, A. J. Klaus y P. Rys, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 2493. B) A. J. Klaus y P. Rys, *Helv. Chim. Acta*, **64** (1981) 1452. C) M. Hugentobler, A. J. Klaus, H. Hetter, P. Rys y G. Wehrle, *Helv. Chim. Acta*, **65** (1982) 1202.

⁴⁰ A) M. Nonoyama, K. Nakajima y K. Nonoyama, *Polyhedron*, **20** (2001) 3019. B) D. Song, Q. Wu, A. Hook, I. Kozin y S. Wang, *Organometallics*, **20** (2001) 4683. C) A. D. Tulloch, A. Danopoulos, R. P. Tooze, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz y M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.*, (2000) 1247.

⁴¹ A) M. R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer y J. Fischer, *Organometallics*, **19** (2000) 1935. B) F. Maassarani, M. Pfeffer y G. Le Borgne, *Organometallics*, **6** (1987) 2043.

Introducción

Por otra parte también se conocen ejemplos de compuestos ciclometalados con anillos de tres y cuatro miembros, pero debido a la elevada tensión que soportan son muy reactivos^[42].



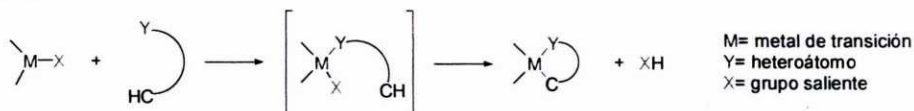
1.1.4. Obtención de compuestos ciclometalados.

En la preparación de compuestos ciclometalados pueden emplearse cualquiera de los métodos habituales de formación del enlace M-C, pero el más interesante es la reacción de ciclometalación.

A. La reacción de ciclometalación.

La reacción de ciclometalación es la vía de síntesis más ampliamente empleada en la obtención de compuestos ciclometalados.

Consiste, como ya hemos visto, en la reacción directa entre el ligando orgánico y un derivado adecuado del metal, habiéndose propuesto que la formación del σ metal-carbono va precedida por la formación del compuesto de coordinación (que puede ser aislable o no) a través del heteroátomo, produciéndose entonces dicho enlace por activación directa del enlace carbono-hidrógeno y eliminación del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente adecuado^[43].



Tal como se discutirá con detalle al hablar de las reacciones de ciclometalación del Pd(II), la estructura del ligando y la geometría preferida por el anillo ciclometalado, son determinantes en la activación del enlace carbono-hidrógeno en una posición concreta del ligando, lo que hace a esta reacción extraordinariamente selectiva.

B. Otras vías de síntesis de compuestos ciclometalados.

Tal como acabamos de decir, aunque la mayoría de los compuestos ciclometalados se suelen obtener mediante reacciones de ciclometalación, también pueden sintetizarse por otras vías usuales en la preparación de compuestos organometálicos, como pueden ser:

Reacciones de intercambio de metal.

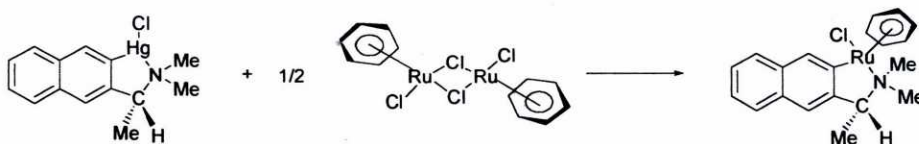
La obtención de compuestos ciclometalados por esta vía se lleva a cabo mediante un intercambio de metales entre un compuesto que contiene al metal cuyo derivado ciclometalado queremos obtener y un compuesto organometálico, generalmente organolítico u organomercurio.

⁴² **A)** A. C. Albéniz, P. Espinet, Y. S. Lin, A. G. Orpen y A. Martín, *Organometallics*, **15** (1996) 5003.

B) H. F. Klein, S. Schneider, M. He, U. Floerke y H. J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 2295.

⁴³ J. Dehand y M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 327.

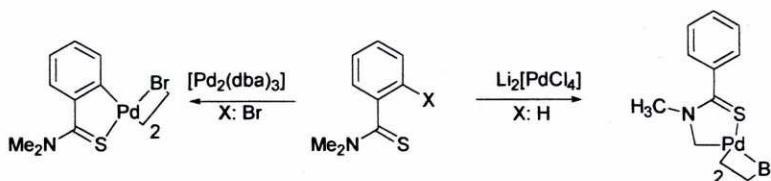
Ejemplos de este tipo de reacciones son los siguientes casos^[44]:



Reacciones de adición oxidante.

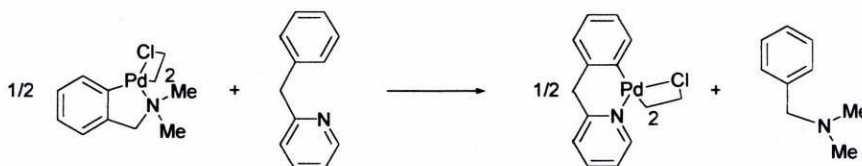
Este tipo de reacciones se suele llevar a cabo con derivados halogenados^[45].

La mayor reactividad del carbono halogenado puede favorecer la metalación, aún cuando ésta no sea la posición más favorecida ante la reacción de ciclometalación. Así por ejemplo, cuando la N,N-dimetiltiobenzamida reacciona con Li_2PdCl_4 obtenemos el producto metalado a través del grupo N-CH₃. Sin embargo, si partimos del ligando bromado en la posición 2 y llevamos a cabo la reacción de adición oxidante obtenemos el producto metalado en el anillo fenílico^[24].



Reacciones de intercambio de ligando.

En este proceso se hace reaccionar un compuesto ciclometalado de partida con el ligando que deseamos ciclometalar. Como ejemplo podemos ver el siguiente^[46]:



Estas reacciones suelen transcurrir en medio ácido por lo que su mecanismo implicaría un primer paso en el cual el ligando entrante se coordina al átomo de paladio, seguido de la acidólisis del enlace M-C del ligando saliente^[47].

⁴⁴A) P. Dani, M. Albrecht, G. P. M. van Klink y G. van Koten, *Organometallics*, **19** (2000) 4468. B) M. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, A. De Cian y J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 1539.

C) N. Gül y J. H. Nelson, *Organometallics*, **18** (1999) 709. D) M. Pfeffer, J. P. Sutter y E. P. Urriolabeitia, *Inorganic. Chim. Acta* **249** (1996) 63.

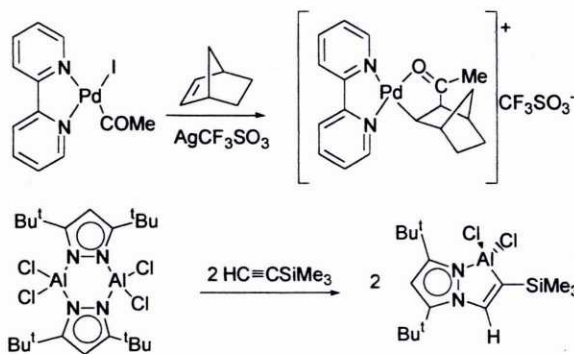
⁴⁵J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández y J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **532** (1997) 171.

⁴⁶A. D. Ryabov y G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.*, **268** (1984) 85.

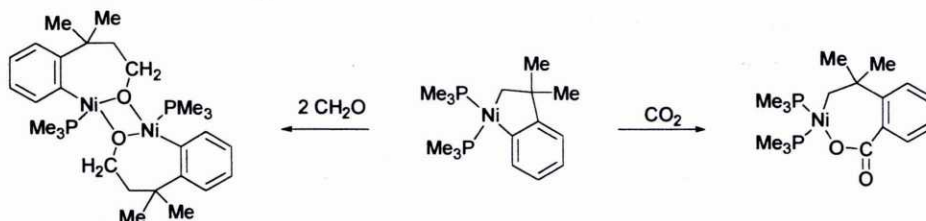
⁴⁷A) K. Selvakumar, S. Vanchesan y B. Varghese, *Polyhedron*, **16** (1997) 2257. B) A. D. Ryabov, G. M. Kazankov, A. K. Yatsimirsky, L. G. Kuz'mina, O. Y. Burtseva, N. V. Dvortsova y V. A. Plyakov, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3083.

Introducción

☑ **Inserción de hidrocarburos insaturados en enlaces σ M-C^[48] y en compuestos de coordinación^[49]:**



☑ **Inserción de CO₂ o de formaldehído en enlaces σ M-C^[50]:**



1.1.5. Reactividad de los compuestos ciclometalados.

Los diversos tipos de reacciones que pueden sufrir los compuestos ciclometalados se pueden clasificar dentro de los siguientes apartados:

- ↳ reacciones que afectan al enlace metal-carbono.
- ↳ reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal.
- ↳ reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.

A. Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.

El enlace σ metal-carbono en los complejos ciclometalados es relativamente estable, por lo que sobrevive frente a diversos tipos de reacciones. Sin embargo, en condiciones adecuadas puede hacerse reaccionar de diversos modos:

☑ **Reacciones de ruptura del enlace σ metal-carbono.**

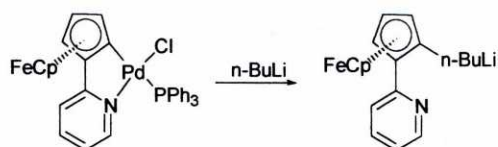
Son numerosos los reactivos que pueden provocar la ruptura del enlace M-C en compuestos ciclometalados, hecho que se ha aprovechado en ocasiones en la preparación de derivados con diversos sustituyentes sobre un carbono concreto de la molécula.

⁴⁸ **A)** B. A. Markies, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, A. L. Spek y G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **424** (1992) C12. **B)** J. Blin, P. Braunstein, J. Fischer, G. Kickelbick, M. Knorr, X. Morise y T. Wirth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 2159.

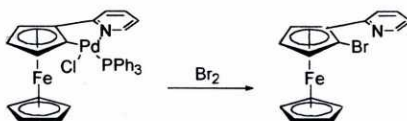
⁴⁹ W. Zheng, N. C. Mösch-Zanetti, T. Blunck, H. W. Roesky, M. Noltemeyer y H. G. Schmidt, *Organometallics*, **20** (2001) 3301.

⁵⁰ E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, J. M. Marin, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda y C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 2883.

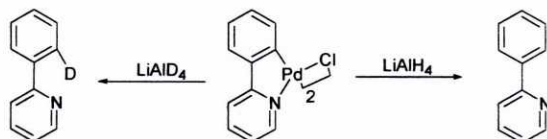
Por ejemplo, el empleo de compuestos organolíticos o reactivos de Grignard permiten la obtención de compuestos *orto*-sustituídos^[51]:



También las reacciones de halogenación de compuestos *orto*-paladados conducen a la obtención del correspondiente derivado halogenado en dicha posición, por ejemplo^[51]:



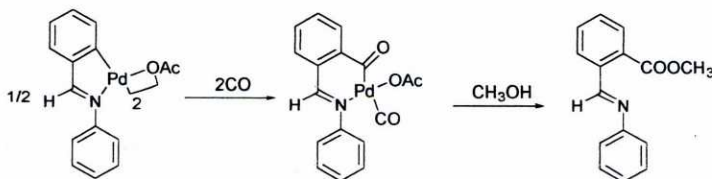
Las reacciones de reducción de complejos ciclometalados se pueden llevar a cabo con LiAlH_4 ^[52] o con NaBH_4 ^[53], de este modo se recupera el ligando de partida. Por otro lado, si llevamos a cabo la reducción con LiAlD_4 , se obtiene el ligando deuterado en la posición *orto* del anillo metalado^[52].



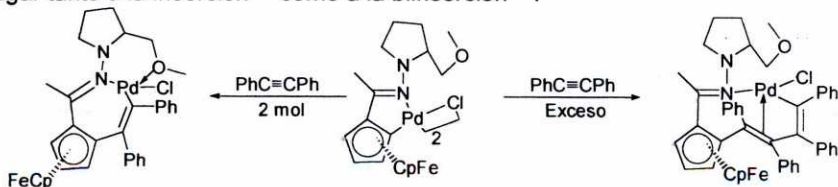
☑ Reacciones de inserción al enlace σ metal-carbono.

Los compuestos ciclometalados, al igual que en otros compuestos organometálicos, son susceptibles de sufrir reacciones de inserción de especies insaturadas en el enlace σ M-C.

Así por ejemplo, el CO se inserta en el anillo ciclometalado dando lugar a un aumento en el número de eslabones de dicho anillo. En ocasiones el producto de inserción evoluciona posteriormente con pérdida del metal para dar diversos compuestos^[54].



Las reacciones de complejos ciclometalados con alquinos sustituidos generalmente dan lugar tanto a la inserción^[55] como a la biinserción^[56]:



⁵¹ A. Kasahara, T. Izumi y M. Maemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (1977) 1878.

⁵² A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41** (1968) 127.

⁵³ H. Horino y N. Inoue, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 4416.

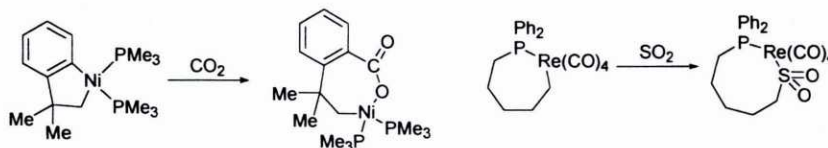
⁵⁴ J. M. Thompson y R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **18** (1975) 2667.

⁵⁵ A. J. Edwards, S. A. McGregor, A. D. Rae, E. Wenger y A. C. Willis, *Organometallics*, **20** (2001) 2864.

⁵⁶ G. Zhao, Q. G. Wang y T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, **574** (1999) 311.

Introducción

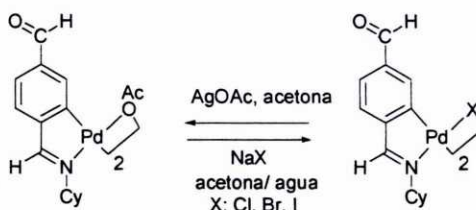
Los compuestos ciclometalados también reaccionan con moléculas tales como CO_2 y SO_2 produciéndose la inserción de la molécula en el enlace M-C del anillo ciclometalado^{[57], [58]}.



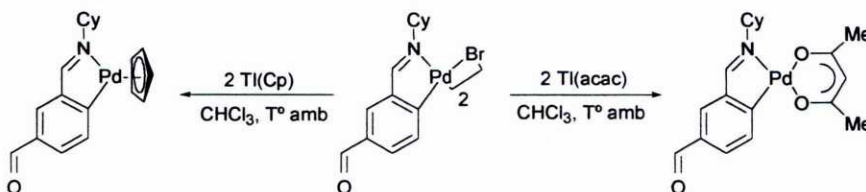
B. Reacciones de sustitución de los coligandos en torno al metal.

A pesar de las reacciones comentadas hasta ahora, el anillo quelatante ciclometalado es, en general, apreciablemente estable, siendo capaz de permanecer intacto ante diferentes reacciones de sustitución en otras posiciones de la esfera de coordinación del metal.

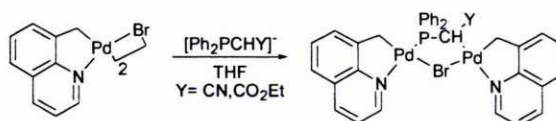
Así, los complejos ciclometalados dimeros pueden intercambiar fácilmente los ligandos puente; por ejemplo los ligandos acetato pueden ser sustituidos por haluros y viceversa^[59].



La ruptura de los enlaces metal-ligando puente, en los compuestos dimeros, se puede producir también por reacción con ligandos aniónicos como acetilacetato o ciclohexadienilo dando lugar a la formación de complejos monómeros, actuando el primero como ligando bidentado quelato a través de los átomos de oxígeno, y el segundo como ligando pentahapto^{[59], [60]}.



La reacción con algunos ligandos bidentados puede dar lugar a la sustitución de uno de los puentes halógeno por el nuevo ligando^[61].



⁵⁷E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, J. M. Marín, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda y C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 2883.

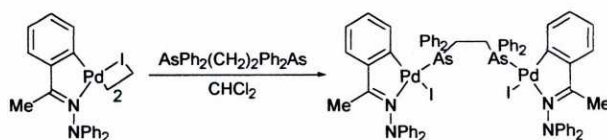
⁵⁸E. Lidner, F. Zinsser, W. Hiller y R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, **288** (1985) 137.

⁵⁹J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 287.

⁶⁰J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, G. Alonso y J. J. Fernández, A. Fernández y J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **506** (1996) 165.

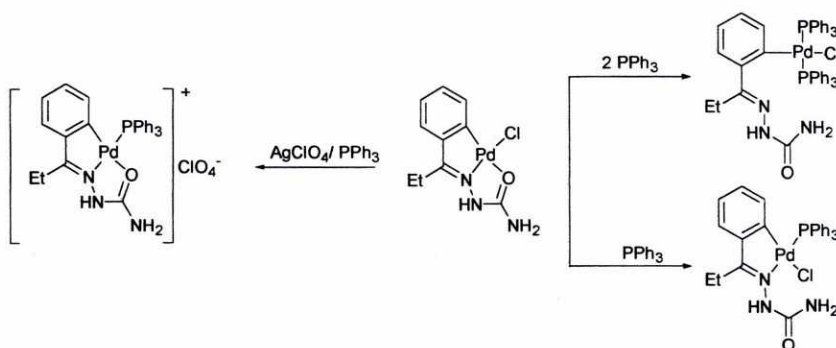
⁶¹P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusaosoy, J. Fischer, A. Mitschler y L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 5115.

Si bien es más frecuente que la formación del nuevo puente conlleve la transformación de ambos halógenos en ligandos terminales^[62]:



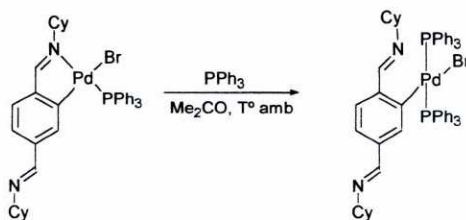
En los compuestos ciclometalados derivados de ligandos tridentados tipo (C, Y, Y') la reacción con monofosfinas terciarias en relación molar adecuada conduce a la ruptura de uno de los enlaces metal-átomo donador con la consecuente apertura del anillo quelato; si se emplea exceso de fosfina se produce, adicionalmente, la rotura del anillo ciclometalado.

Sin embargo, es posible mantener la tricoordinación del ligando ciclometalado si previamente al ataque con la fosfina se extrae el ligando aniónico de la esfera de coordinación del metal, por ejemplo, por precipitación con Ag^+ ^[63]:



C. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.

El enlace M-heteroátomo suele ser más lábil que el M-C, pudiendo romperse por acción de diversos ligandos^[64].



⁶² J. Dehand, M. Pfeffer y M. Zinsius, *Inorg. Chim. Acta.*, **13** (1975) 229.

⁶³ A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **598** (2000) 1.

⁶⁴ A) J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández y J. M. Ortigueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1977) 844. B) J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández y A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **556** (1998) 31.

Introducción

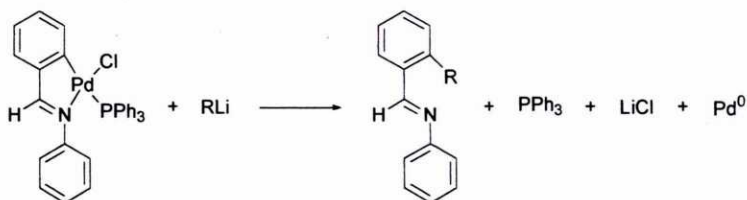
1.1.6. Algunas aplicaciones de compuestos ciclotmetalados.

El importante desarrollo que ha experimentado el campo de los compuestos ciclotmetalados se debe al interés de sus aplicaciones prácticas, unas ya desarrolladas y otras que al día de hoy son sólo posibilidades prometedoras.

De estas posibles aplicaciones destacaremos las siguientes:

A. Síntesis orgánica.

Como ya se apuntó al comentar la reactividad del enlace M-C, los compuestos ciclotmetalados pueden resultar útiles en la funcionalización de compuestos orgánicos, a veces difíciles de conseguir por otras vías, como es el caso de algunos *orto*-derivados; así, por ejemplo, una reacción interesante en síntesis es la *orto*-alquilación empleando alquil-litio o un reactivo de Grignard sobre un compuesto ciclotmetalado de paladio^[65].



En esta reacción el rendimiento es del orden del 60-95% y permite obtener aldehídos *orto*-sustituídos pasando por la base de Schiff, ciclotmetalación, reacción con alquil-litio e hidrólisis ácida de la imina obtenida.

Otras reacciones de los compuestos ciclotmetalados interesantes desde el punto de vista sintético son las de inserción de pequeñas moléculas tales como alquenos, alquinos, CO ó isocianuro orgánicos en el enlace σ metal-carbono, con lo cual muchas reacciones de compuestos ciclotmetalados constituyen nuevas vías de síntesis de compuestos orgánicos^[66]. Pero para que estas reacciones tengan aplicabilidad en síntesis orgánica, debe contemplarse también el proceso de demetalación ya que de lo contrario no se podría obtener el compuesto orgánico puro. Dado el alto costo de los productos ciclotmetalados, sería de desear que poseyesen capacidad catalítica, evitando así el tener que añadirlos en cantidad estequiométrica, lo que limitaría sus posibilidades de traspasar la barrera desde la investigación a la industria de muchas reacciones de síntesis orgánica^{[67],[68]}.

B. Actividad antitumoral.

Desde el descubrimiento en la última década de la actividad antitumoral del *cis*-dicloro diaminoplatino (*cis*-DDP o *cis*-platino), se han preparado y ensayado un amplio espectro de compuestos análogos con el fin de maximizar su actividad citotóxica al tiempo que se intentan reducir los efectos secundarios de su aplicación "*in vitro*".

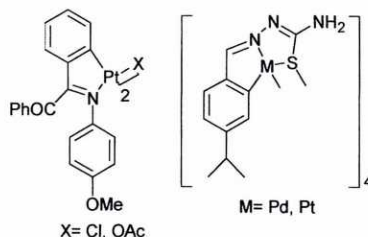
⁶⁵S. Murahashi, Y. Tanba, M. Yamamura e I. Moritani, *Tetrahedron Letters*, **43** (1974) 3749.

⁶⁶A) I. Omae ; *Applications of Organometallics Compounds*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1998).
B) Abel, Stone & Wilkinson; "*Comprehensive Organometallic Chemistry*" vol. VIII, (1982), Pergamon Press Ltd, y referencias internas.

⁶⁷S. Gibson, D. F. Foster, G. R. Eastham, R. P. Tooze y D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, (2001) 779.

⁶⁸I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, N. B. Karlstedt, A. V. Mitin, A. V. Cheprakov y G. M. Kazankov; *J.Organomet. Chem.*, **622** (2001) 89.

Algunos compuestos de Pd(II) y Pt(II) con diversos ligandos como bases de Schiff, tiosemicarbonas o imidazoles, se han mostrado activos frente a células tumorales humanas para las que el *cis*-platino no resulta efectivo, presentando la ventaja adicional de resultar menos tóxico que éste^{[69], [70], [71]}.



Se ha demostrado que la actividad específica de este tipo de compuestos frente a ciertos tipo de cáncer depende de la naturaleza del metal, los distintos sustituyentes del ligando y los otros coligandos de la esfera de coordinación del metal^[72].

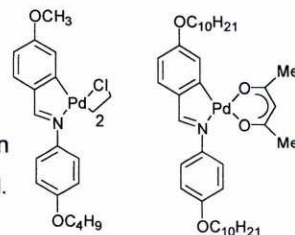
C. Metalmesógenos.

Los metalmesógenos se pueden definir sucintamente como cristales líquidos que contienen átomos metálicos^[73]. Se caracterizan por tener una mesofase entre el estado líquido y el sólido, lo que permite combinar las propiedades de los sólidos (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.), con las de los líquidos, especialmente su fluidez, lo que los hace interesantes para diversas aplicaciones tecnológicas.

En principio, existen alrededor de sesenta metales que pueden generar un cristal líquido, pero los más importantes y más extensamente estudiados son los de paladio(II), mercurio(II), manganeso(I) y renio(I), especialmente los primeros. Aunque el campo interdisciplinar del estudio de los metalmesógenos tiene aproximadamente un siglo, recientemente ha habido un espectacular auge en el número de publicaciones acerca de la síntesis y caracterización de estos compuestos^[74].

Estos compuestos pueden ser tanto mono como dinucleares, y se caracterizan por poseer largas cadenas hidrocarbonadas que se orientan en el espacio según la coordinación de los ligandos sobre el átomo central.

Algunos ejemplos significativos pueden ser los siguientes^{[75], [76], [77]}:



⁶⁹C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. Rodríguez, J. L. García-Ruano, P. R. Raithby, J. R. Masaguez y C. Alonso; *J. Med. Chem.*, **24** (1993) 3795.

⁷⁰A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguez, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso y C. Navarro-Ranniger; *J. Med. Chem.*, **9** (1998) 1399.

⁷¹A. G. Quiroga, J. M. Pérez, E. I. Montero, D. X. West, C. Alonso y C. Navarro-Ranniger; *J. Inorg. Biochem.*, **4** (1999) 293.

⁷²C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín P. R. Raithby, J. R. Masaguez y C. Alonso; *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 5181.

⁷³J. L. Serrano; *Metalmesógenos: "Synthesis, Properties, and Applications,"* Germany (1996), VCH, Weinheim.

⁷⁴S. A. Hudson y P. M. Maitlis; *Chem. Rev.*, **93** (1993) 861.

⁷⁵M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, I. Aiello, F. Barigelletti, A. Gessi y O. Francescangeli; *App. Organomet. Chem.*, **13** (1999) 565.

⁷⁶B. B. Eran, D. Singer y K. Praefcke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 111.

⁷⁷L. Díez, P. Espinet y J.A. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 1189.

1.2. REACCIONES DE CICLOPALADACIÓN Y CICLOPLATINACIÓN.

Tal como se ha indicado anteriormente, el Pd(II) es una de las especies que ciclometala con mayor facilidad frente a muy diversos tipos de ligandos. El Pt(II), es algo más reactivo a este tipo de reacciones, si bien en general le son extrapolables los considerandos que veremos detallados en el caso del paladio.

De acuerdo con Parshall^[2], este tipo de reacciones podrían transcurrir, al menos en el caso concreto de las *orto*-paladaciones, mediante la coordinación del ligando al metal a través del heteroátomo, seguida de un ataque electrofílico del metal al ligando y concluyendo con la formación del compuesto por expulsión del átomo de hidrógeno enlazado al grupo saliente previamente unido al metal.

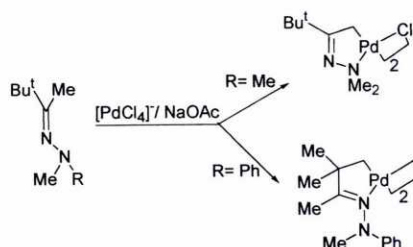
De manera que, como es de esperar, el transcurso de la reacción es sensible a diversos parámetros, como son las características del ligando, la naturaleza del agente ciclopaladante o las condiciones del medio de reacción.

1.2.1. Factores que dependen del ligando.

Tanto el hecho de que se produzca la paladación como de la posición en la que tiene lugar ésta depende del número y propiedades de los potenciales átomos donadores del ligando, así como de las características del átomo de carbono que metala.

A. Basicidad del heteroátomo.

La basicidad del heteroátomo influye de manera determinante en la regioselectividad de la reacción de ciclometalación. En la reacción siguiente podemos observar como la diferente basicidad de los dos tipos de átomos de nitrógeno resulta ser el factor que orienta la ciclometalación^[78]:



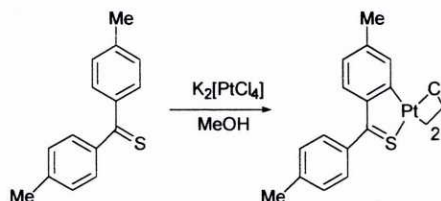
Cuando R = Me, la mayor basicidad del nitrógeno del fragmento azometino provoca su coordinación al metal, que ciclometala sobre el sustituyente del grupo imínico. En cambio la sustitución del metilo por un fenilo hace disminuir la basicidad de éste nitrógeno, de manera que la coordinación se produce ahora a través del nitrógeno imínico y, consecuentemente, la metalación se dirige sobre el sustituyente *terc*-butilo.

⁷⁸B. Galli, F. Gasparriani, L. Maresca, G. Natile y G. Palmieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 1483.

B. Hibridación del heteroátomo.

El tipo de hibridación del heteroátomo tiene una influencia significativa en las reacciones de paladación.

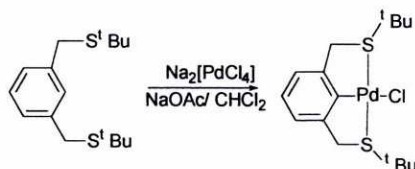
Por ejemplo, la mayor parte de los tioéteres (en los que el átomo de azufre tiene hibridación sp^3) reaccionan con $[PtCl_4]^{2-}$ dando simplemente compuestos de coordinación, mientras que las tioetonas y las tioamidas (en los que el azufre se encuentra en una hibridación sp^2) reaccionan con relativa facilidad para dar los correspondientes complejos ciclometalados^[79]:



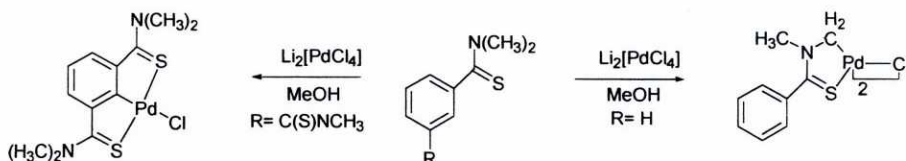
C. Número de heteroátomos.

La ciclometalación se ve favorecida en ocasiones si existe en el sustrato orgánico más de un átomo donador que pueda coordinarse al metal, lo que mejora la accesibilidad del centro metálico al enlace C-H que ha de ser activado.

Así, la presencia de los dos grupos donadores del 1,3-bis(*t*-butiltioetil)benceno permite activar la paladación, que no se produce en el análogo monodentado^[80].



Además, la presencia de un segundo heteroátomo es capaz de influir en la posición de coordinación; así, por ejemplo, la reacción de ciclometalación del ligando *N,N*-dimetiltiobenzamida con tetracloropaladato de litio se lleva a cabo en el grupo $N-CH_3$. Sin embargo la introducción de un grupo tioamida adicional en la posición 3 del anillo bencénico promueve la ciclometalación en el carbono 2 del anillo aromático, dando lugar a un compuesto ciclometalado con dos anillos quelatos fusionados^[81]:



⁷⁹H. Alper, *J. Organomet. Chem.*, **61** (1973) C62.

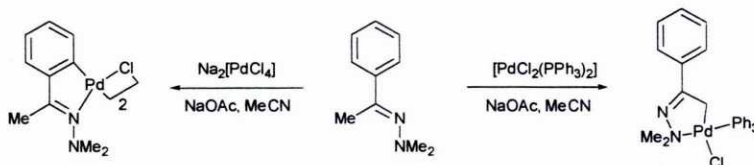
⁸⁰A) N. Lucena, J. Casabó, L. Escriche, G. Sanchez-Castello, F. Teixidor, R. Kivekäs y R. Sillanpá, *Polyhedron*, **15** (1996) 3009. B) J. Errington, W. S. McDonald y B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1980) 2312.

⁸¹A) S. Takahashi y M. Nonoyama, *Transición Met. Chem.*, **20** (1995) 528. B) T. G. Grinter, D. Leaver y R. M. O'Neil, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **16** (1980) 145.

D. Características del átomo de carbono.

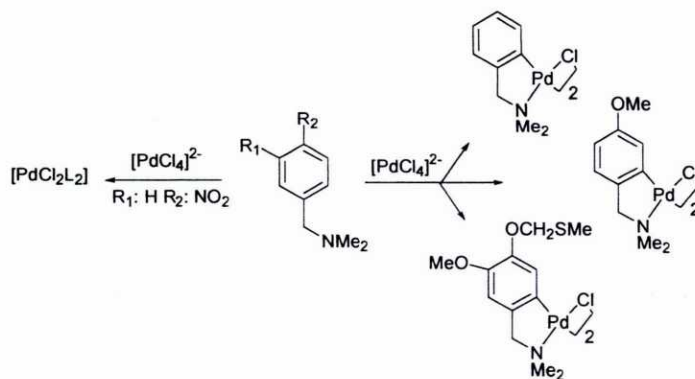
La evolución de la reacción de ciclopaladación depende, por supuesto, de las características electrónicas y de hibridación del átomo de carbono, pudiéndose afirmar^[82] que la facilidad con que se produce varía en el sentido $C_{\text{saturado}} < C_{\text{olefinico}} < C_{\text{aromático}}$.

Sin embargo, no siempre se produce la metalación sobre un carbono aromático. Por ejemplo, en la reacción de ciclometalación de hidrazonas, dependiendo del agente metalante elegido, se puede metalar con preferencia un carbono con hibridación sp^3 ^[83].



Además, en las reacciones de *orto*-paladación de sustratos aromáticos se pone de manifiesto que la presencia de sustituyentes donadores de carga (-Me, -OMe) estimulan la ciclometalación, mientras que los aceptores de carga (-NO₂) desactivan parcialmente o totalmente el anillo aromático, tal como es de esperar del carácter electrófilo del Pd(II) en este tipo de reacciones.

Un ejemplo de esto es la reacción de bencildimetilaminas diferentemente sustituidas en el anillo aromático con $[PdCl_4]^{2-}$ ^[84], en donde podemos observar que cuando el anillo fenílico posee sustituyentes donadores de carga se forma el correspondiente compuesto ciclometalado, mientras que si los sustituyentes son especies aceptores de carga la reacción de ciclometalación no tiene lugar, obteniéndose exclusivamente compuestos de coordinación.



Sin embargo, en la facilidad de obtención de los compuestos ciclometalados no sólo influyen factores electrónicos, sino que también se deben tener en cuenta factores estéricos en el carbono metalado.

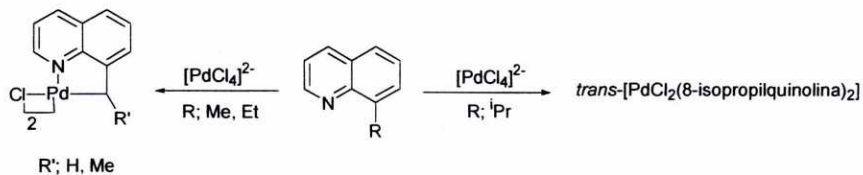
⁸² J. F. van Baar, K. Vrieze y D. Stufkens, *J. Organomet. Chem.*, **97**, (1975) 461.

⁸³ D. J. Cárdenas, A. M. Echavarrén y A. Vegas, *Organometallics*, **13** (1994) 882.

⁸⁴ A) R. A. Holton y R. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4175. B) A. C. Cope y E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 909.

Así, cabe destacar que la facilidad de la metalación de átomos de carbono saturados decrece en la secuencia primario > secundario > terciario, es decir, con el aumento del impedimento estérico sobre el carbono.

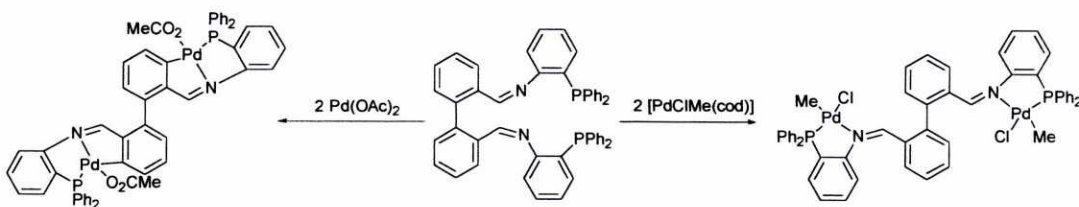
Por ejemplo, en la reacción de cicloplatinación de 8-quinolinas, cuando la posición 8 contiene un grupo Me la cicloplatinación transcurre rápidamente, más lentamente cuando contiene un grupo Et y se detiene en la formación del compuesto de coordinación cuando el sustituyente es un grupo isopropilo^[85].



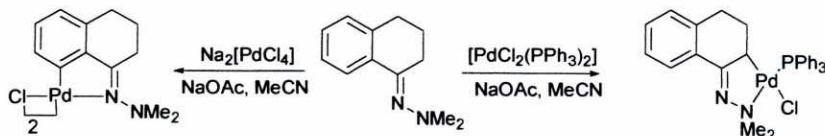
1.2.2. Naturaleza del agente paladante.

En la preparación de compuestos ciclopaladados se emplea una gran variedad de agentes metalantes, siendo los más comunes PdCl₂, Pd(OAc)₂, M₂[PdCl₄] (M = Li, Na, K), [PdCl₂(NCR)₂] (R = Ph, Me), [Pd(acac)₂] (acac = acetilacetato).

Es importante la elección de un agente cicloplatinante adecuado, pues no todos son igual de efectivos. Así, en el siguiente ejemplo se ve como la reacción de cicloplatinación del ligando con [PdClMe(COD)] (COD = ciclooctadieno) conduce sólo al compuesto de coordinación, mientras que si se emplea como agente paladante Pd(OAc)₂ se obtiene el compuesto cicloplatinado deseado^[86].



Otro ejemplo, es la reacción de cicloplatinación de hidrazonas, caso en el que, en función del agente metalante empleado, se puede metalar con preferencia un carbono con hibridación sp³^[83].

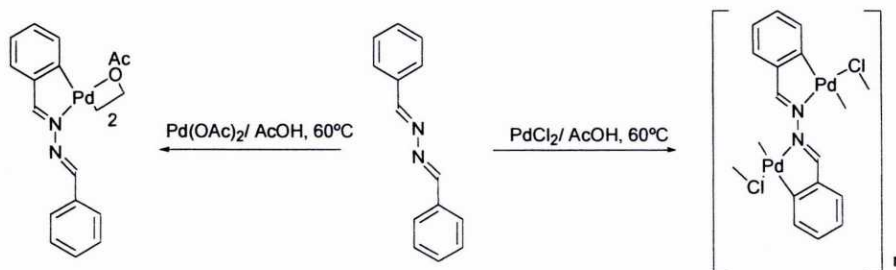


⁸⁵ A. J. Deeming e I. P. Rothwell, *Pure & Appl. Chem.*, **52** (1980) 649. B) A. J. Deeming e I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **205** (1981) 117.

⁸⁶ A. G. L. Ligtenbarg, E. K. van den Beuken, A. Meetsma, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek y B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1998) 263.

Introducción

Es posible obtener diferentes grados de metalación de un ligando en función del agente paladante usado. Así, en la reacción de bencilidenazinas con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ se pueden obtener complejos mono o dipaladados, mientras que si se usa PdCl_2 sólo es posible obtener el complejo dicitometalado^[87]:

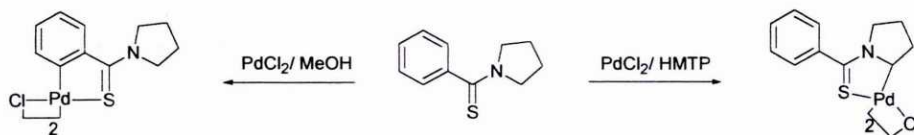


1.2.3. Condiciones de reacción.

La naturaleza del disolvente resulta también muy importante en el éxito de la reacción de ciclopaladación. Un ejemplo de la importancia del disolvente se pone de manifiesto en las reacciones de ciclometalación de azobencenos, en las cuales cuando se emplean disolventes apolares sólo se aísla el compuesto de coordinación, pero si se añade un disolvente polar como alcohol o dioxano acuoso se produce la metalación^[88].

Uno de los más empleados en este tipo de reacciones es el metanol, pues presenta una serie de ventajas que no parecen limitarse a la de solubilizar los reactivos y que probablemente se basan en el hecho de que, al igual que sucede con otros disolventes polares, promueve la creación de posiciones de coordinación vacantes en la esfera de coordinación del $\text{Pd}(\text{II})$ como resultado de la solvatación.

La naturaleza del disolvente no sólo influye en el rendimiento, sino que a veces lo hace sobre la naturaleza de los productos obtenidos. Así, la reacción de ciclometalación con PdCl_2 del ligando *N*-tibenzoilpirrolidina en metanol forma el compuesto ciclopalado en el anillo aromático, mientras que en HMTP (HMTP= hexametiltriamida del ácido polifosfórico) se ciclometala el grupo α -metileno^[89]:

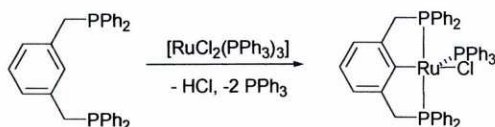


⁸⁷R. M. Ceder y J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **276** (1984) C31.

⁸⁸V. V. Dunia, O. A. Zalevskaya y V. M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.*, **57** (1998) 250.

⁸⁹Y. Tamaru, M. Kagotani y Z. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 980.

Es importante la elección de un grupo saliente adecuado que se combine con el átomo de hidrógeno liberado en la formación del enlace σ metal-carbono, ya que facilita la formación del complejo ciclometalado^[20].

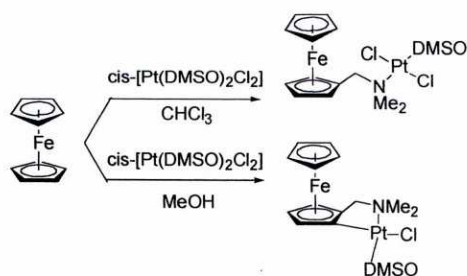


Cuando el átomo de hidrógeno liberado en la metalación se combina con el grupo saliente bajo la forma de un ácido fuerte, por ejemplo HCl, en el medio de reacción, el problema de la neutralización de éste último puede ser importante. Por ello es frecuente el empleo de una base capaz de combinarse con el protón liberado en la metalación. Como aceptores se han utilizado NaOAc, K_2CO_3 , o aminas terciarias alifáticas (NEt_3 , $N^nBu_3...$), aunque éstas últimas presentan el inconveniente de que compiten con el átomo donador del ligando orgánico para acceder a la esfera de coordinación del metal^[63].

1.2.4. Reacciones de cicloplatinación.

Dado que Pt(II) no ciclometala con tanta facilidad como el Pd(II), esa reacción no ha sido estudiada con tanto detalle. Sin embargo, en líneas generales, le son aplicables las mismas consideraciones que hemos visto en el caso de los derivados de paladio. Hay que señalar que las reacciones de cicloplatinación, a diferencia de las reacciones de ciclopaladación, requieren tiempos de reacción más largos y que los rendimientos son, en general, más bajos^[90]. Por eso es, si cabe, más importante aún la elección adecuada de los agentes cicloplatinantes, de los que los más usuales son, $PtCl_2$, $K_2[PtCl_4]$, $[Pt(\mu-Cl)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ o $[Pt(\mu-Cl)Cl(PR_3)]_2$ [R = Ph, Et].

Análogamente al caso de la ciclopaladación, en las reacciones de obtención de compuestos ciclometalados de platino la elección del disolvente adecuado es muy importante. Así, por ejemplo, en las reacciones de ferrocenilaminas terciarias con $cis-[Pt(DMSO)_2Cl_2]$, si se emplea como disolvente cloroformo solamente se obtiene el complejo de coordinación, mientras que si la reacción se lleva a cabo en disolventes polares, como etanol, metanol o agua la *orto*-metalación se produce fácilmente y con buen rendimiento^[91].



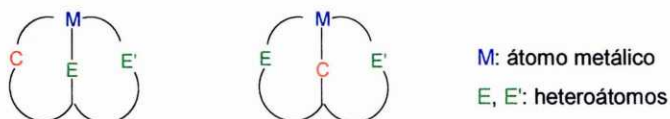
⁹⁰R. M. Ceder y J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **294** (1985) 389.

⁹¹P. Ramani, R. Ranatunge-Bandarague, B. H. Robinson y J. Simpson, *Organometallics*, **13** (1994) 500.

1.3. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LIGANDOS TRIDENTADOS.

De entre los numerosos substratos orgánicos que pueden dar lugar a la obtención de compuestos ciclotmetalados podemos destacar los ligandos multidentados, es decir, aquellos que poseen más de un átomo donador a través de los cuales pueden coordinar al metal. Dado que éstos constituyen el objeto de estudio de la presente memoria, vamos a hacer un pequeño comentario sobre sus características estructurales.

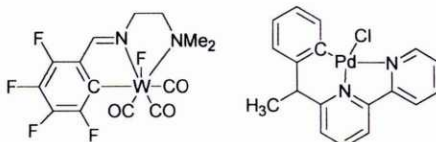
Los ligandos ciclotmetalados polidentados pueden clasificarse en función del número, naturaleza y posiciones relativas de los átomos donadores con respecto al átomo de carbono que metala. Cifrándonos al caso concreto de los ligandos tridentados, nos encontramos con dos posibilidades diferentes: ligandos tipo [C, E, E'] y ligandos tipo [E, C, E'], en los que E y E' representan a los átomos donadores que pueden ser diferentes ó también del mismo tipo.



En el primer caso, la coordinación al metal de ambos centros donadores da lugar a la formación de sendos anillos ciclotmetalados fusionados. En el segundo caso, el resultado es un complejo en el que existe un anillo ciclotmetalado fusionado a un anillo quelato, siendo este último caso el que nosotros vamos a tratar ahora. Tanto en un caso como en otro, si sólo uno de los heteroátomos E o E', llega a enlazarse al metal, estaremos ante una situación de ligando bidentado [C, E] independientemente del número de potenciales donadores que presente la molécula.

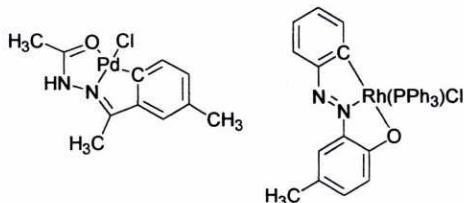
Dentro del caso concreto de los compuestos ciclotmetalados derivados de ligandos tridentados [C, E, E'] podemos distinguir diferentes clases en función de la naturaleza de los heteroátomos. Así podemos destacar:

• **Compuestos derivados de ligandos [C, N, N]:** en este tipo de compuestos los dos átomos donadores que se unen al átomo metálico son el nitrógeno, siendo las bases de Schiff los substratos orgánicos predominantes^[92].

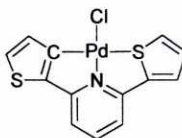


⁹² **A)** M. A. Cinellu, S. Gladiali y G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 401. **B)** J. L. Kiplinger, T. G. Richmonnd, A. M. Arif, C. Dücker-Benfer y R van Eldik, *Organometallics*, **15** (1996) 1545. **C)** G. G. Herbosa, A. Muñoz, D. Miguel y S. G. Ganda, *Organometallics*, **13** (1994) 1775. **D)** P. L. Alsters, P. F. Engel, M. P. Hogerheide, M. Copijn, A. L. Spek y G. van Koten, *Organometallics*, **12** (1993) 1831. **E)** J. Vicente, J. A. Abd, J. Gil-Rubio, P. G. Jones y E. Bembenek, *Organometallics*, **12** (1993) 4151.

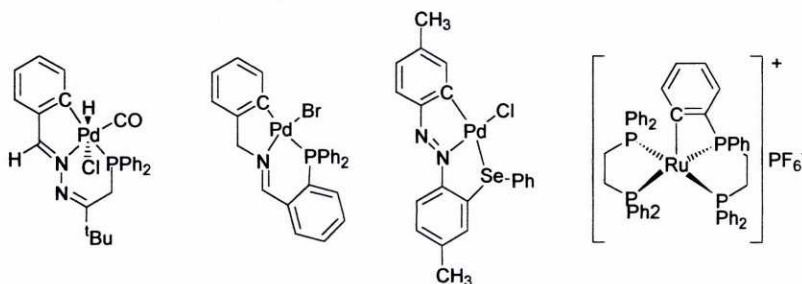
• **Compuestos derivados de ligandos [C, N, O]:** en este tipo de compuestos los dos átomos donadores que se unen al átomo metálico son nitrógeno y oxígeno, siendo los ejemplos de este tipo de complejos bastante abundantes en la bibliografía^[93].



• **Compuestos derivados de ligandos [C, N, S]:** los dos átomos donadores que se unen al átomo metálico en este caso son nitrógeno y azufre, siendo los ejemplos de este tipo de complejos menos abundantes en la bibliografía^[94].



• También se han descrito algunos ejemplos de compuestos ciclometalados del tipo [C, N, P]^[95], [C, N, Se]^[96] y [C, P, P]^[97], aunque son mucho menos frecuentes que los anteriores.



⁹³ A) M. Nonoyama, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **14** (1978) 337. B) S. Dutta, S. M. Peng y S. Bhattacharya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 4623. C) Y. Wu, K. Ding, Y. Wang, Y. Zhu y L. Yang, *J. Organomet. Chem.*, **468** (1994) 13. D) P. Ghosh, A. Pramanik, N. Bag, G. K. Lahiri y A. Chakravorty, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 237.

⁹⁴ A) E. C. Constable, R. P. G. Henney y D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2467. B) C. Sinha, D. Bandyopadhyay y A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 1173.

⁹⁵ A) S. D. Perera y B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1203. B) A. D. Getty y K. I. Goldberg, *Organometallics*, **20** (2001) 2545.

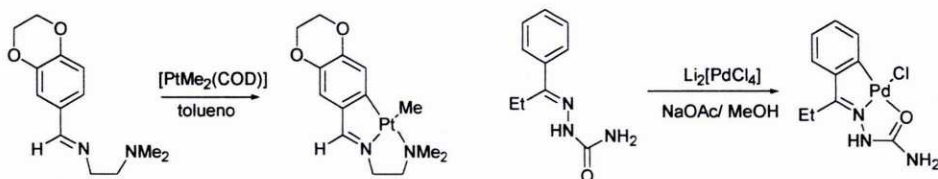
⁹⁶ P. G. Jones y M. C. Ramírez de Rellano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2713.

⁹⁷ K. Umezawa-Vizzini y T. R. Lee, *Organometallics*, **16** (1997) 5613.

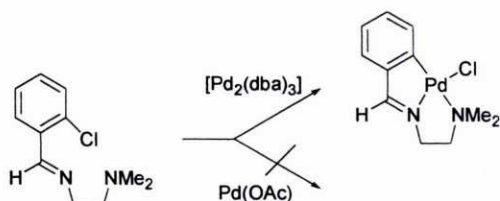
Introducción

1.3.1. Obtención de complejos ciclometalados de Pd(II) y Pt(II) con ligandos tridentados.

De nuevo la manera más habitual de obtener los compuestos derivados de este tipo de ligando es la reacción de ciclometalación^{[64], [98], [99]}:

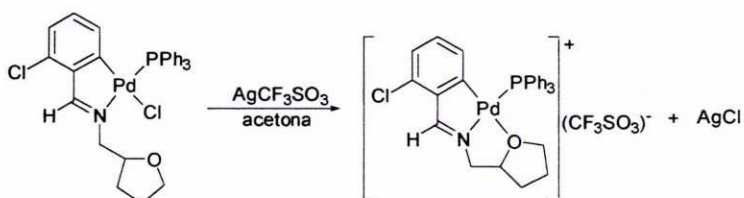


En aquellos casos en los que no ha sido posible obtener el compuesto ciclometalado por el método anterior se ha recurrido a otras vías de síntesis, como por ejemplo las reacciones de adición oxidante^{[44], [100]}:



En algunos casos las reacciones anteriores sólo logran la coordinación al metal de uno de los átomos donadores, quedando el segundo libre, dando lugar así al compuesto monocíclico.

En estos casos, se puede forzar *a posteriori* la coordinación del segundo átomo donador mediante la creación de una vacante en la esfera de coordinación del metal. Así, como vemos en el ejemplo que sigue, al tratar con una sal de plata el compuesto ciclometalado del ligando actuando como [C, E] se extrae al ligando cloro de la esfera de coordinación del paladio; posición que pasa a ser ocupada por el oxígeno del grupo tetrahydrofurano, con formación del anillo quelato^[101].



⁹⁶ A) B. Teijido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila y J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **598** (2000) 71. B) M. Nonoyama y C. Sugiura, *Polyhedron*, **1** (1982) 179.

⁹⁹ A) S. Chattopadhyay, C. Sinha, P. Basu y A. Chakravorty, *Organometallics*, **10** (1991) 1135.

B) P. Chattopadhyay, M. K. Nayak, S. P. Bhattacharyya y C. Sinha, *Polyhedron*, **16** (1997) 1291.

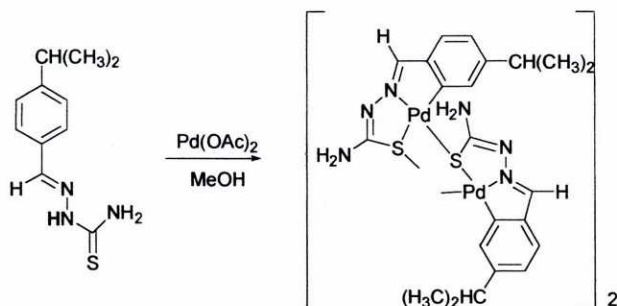
¹⁰⁰ C. M. Anderson, R. J. Puddephatt, G. Ferguson y A. J. Lough, *Chem. Comm.* **18** (1998) 1297.

¹⁰¹ A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro y J. M. Vila, *Polyhedron*, **21** (2002) 39.

1.3.2. Complejos tetranucleares derivados de la ciclopaladación de ligandos tridentados [CNX].

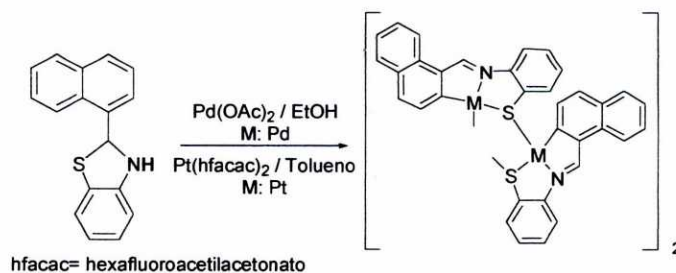
Aunque no son muy comunes, recientemente han aparecido en la bibliografía ejemplos de un tipo de compuestos ciclotmetalados con estructura tetramérica, basada en la agrupación de subunidades [PdL], donde L es un ligando tridentado.

Navarro *et al.* han descrito la síntesis y estructura de un compuesto ciclotmetalado de Pd(II) derivado de la tiosemicarbazona del *p*-isopropilbenzaldehído por reacción con Pd(OAc)₂, que muestra una estructura tetranuclear con un núcleo de ocho miembros [Pd₄S₄]^[102].



El ligando tiosemicarbazona, que en este caso actúa como tridentado, se une al átomo de Pd(II) a través de un átomo de carbono del anillo aromático, del átomo de nitrógeno del grupo imino y del átomo de azufre del grupo tioamida. La cuarta posición de coordinación está ocupada por un átomo de azufre de otra unidad [Pd-Ligando] del tetrámero, que actúa como puente. Durante la reacción de ciclotmetalación el ligando sufre una doble desprotonación, tanto del anillo benzal como del nitrógeno del grupo hidrazina. Por consiguiente en dicha estructura las unidades del tetrámero se encuentran unidas a través de puentes Pd-S-Pd de modo que dichas unidades se encuentran enfrentadas dos a dos.

Un compuesto tetranuclear de similar estructura derivado del ligando 2-(1-naftil)benzotiazol ha sido estudiado por Kawamoto *et al.*^[103]



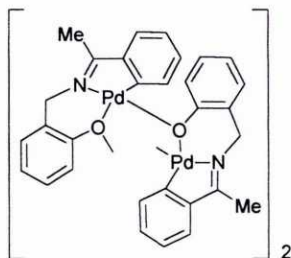
De nuevo se observa que en el transcurso de la reacción el ligando sufre una doble desprotonación.

¹⁰²A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso y Ranninger, *J. Med. Chem.*, **41** (1998) 1399.

¹⁰³T. Kawamoto, I. Nagasawa, H. Kuma y Y. Kushi, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 2427.

Introducción

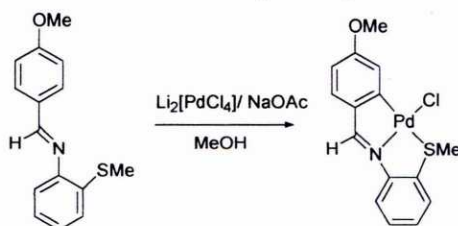
Se han preparado también complejos tetrámeros similares derivados de ligandos tipo [C, N, O]^[104], en los que, como vemos en la figura, la oligomerización tiene lugar a partir de puentes Pd-O-Pd formados por desprotonación del grupo fenólico del ligando ciclotmetalado.



En esta familia de compuestos se observan una serie de características comunes: por un lado el ligando ha de ser capaz de actuar como terdentado [C, N, X], siendo X un átomo del grupo 16, y por otro lado ha de ser capaz de sufrir una doble desprotonación.

Este último requisito se pone de manifiesto cuando se lleva a cabo la reacción con diversas sales de paladio y ligandos potencialmente terdentados [C, N, S] que no poseen hidrógenos ácidos en su estructura y, por consiguiente no son susceptibles de desprotonarse durante el transcurso de la reacción.

Así, en el siguiente ejemplo, podemos observar que la reacción del ligando derivado de la 2-metiltoanilina con una sal de Pd(II), conduce a la obtención de un compuesto ciclotmetalado mononuclear en donde el ligando, que actúa como terdentado, se une al metal a través del un carbono del anillo fenílico, del nitrógeno del grupo imino y del átomo de azufre, estando ocupada la cuarta coordinación del átomo de paladio por un átomo de cloro^[105].



¹⁰⁴H. Yang, M. A. Khan y K. Nicholas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1992) 210.

¹⁰⁵A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández y J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 613 (2002).

1.4. LAS POLIFOSFINAS COMO COLIGANDOS EN COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Como hemos comentado anteriormente, las reacciones que implican la sustitución de unos coligandos por otros en la esfera de coordinación del metal son importantes dentro de la química de los compuestos ciclotmetalados, y en este tipo de reacciones, los ligandos polifosfina resultan particularmente interesantes debido a sus múltiples posibilidades de coordinación.

1.4.1. Ligandos difosfina

Las difosfinas terciarias, de fórmula general $R_2PR'PR_2$, son ligandos bidentados que ocupan un lugar preferente en la Química Inorgánica moderna debido a la gran versatilidad de sus propiedades electrónicas y estéricas, que pueden ser modificadas sustancialmente, haciendo variar la longitud de la cadena carbonada entre los dos átomos de fósforo^[106] y/o los sustituyentes sobre éstos^{[107], [108], [109], [110]}.

Esta clase de ligandos coordina a muchos metales de transición en estado de oxidación bajo, a menudo a través de enlaces muy fuertes, motivo por el que son utilizados con frecuencia para estabilizar complejos organometálicos e hidruros metálicos o como intermedios en catálisis heterogénea y homogénea. Los ligandos difosfina pueden coordinarse, en principio, de tres maneras diferentes:



Aunque el modo de coordinación de la fosfina pueda modificarse en cierta medida controlando las condiciones de reacción, la preferencia de cada una de ellas por un tipo de coordinación en particular depende de los sustituyentes de los ligandos difosfina y de los ligandos auxiliares del átomo metálico, así como de la longitud de la cadena carbonada de unión entre dos unidades PR_2 .

Por ejemplo, el ligando $Me_2PCH_2PMe_2$ tiene tendencia a actuar como puente entre dos centros metálicos mientras que el ligando $Ph_2PCH_2PPh_2$, debido al mayor tamaño de los grupo fenilo con respecto a los grupo metilo, da con mayor facilidad compuestos quelato^[111].

¹⁰⁶C. A. Tolman; *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313

¹⁰⁷C. A. McAuliffe y W. Levason; "Phosphine, arsine and stibine complexes of the transition elements"; *Elsevier*, Amsterdam (1979)

¹⁰⁸P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **18** (1981) 229

¹⁰⁹C. A. McAuliffe; "Comprehensive Coordination Chemistry", vol. 2, cap. 14, Pergamon Press (1987)

¹¹⁰F. R. Hartley; "The chemistry of organo phosphorous compounds", vol. 1, cap. 2 y 15, John Wiley and sons (1990)

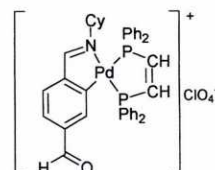
¹¹¹J. Barkley, M. Ellis, S.J. Higgins y M. K. McCart; *Organometallics*, **17** (1998) 1725

A. Ligandos difosfina quelato y difosfina puente.

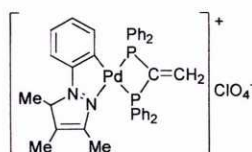
La tendencia quelatante de los ligandos difosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ es máxima para $n=2$ y decrece a medida que la longitud de la cadena aumenta. Este comportamiento parece debido a la particular estabilidad de los anillos quelato de cinco miembros.

La mayor o menor longitud de la cadena es un de los factores que determina la quelatación. Por otro lado, teniendo en cuenta que el ángulo P-M-P para un complejo debe de ser un compromiso entre el preferido por el ligando y el preferido por el centro metálico, la geometría final del compuesto ha de amoldarse a los requerimientos de ambos.

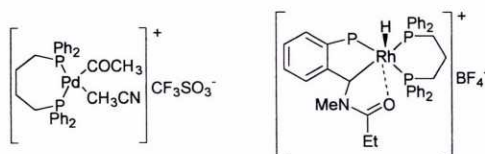
Se ha encontrado numerosos ejemplos en las que las difosfinas $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe) y *cis*-($\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$) (*cis*-dppe) actúan como ligando quelato dando lugar a un anillo de cinco miembros^[112].



No obstante, también es posible encontrar ejemplos de quelatos más pequeños, de cuatro miembros, a pesar de que dicho anillo es menos estable. Este es el caso de las difosfinas $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) ó $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2$ (vdpp) en los el ciclo se ve tensionado debido al pequeño valor del ángulo P-M-P, de aproximadamente 66° , frente a los valores comentados con anterioridad^[113].



Aunque la formación de anillos quelato de mayor tamaño está menos favorecida que la de cinco miembros, se conocen complejos con difosfinas que actúan como ligandos quelato en anillos de seis y siete miembros como por ejemplo las difosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (dppp) y $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ (dppb)^[114].



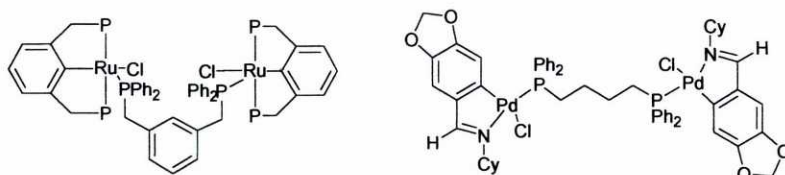
¹¹²R. Ares Morandeira, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández y J. M. Vila, *Polyhedron*, **21** (2002) 2309.

¹¹³A) J. J. Fernández, M. Gayoso, J. M. Vila, M.^a T. Pereira, A. Suárez, J. M. Ortigueira, A. Fernández y M. López-Torres, *Anales de Química*, (1995) 343.

B) M. Lousame, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira y J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 2055.

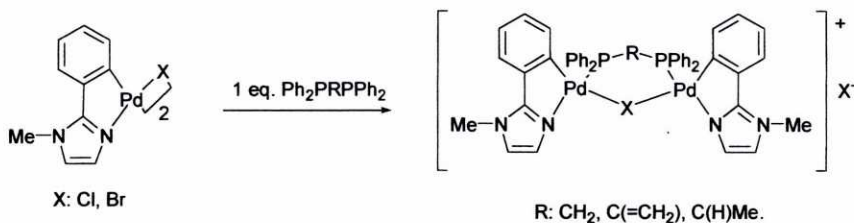
¹¹⁴A) D. P. Gates, P. S. White y M. Brookhart, *Chem. Commun.*, (2000) 47. B) G. P. C. M. Dekker, C. J. Elseiver, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen y C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) 357. C) S Sjöval, C. Andersson y O. F. Wendt, *Organometallics*, **20** (2001) 4919.

Las difosfinas terciarias pueden coordinarse a dos átomos de metal diferentes actuando como puente entre dichos centros metálicos. La preferencia por este modo de coordinación depende, como hemos dicho, de los sustituyentes de los ligandos difosfina y de la longitud de la cadena carbonada de unión entre dos unidades PR_2 . Así, cuanto más voluminosos son los sustituyentes de los ligandos difosfinas y mayor la cadena carbonada, la actuación de estas como ligando puente se ve favorecida frente a la coordinación de la fosfina como quelato, (*vide supra*). Algunos ejemplos representativos son los que se indican a continuación^{[20], [115]}:

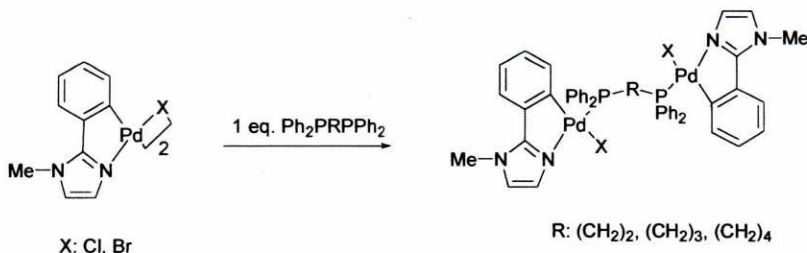


La reacción entre un compuestos ciclopaladado dímero con puente aniónico y una difosfina en relación molar 1:1 puede dar lugar a dos tipos de compuestos diferentes, según la longitud de la cadena carbonada entre ambos átomos de fósforo^[116]:

- si la difosfina es de cadena corta se obtienen compuestos binucleares en los que la fosfina sustituye como puente a uno de los ligandos aniónicos, manteniéndose el otro. Se obtienen así compuestos dimeros catiónicos.



- si la difosfina es de cadena larga se obtienen compuestos neutros en los que sólo la difosfina actúa como puente pasando los ligandos iniciales a actuar como terminales.

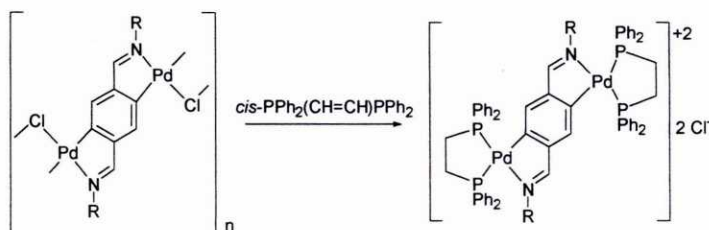


¹¹⁵ **A)** J. M. Vila, M. Gayoso, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, N. A. Baley y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **471** (1994) 259. **B)** S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Polyhedron*, **20** (2001) 2925.

¹¹⁶ J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. López-Torres, A. Castiñeiras, A. Suárez, J. J. Fernández y A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **547** (1997) 297.

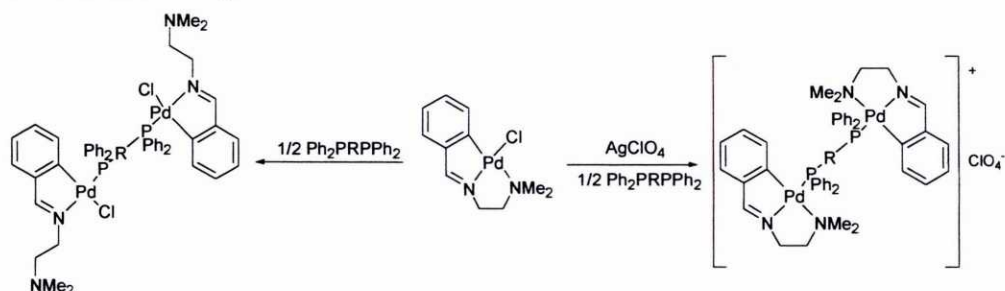
Introducción

En el caso de ligandos difosfina de longitud de cadena adecuada, es posible la formación de quelatos, desplazándose los dos ligandos puentes pero conservándose el anillo ciclometalado^[117].



En cambio, cuando estas difosfinas actúan sobre derivados de ligandos tipo [C, E, E'] se suele producir la rotura del enlace M-E', con apertura del anillo quelato.

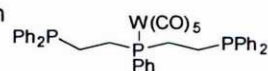
Sin embargo, la abstracción previa del ligando aniónico, por ejemplo por precipitación con Ag⁺, hace que la fosfina ocupe la posición de coordinación liberada y permite mantener la tricoordinación del ligando metalado^[45].



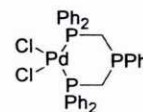
1.4.2. Ligandos trifosfina

Las fosfinas tridentadas al tener tres átomos de fósforo unidos por cadenas carbonadas, presentan teóricamente un número mayor de posibilidades de coordinación. En la práctica sólo se observan algunas de ellas:

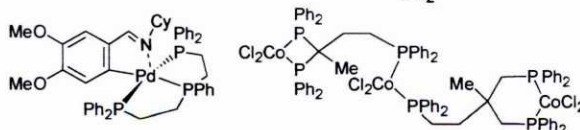
✓ Como ligando monodentado, coordinado al metal a través de un átomo de fósforo y quedando dos de ellos sin coordinar^[118].



✓ Como ligando bidentado con un átomo de fósforo no coordinado^{[41], [119]}.



✓ Como ligando tridentado, con los tres átomos de fósforo coordinados a un único átomo metálico o a varios^[120].



¹¹⁷ A) M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, M. T. Pereira y J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **655** (2002) 127. B) A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **612** (2000) 85.

¹¹⁸ A. L. Balch, R. R. Guimerans y R. R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 290.

¹¹⁹ A) A. L. Balch, R. R. Guimerans y R. R. Lineham, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 290. B) J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colqhoun y M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **354** (1988) 313.

¹²⁰ A) J. M. Vila, M^a T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández y M. López Torres, *Organometallics*, **18** (1999) 5484. B) J. T. Mague y C. L. Lloyd, *Organometallics*, **11** (1992) 26.

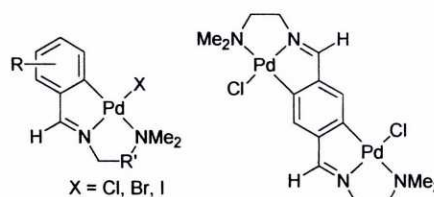
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

El trabajo expuesto en la presente memoria se enmarca dentro de las investigaciones llevadas a cabo por el Grupo de Investigación de Ciclometalación del Departamento de Química Fundamental de la Universidad de La Coruña.

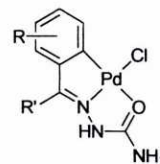
Este grupo lleva varios años dedicado al estudio de la síntesis y caracterización de compuestos ciclometalados derivados de ligandos base de Schiff, imidazoles, semicarbazonas y tiosemicarbazonas con diversos compuestos de paladio(II), platino(II) y manganeso(II), así como al estudio de su reactividad frente a diferentes ligandos tanto aniónicos (acetilacetato, ciclopentadienilo) como neutros (aminas y diaminas, mono-, di- y trifosfinas terciarias).

Una parte importante de estos estudios se ocupa de la síntesis y reactividad de complejos derivados de ligandos ciclometalantes polidentados, capaces de coordinar a un mismo centro metálico a través de más de un átomo donador simultáneamente, dando lugar a especies ciclometaladas policíclicas, de entre los que podemos destacar:

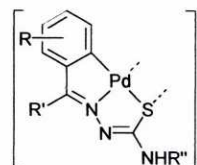
- los derivados de bases de Schiff, mono y dinucleares, de tipo $[C,N,N]^{[1]}$,



- los derivados de semicarbazonas, de tipo $[C,N,O]^{[2]}$,



- o los de tiosemicarbazonas, de tipo $[C,N,S]^{[3]}$,



Estos últimos ligandos, hasta ahora poco estudiados, resultan ser particularmente interesantes, ya que en la reacción de ciclometalación sufren la desprotonación del grupo hidracina dando lugar a compuestos ciclometalados con una particular estructura tetranuclear en la que el azufre actúa como puente entre dos átomos de paladio; mientras que los ligandos semicarbazona, a pesar de la similitud estructural con los anteriores, no sufren tal desprotonación y sus derivados resultan ser especies mononucleares.

¹A) A. Fernández, P. Uría, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, D. Vázquez-García, M^a. T. Pereira y J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **620** (2001) 8. B) J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández y J. M. Ortuqieira, *J. Organomet. Chem.*, **532** (1997) 171 C) J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortuqieira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández y H Adams, *J. Organomet. Chem.*, **566** (1998) 93.

²A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortuqieira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **598** (2000) 1.

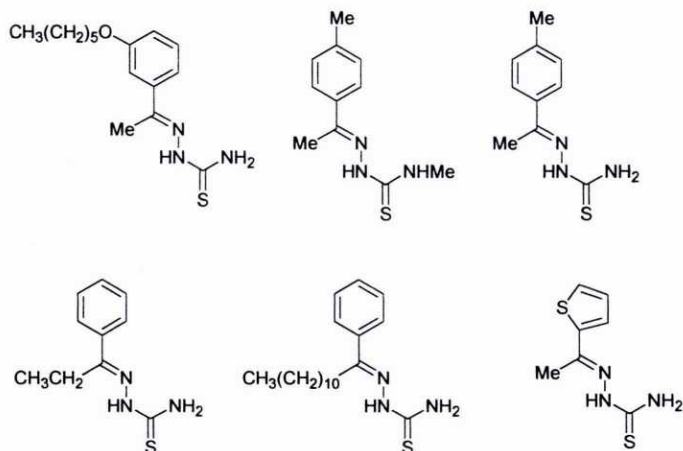
³J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortuqieira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López Torres y H. Adams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999) 4193.

Antecedentes y objetivos.

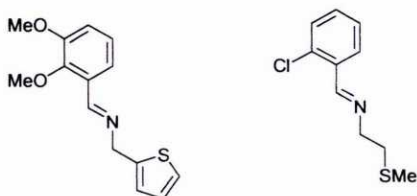
Este diferente comportamiento nos animó a plantearnos el profundizar en el estudio de aquellos factores que podrían contribuir a favorecer la formación de ese tipo de compuestos de estructura polinuclear.

En este sentido, se plantearon para el presente trabajo los siguientes objetivos:

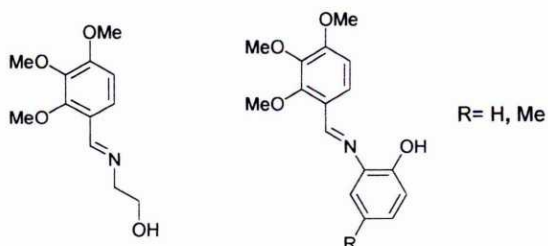
↳ Analizar si el comportamiento de tiosemicarbazonas en las reacciones de cicloplatino era el mismo ya observado en las de ciclopaladación. Para ello se sintetizaron los siguientes ligandos y se estudió su reactividad con tetracloroplatinato potásico.



↳ Extender el estudio de la ciclopaladación a otros ligandos sulfurados, potencialmente de tipo [C,N,S] con capacidad (al menos teórica) para formar puentes azufre entre los átomos de paladio; pero en los que no resultase posible la desprotonación:

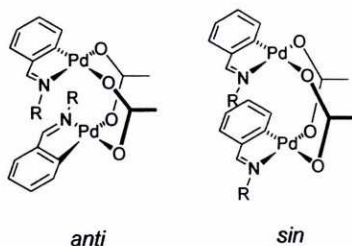


↳ Diseñar ligandos [C,N,O] en los que la presencia de un hidrógeno ácido hiciese prever su fácil desprotonación en la ciclometalación, a fin de comprobar si ésta tenía lugar y si el resultado de la reacción era o no una especie polinuclear:

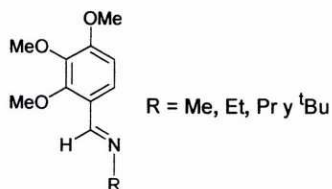


↳ Estudiar la reactividad de los compuestos ciclometalados obtenidos; en particular en lo que se refiere a las reacciones que puedan sufrir tanto el enlace puente intramolecular como el metal-heteroátomo que cierra el ciclo quelato, reactividad que se pondría a prueba empleando diversas fosfinas mono y polidentadas.

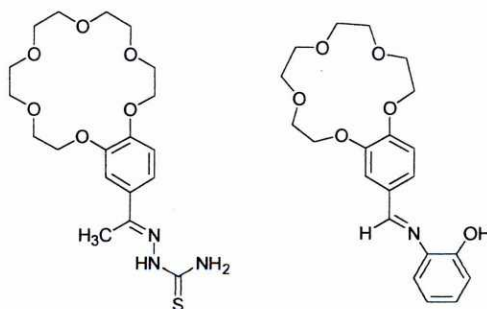
↳ Por otra parte, a lo largo del desarrollo del trabajo se puso de manifiesto que con alguno de los ligandos empleados se obtenían elevadas proporciones del conformero *sin* del compuesto ciclometalado dímero con puentes acetato, cuando lo habitual resulta ser que se obtenga sólo el isómero *anti*, o, en todo caso, la proporción del *sin* sea muy baja en la mezcla.



Por ello, se consideró conveniente ampliar nuestro trabajo estudiando si las proporciones de uno y otro conformero resultaban sensibles a la presencia de sustituyentes más o menos voluminosos en el nitrógeno imínico de bases de Schiff tipo [C,N]. Para comprobar la importancia que los factores estéricos podían desempeñar, se diseñaron ligandos con sustituyentes en el nitrógeno imínico cada vez más voluminosos.



↳ Y, dado el actual interés de nuestro grupo por el estudio de compuestos ciclometalados que sean potencialmente capaces de actuar a su vez como metaloligandos frente a otros centros metálicos, se han incluido también en el presente trabajo algunas especies potencialmente ciclometalantes [C,N,Y] (Y = O, S) funcionalizadas con sustituyentes éter corona.



3. EXPERIMENTAL.

3.1. Disolventes, reactivos y aparatos.....	39
3.2. Preparación de los compuestos.....	42
3.3. Técnicas de caracterización.....	74



3.1. DISOLVENTES, REACTIVOS Y APARATOS.

3.1.1. Disolventes.

Se han empleado los disolventes reseñados a continuación, purificados, en su caso, tal como se indica.

- ✓ Acetona (Scharlau, 99%).
- ✓ Acetonitrilo (Scharlau, 99%).
- ✓ Acido acético (Aldrich, 99%).
- ✓ Cloroformo^a (Scharlau, 99%).
- ✓ Diclorometano^a (Scharlau, 99%).
- ✓ Dietiléter (Scharlau, 99%).
- ✓ Etanol absoluto (Scharlau, 99.8%).
- ✓ Hexano (Scharlau, 99%).
- ✓ Tolueno^b (Scharlau, 99%).

^aSe empleó previa deshidratación por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmósfera de argón.

^bSe empleó previa deshidratación por reflujo sobre hilo de sodio y destilación bajo atmósfera de argón.

3.1.2. Reactivos.

Se utilizaron los reactivos reseñados a continuación, tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores:

Reactivos Inorgánicos:

FOSFINAS

- ✓ Trifenilfosfina (Fluka, 97%).
- ✓ Tris(3-metoxifenil)fosfina (Aldrich, 97%).
- ✓ Bis(difenilfosfina)metano; dppm (Acros, 97%).
- ✓ 1,2-Bis(difenilfosfina)etano; dppe (Acros, 98%).
- ✓ 1,3-Bis(difenilfosfina)propano; dppp (Acros, 97%).
- ✓ 1,4-Bis(difenilfosfina)butano; dppb (Acros, 98%).
- ✓ 1,5-Bis(difenilfosfina)pentano; dpppe (Aldrich, 97%).
- ✓ 1,6-Bis(difenilfosfina)hexano; dpvh (Aldrich, 97%).
- ✓ Bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina; trifos (Alfa, 98%).
- ✓ 1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno; dppf (Aldrich, 97%).

SALES DE METALES DE TRANSICIÓN

- ✓ Acetato de paladio (Fluka, 98%).
- ✓ Cloruro de paladio (Acros, 98%).
- ✓ Tetracloroplatinato potásico (Alfa, 98%).

Experimental

OTROS REACTIVOS INORGÁNICOS

- ✓ Acido polifosfórico (Fluka, 83%).
- ✓ Bicarbonato sódico (Analema, 98%).
- ✓ Cloruro potásico (Scharlau, 99.8%).
- ✓ Cloruro sódico (Scharlau, 99.8%).
- ✓ Perclorato sódico (Alfa, 99%).
- ✓ Trifluorometanosulfonato de plata (Aldrich, 99%).

Reactivos Orgánicos:

ALDEHIDOS

- ✓ 2- clorobenzaldehido (Aldrich, 98.5%).
- ✓ 2,3- dimetoxibenzaldehido (Aldrich, 98%).
- ✓ 4'- formilbenzo-15-corona-5 (Fluka, 97%).
- ✓ 2,3,4- trimetoxibenzaldehido (Acros, 99%).

AMINAS

- ✓ 2- aminofenol (Fluka, 99%).
- ✓ 2-amino-*p*-cresol (Fluka, 98%).
- ✓ 2-aminoetanol (Fluka, 99%).
- ✓ Etilamina (Fluka, 99%).
- ✓ 2- (metilitio)etilamina (Fluka, 98%).
- ✓ Metilamina (Fluka, 99%).
- ✓ Propilamina (Aldrich, 99%).
- ✓ *terc*-butilamina (Aldrich, 98%).
- ✓ 2- tiofenometilamina (Acros, 90-96%).

CETONAS

- ✓ 2- acetiltiofeno (Aldrich, 98%).
- ✓ Dodecanofenona (Aldrich, 98%).
- ✓ Etilfenilcetona (Carlo Erba, 99%).
- ✓ 3- hexiloxiacetofenona (Aldrich, 99%).
- ✓ 4-metilacetofenona (Aldrich, 98%).

TIODERIVADOS

- ✓ 4-Metil-3-tiosemicarbazida (Aldrich, 97%).
- ✓ Tiosemicarbazida (Fluka, 98%).

OTROS REACTIVOS ORGÁNICOS

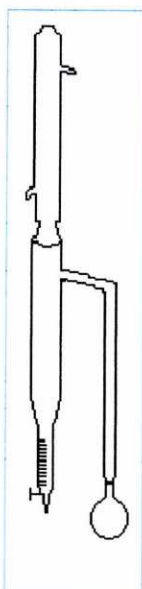
- ✓ Anhídrido acético (Panreac, 98%).
- ✓ Benzo-18-corona-6 (Fluka, 98%).

- En el relleno de las columnas cromatográficas se utilizó gel de sílice 60 (Fluka) de 70-230 mallas ASTM, actividad 2-3 según Brockmann, y óxido de aluminio (Fluka) de 100-270 mallas, actividad 1 según Brockmann.
- Como agente deshidratante se empleó sulfato magnésico anhidro (Fluka, 98%)

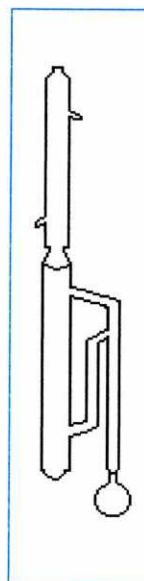
3.1.3. Aparatos.

En la preparación de los ligandos base de Schiff por condensación entre aldehidos y aminas, se ha utilizado una modificación del Dean-Stark para su uso con disolventes más densos que el agua, tal y como se recoge en la siguiente figura.

Dean-Stark



Dean-Stark modificado



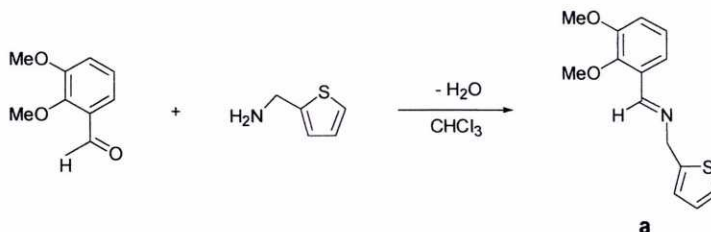
3.2. PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

En los apartados que siguen se recoge la preparación de los diversos compuestos estudiados en este trabajo. Los rendimientos consignados en cada caso no han sido optimizados. Por otra parte, los relativamente bajos rendimientos obtenidos en algunas de las reacciones llevadas a cabo sobre cantidades muy pequeñas de reactivos, son achacables más a pérdidas en la manipulación del compuesto, que al rendimiento real de la reacción de preparación.

3.2.1. Síntesis del ligando 2,3-(MeO)₂C₆H₃C(H)=NCH₂(C₄H₃S) (**a**) y de los complejos derivados del mismo.

SÍNTESIS DEL LIGANDO **a**.

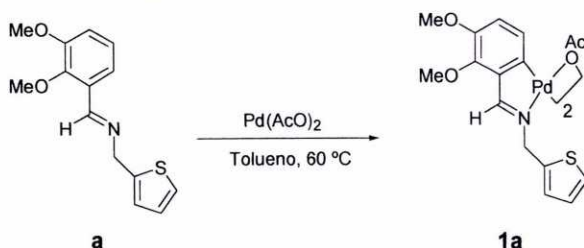
En un balón de 100 mL se añaden 2.00 g (12.050 mmol) de 2,3-dimetoxibenzaldehído a una disolución de 1.36 g (12.000 mmol) de 2-tiofenometilamina en 50 mL de cloroformo. Se refluxe con agitación magnética durante 4 horas en un aparato Dean-Stark modificado, para eliminar el agua que se produce, se deja enfriar y se elimina el disolvente a vacío obteniéndose el producto como un aceite de color amarillo. Rendimiento: 90%.



SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO **a**.

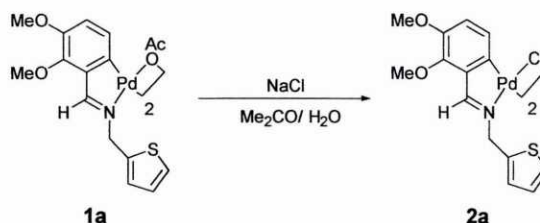
[Pd{2,3-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCH₂(C₄H₃S)}](μ-O₂CMe)₂, (**1a**).

Se añaden 0.120 g (0.540 mmol) de acetato de paladio(II) a una disolución de 0.140 g (0.540 mmol) del ligando **a** en 50 mL de tolueno anhidro. Tras burbujear una corriente de argón, a través de la suspensión, durante 5 minutos, se cierra el tubo y se calienta a 60°C durante 12h. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución y se filtra a través de celita para eliminar el residuo de Pd(0). Se elimina el disolvente a vacío y el sólido resultante, de color marrón, se cromatografía sobre gel de sílice. La mezcla diclorometano/etanol (1.0% de éste último) eluye una banda amarilla que contiene el complejo ciclometalado **1a**. Se recoge ésta, se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido amarillo obtenido se recrystaliza en acetona/n-hexano. Rendimiento: 25%.

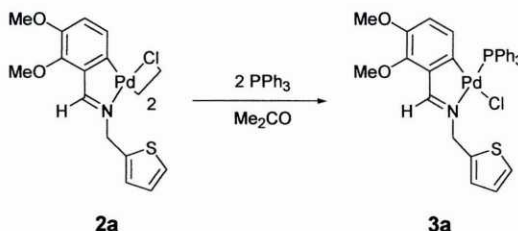


[Pd{2,3-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCH₂(C₄H₃S)}](μ-Cl)]₂, (2a).

Se añade lentamente una disolución acuosa de NaCl (ca. 10⁻² M) a una disolución del compuesto **1a** (68.0 mg, 0.080 mmol) en 15 mL de acetona. Tras agitar dicha mezcla durante 24 horas, se separa por filtración el precipitado amarillo obtenido, se lava con agua y se seca al aire. Rendimiento: 85%.

**[Pd{2,3-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCH₂(C₄H₃S)}](Cl)(PPh₃)], (3a).**

Se añaden 6.0 mg (0.020 mmol) de trifenilfosfina a una disolución de 10.0 mg (0.010 mmol) del compuesto ciclometalado **2a** en acetona (15 mL). La mezcla se agita durante 12 horas y el disolvente se evapora a vacío obteniéndose un sólido amarillo que se recrystaliza en acetona/n-hexano. Rendimiento: 80%.

**[{Pd[2,3-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCH₂(C₄H₃S)](Cl)]₂{μ-Ph₂PRPPH₂}],**

(R=CH₂, **4a**; R=(CH₂)₃, **5a**; R=(CH₂)₄, **6a**).

Se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclometalado **2a** en 15 mL de acetona y se añade la fosfina en relación molar compuesto ciclometalado/fosfina 1:1. Se agita la disolución durante 12 horas y se elimina el disolvente en el rotavapor, recrystalizando finalmente el sólido obtenido en acetona/n-hexano. Rendimientos: **4a**, 82%; **5a**, 58%; **6a**, 68%.

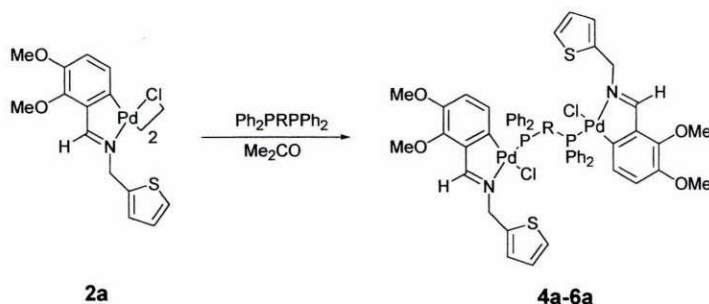


Tabla 1. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis

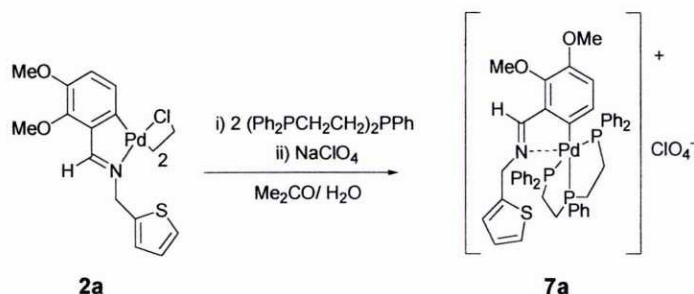
de los compuestos ciclometalados dinucleares con ligandos difosfina puente y cloro.

	compuesto 2a		difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
4a	39.0	0.048	17.0	0.045
5a	87.0	0.011	40.0	0.009
6a	10.0	0.013	5.5	0.011

Experimental

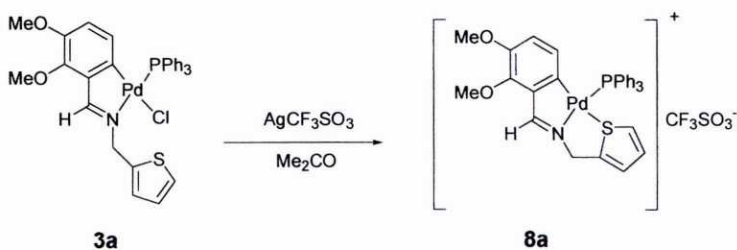
[Pd{2,3-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCH₂(C₄H₃S)}{(PPh₂CH₂CH₂)₂PPh-P,P,P}][ClO₄], (7a).

A una disolución del compuesto ciclometalado **2a** (24.0 mg, 0.030 mmol) en 15 mL de acetona se le añaden 32.0 mg (0.060 mmol) de bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas añadiendo a continuación un exceso de perclorato sódico y agitando de nuevo durante 1 hora. Finalmente, se añade agua lentamente hasta la aparición de un precipitado amarillo que se filtra, se lava con agua y se seca a vacío. Rendimiento: 85%.

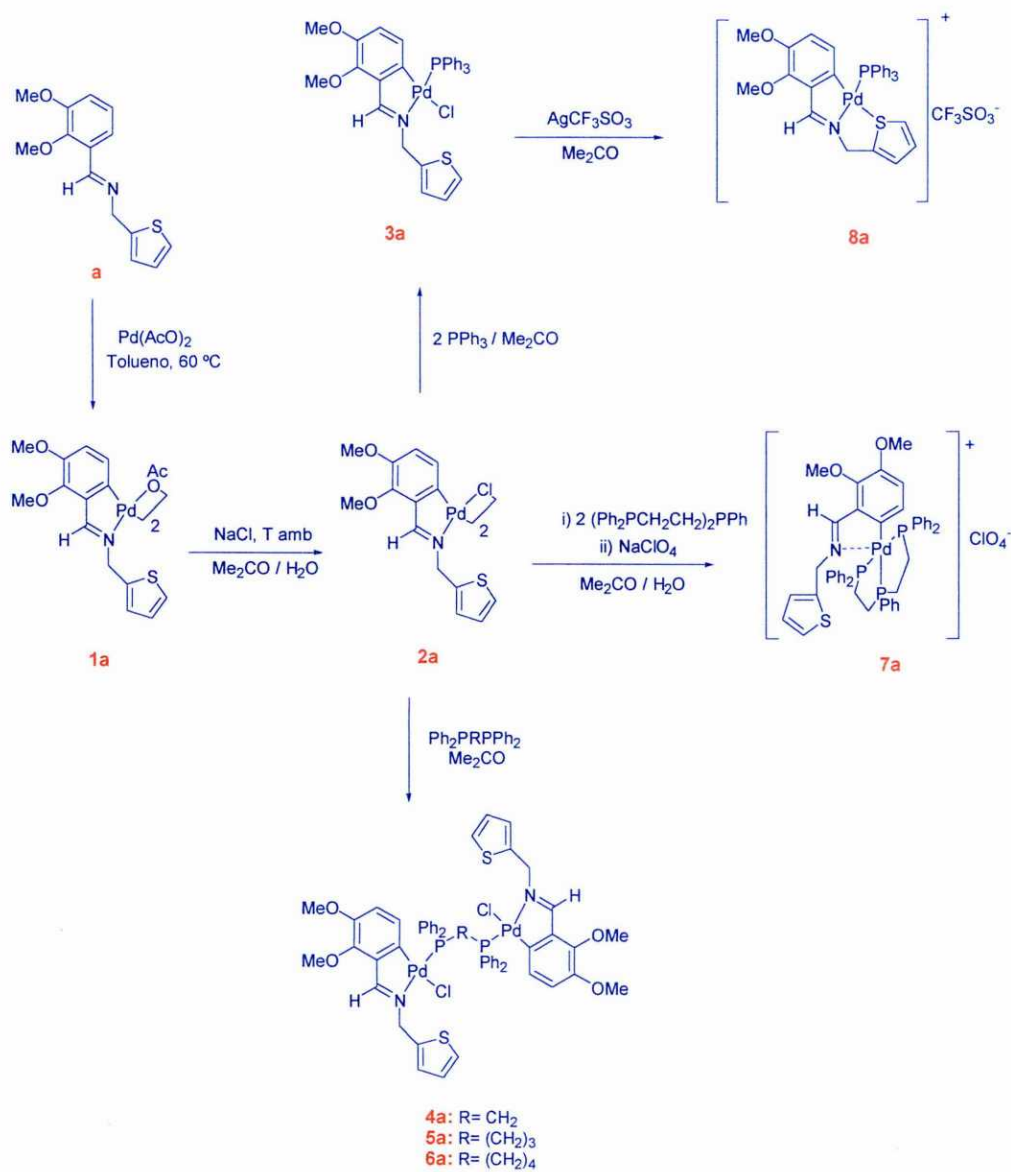


[Pd{2,3-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCH₂(C₄H₃S)}{(PPh₃)}][CF₃SO₃], (8a).

Se añaden 41.0 mg (0.030 mmol) de trifluorometanosulfonato de plata a una disolución del compuesto ciclometalado **3a** (10.0 mg, 0.030 mmol) en 15 ml de acetona. La mezcla se agita durante 2 horas y se filtra a través de celita para eliminar el precipitado de cloruro de plata. Se elimina el disolvente a vacío obteniéndose un sólido amarillo que se recrystaliza en acetona/n-hexano. Rendimiento: 72%.



ESQUEMA I

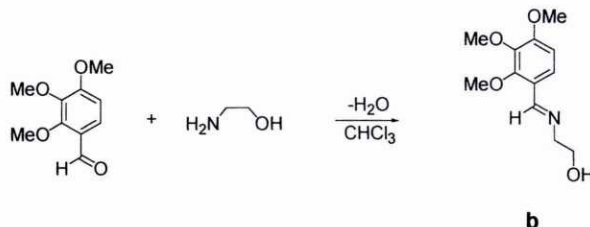


Experimental

3.2.2. Síntesis del ligando 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=NCH₂CH₂OH (b) y de los complejos derivados del mismo.

SÍNTESIS DEL LIGANDO b.

En un balón de 100 mL se mezclan 3.214 g (16.380 mmol) de 2,3,4-trimetoxibenzaldehído y 1.005 g (16.450 mmol) de 2-aminoetanol en 50 mL de cloroformo. Se refluxe con agitación magnética durante 4 horas en un aparato Dean-Stark modificado. Se deja enfriar dicha disolución y se elimina el disolvente a vacío obteniéndose el producto como un aceite de color amarillo. Rendimiento: 90%.



SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO b.

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}(μ-O₂CMe)₂], (1b).

Método I). En un balón de 50 mL se disuelven 0.219 g (0.920 mmol) del ligando **b** y 0.593 g (2.640 mmol) de acetato de paladio en 25 mL de metanol y se calienta a reflujo durante 6 horas. Parte del Pd(II) se reduce a Pd(0). Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución y se filtra a través de celita. Se elimina el disolvente a vacío y el residuo final, de color marrón, se redisuelve en diclorometano provocando la precipitación por adición de n-hexano. El sólido amarillo obtenido se separa por filtración y se seca a vacío. Rendimiento: 40%.

Método II y III). En un tubo Schlenk de 100 mL se mezclan las cantidades correspondientes del ligando **b** y de acetato de paladio en 40 mL de tolueno anhidro en el caso del método II, y en cloroformo anhidro en el caso del método III. Se burbujea una corriente de argón a través de la disolución durante 5 minutos, luego se cierra el tubo y se calienta hasta 60 °C durante 8 horas bajo agitación magnética. Parte del Pd(II) se reduce a Pd(0). Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución se filtra a través de celita y se elimina a vacío el disolvente obteniéndose un residuo de color naranja. Dicho residuo se redisuelve en diclorometano y se cromatografía sobre gel de sílice. La mezcla diclorometano/etanol (2% del segundo) eluye una banda amarilla que contiene al complejo ciclometalado. Tras eliminar el disolvente a vacío se obtiene un sólido amarillo que se separa por filtración y se seca a vacío. Rendimiento: 42% en ambos casos.

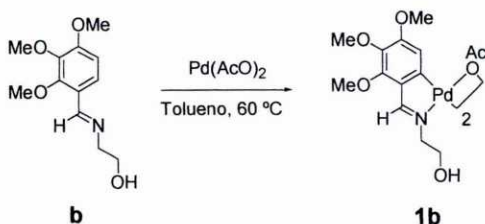
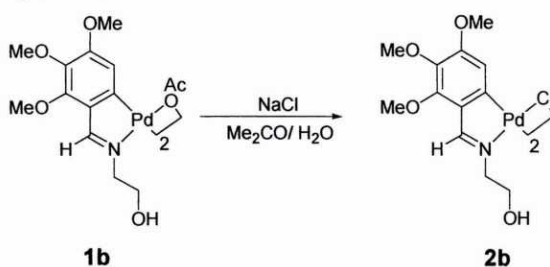


Tabla 2. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis del compuesto ciclotmetalado **1b**.

	ligando b		Pd(OAc) ₂	
	g	mmol	g	mmol
Método I	0.219	0.910	0.206	0.910
Método II	0.200	0.880	0.190	0.880

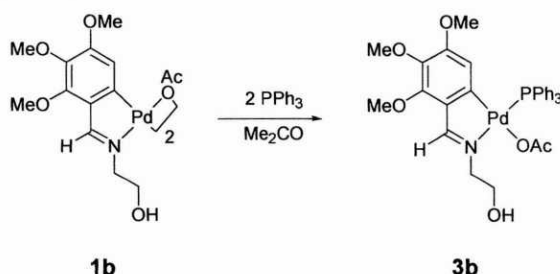
[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}(μ-Cl)₂], (2b).

A una disolución del complejo **1b** (0.310 g, 0.384 mmol) en 25 mL de acetona se le añade gota a gota una disolución saturada de NaCl en agua (aproximadamente 25 mL). La suspensión resultante se agita durante 24 horas y el sólido amarillo obtenido se separa por filtración, se lava con agua y se seca a vacío. Rendimiento: 84%.



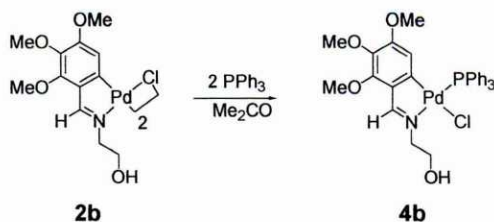
[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}(O₂CMe)(PPh₃)], (3b).

Se disuelven 23.0 mg (0.028 mmol) del complejo ciclotmetalado **1b** en 25 mL de acetona y se añade trifenilfosfina en relación molar compuesto ciclotmetalado/fosfina 1:2 (14.0 mg, 0.054 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 14 horas y se elimina el disolvente en el rotavapor obteniéndose un sólido blanco que se recristaliza en diclorometano/n-hexano. Rendimiento: 83%.



[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}(Cl)(PPh₃)], (4b).

Se añaden 74.0 mg, (0.280 mmol) de trifenilfosfina a una disolución del compuesto ciclotmetalado **2b** (0.108 g, 0.140 mmol) en acetona (15 mL). La mezcla se agita durante 12 horas y se evapora el disolvente a vacío obteniéndose un sólido blanco que se recristaliza en diclorometano/n-hexano. Rendimiento: 66%.



Experimental



(R=CH₂, **5b**; R=(CH₂)₃, **6b**; R=(CH₂)₄, **7b**).

Se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclotmetalado **1b** en 25 mL de acetona y se añade en cada caso la correspondiente fosfina en relación molar compuesto ciclotmetalado/fosfina 1:1. Tras agitar la mezcla de reacción durante 12 horas, se elimina el disolvente en el rotavapor y el residuo resultante se recristaliza en diclorometano/n-hexano, obteniéndose los compuestos **5b** y **6b** como sólidos blancos y **7b** como sólido amarillo. Rendimientos: **5b**, 48%; **6b**, 49%; **7b**, 76%.

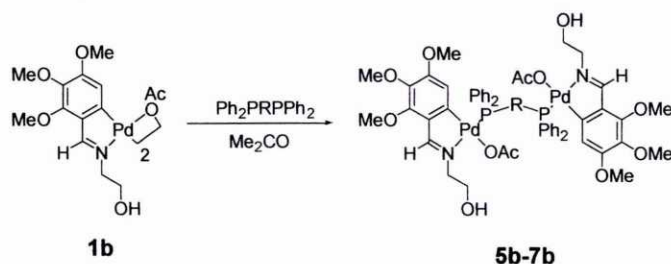
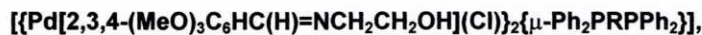


Tabla 3. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclotmetalados dinucleares con ligandos difosfina puente y acetato.

	compuesto 1b		difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
5b	8.9	0.011	4.2	0.010
6b	6.1	0.007	3.1	0.007
7b	6.6	0.008	3.5	0.008



(R=(CH₂)₃, **9b**; R=(CH₂)₄, **10b**; R=(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄), **11b**).

Se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclotmetalado **2b** en 25 mL de acetona y se le añade la correspondiente fosfina en relación molar compuesto ciclotmetalado/fosfina 1:1. Se agita la disolución durante 12 horas y se elimina el disolvente en el rotavapor, recristalizando finalmente el sólido de color amarillo obtenido en diclorometano/n-hexano. Rendimientos: **8b**, 65%; **9b**, 76%; **10b**, 79%; **11b**, 71%.

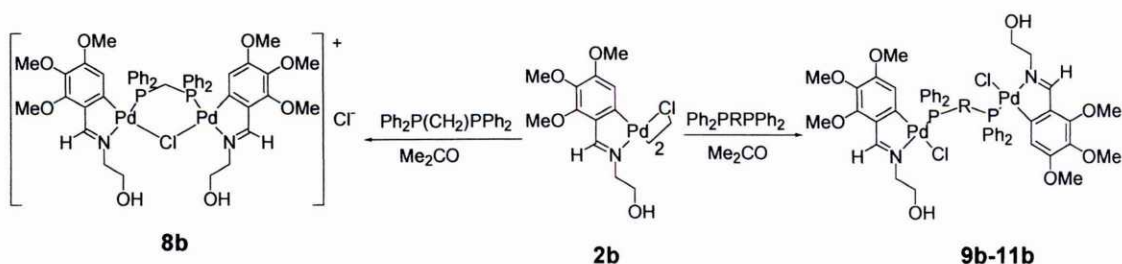


Tabla 4. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con ligandos difosfina puente y cloro.

	compuesto 2b		difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
8b	2.6	0.003	1.2	0.003
9b	5.3	0.007	2.9	0.007
10b	3.5	0.005	1.9	0.005
11b	6.1	0.008	4.4	0.008

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}{PPh₂(CH₂)₂PPh₂-P,P}][ClO₄], (12b**) y**

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}{(PPh₂CH₂CH₂)₂PPh-P,P}][ClO₄], (13b**).**

Se añade la cantidad apropiada de la correspondiente fosfina a una disolución del compuesto ciclometalado **2b** en 25 mL de acetona. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas añadiendo a continuación, un exceso de perclorato sódico y agitando de nuevo durante 1 hora. Se añade agua lentamente hasta la aparición de un precipitado de color amarillo que se filtra y seca a vacío. Rendimientos: **12b**, 80%; **13b**, 59%.

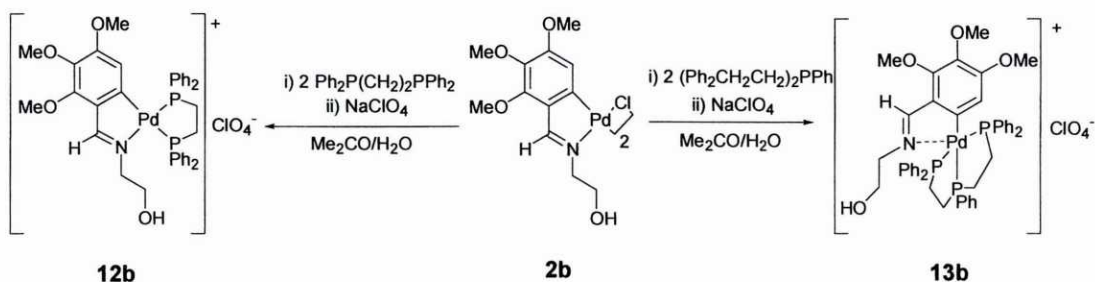
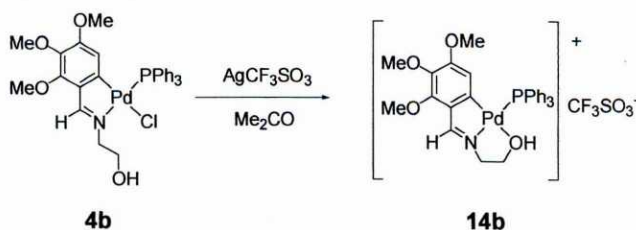


Tabla 5. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados mononucleares e iónicos con ligandos polifosfina quelato.

	compuesto 2b		fosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
12b	2.7	0.003	2.8	0.006
13b	5.2	0.007	7.3	0.014

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NCH₂CH₂OH}(PPh₃)][CF₃SO₃], (14b**)**

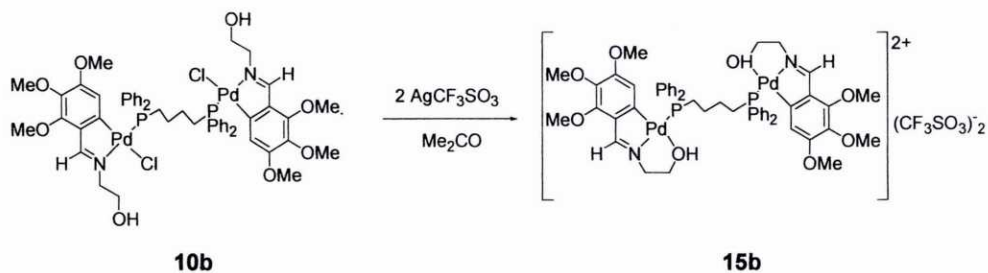
Una disolución del compuesto con ligando tifenilfosfina **4b** (9.3 mg, 0.144 mmol) en 25 mL de acetona se trata con 3.7 mg (0.144 mmol) de trifluorometanosulfonato de plata. La mezcla resultante se agita durante 2 horas, al cabo de las cuales, se filtra a través de celita para eliminar el precipitado de AgCl. Se elimina el disolvente en el rotavapor y el sólido amarillo obtenido se recristaliza en diclorometano/n-hexano. Rendimiento: 44%.



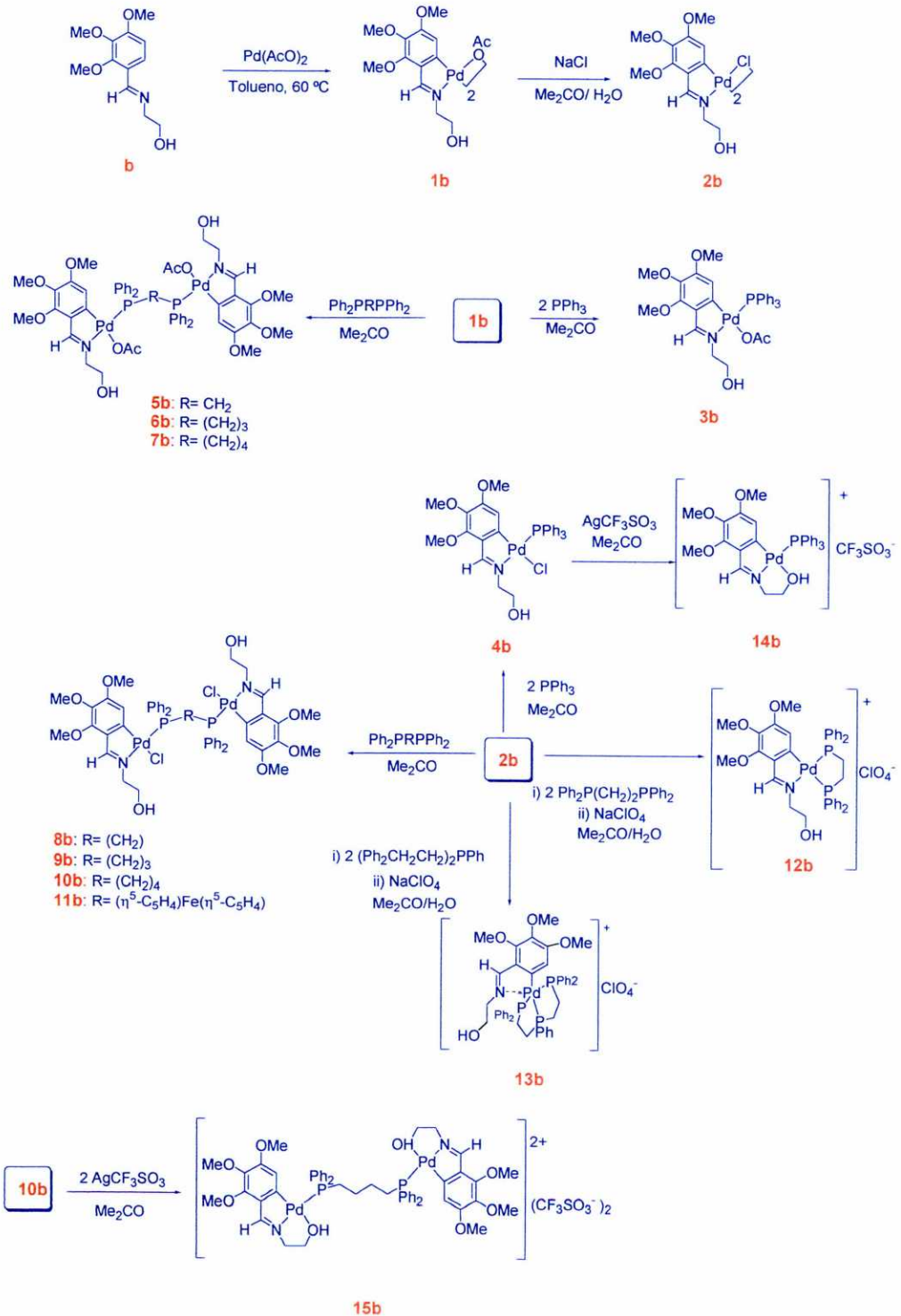
Experimental

$[\{\text{Pd}[2,3,4\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{HC(H)=NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\}_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P(CH}_2\text{)}_4\text{PPh}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3\text{]}_2$, (15b**).**

Una disolución de 18.5 mg (0.015 mmol) del compuesto con ligando difosfina **10b** en 25 mL de acetona se trata con 8.0 mg (0.031 mmol) de trifluorometanosulfonato de plata. La mezcla resultante se agita durante 2 horas, al cabo de las cuales, se filtra a través de celita para eliminar el precipitado de AgCl. Se elimina el disolvente en el rotavapor y el sólido amarillo obtenido se recrystaliza en diclorometano/n-hexano. Rendimiento: 63%.



ESQUEMA II



Experimental

3.2.3. Síntesis de los ligandos 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=NR (R=CH₃, **c; R=CH₂CH₃, **d**; R=CH₂CH₂CH₃, **e**; R=C(CH₃), **f**) y de los complejos derivados de los mismos.**

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS **c y **d**.**

En un tubo Schlenk se disuelve la cantidad apropiada de 2, 3, 4-trimetoxibenzaldehído en 40 mL de cloroformo anhidro, se enfría a -20°C y se añade un exceso (20% sobre la cantidad estequiométrica) de metilamina o etilamina, previamente enfriada a -20°C. Tras calentar en un baño de parafina a 80°C durante 24 horas, se deja enfriar a temperatura ambiente, se eliminan el disolvente y el exceso de amina a vacío, obteniéndose los productos como aceites amarillos. Rendimientos: **c**, 95%; **d**, 96%.

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS **e y **f**.**

En un balón de 100 cm³ se mezclan las cantidades adecuadas de 2, 3, 4-trimetoxibenzaldehído y de propilamina o *terc*-butilamina amina en 50 mL de cloroformo. Se refluxe la disolución bajo agitación magnética durante 4 horas en un aparato Dean-Stark modificado para eliminar el agua que se produce. Se deja enfriar la disolución y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose en ambos casos los productos como aceites amarillos. Rendimientos: **e**, 90%; **f**, 95%.

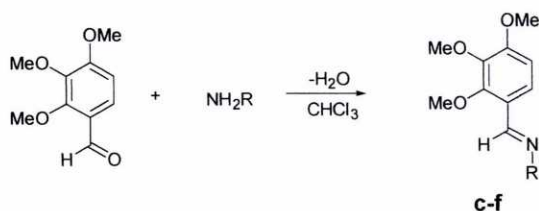


Tabla 6. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos **c-f**.

	aldehído		amina	
	g	mmol	g	mmol
c	0.500	2.548	0.079	2.548
d	0.500	2.548	0.115	2.548
e	0.500	2.548	0.150	2.548
f	0.500	2.548	0.186	2.548

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS **c-f.**

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=NR}(μ-O₂CMe)₂]₂, (1c-1f).

En un tubo Schlenk añadimos la cantidad adecuada de ligando **c-f**, acetato de paladio en proporción estequiométrica y 20 mL de tolueno anhidro. Se burbujea una corriente de argón a través de la disolución durante cinco minutos, se cierra el tubo y se calienta a 60 °C durante 24 horas con agitación magnética. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución y se filtra a través de celita para eliminar el residuo de Pd(0) formado. Se elimina el disolvente a vacío y el residuo final de color marrón se cromatografía en una columna empaquetada con gel de sílice.

La elución con diclorometano/etanol (0.8% de éste último) da una banda amarilla, que se recoge y se lleva a sequedad. Se disuelve el residuo en diclorometano y se provoca la precipitación del complejo por adición de n-hexano.

El sólido amarillo obtenido se separa por filtración y se seca a vacío. Rendimientos: **1c**, 45%; **1d**, 52%; **1e**, 56%; **1f**, 48%.

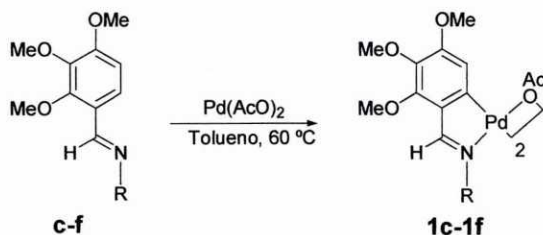
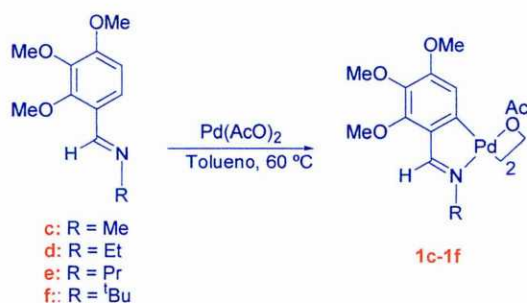


Tabla 7. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados **1c-1f**.

	ligando		Pd(OAc) ₂	
	g	mmol	g	mmol
1c	0.200	0.956	0.215	0.957
1d	0.200	0.896	0.201	0.895
1e	0.200	0.843	0.189	0.842
1f	0.200	0.796	0.179	0.797

ESQUEMA III

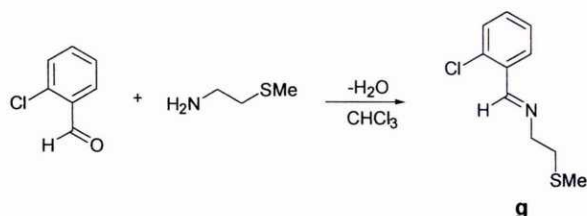


Experimental

3.2.4. Síntesis del ligando 2-ClC₆H₄C(H)=NCH₂CH₂SMe (g**) y de los complejos derivados del mismo.**

SÍNTESIS DEL LIGANDO **g.**

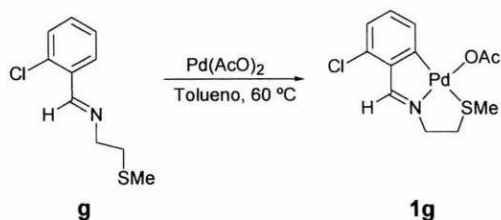
En un balón de 100 cm³ se disuelven 1.104 g (7.852 mmol) de 2-clorobenzaldehído y 0.716 g (7.850 mmol) de 2-metiltoetilamina en 40 mL de cloroformo. La disolución se refluje con agitación magnética durante 8 horas en un aparato Dean-Stark modificado. Una vez terminado el reflujo, se deja enfriar la disolución y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un aceite de color amarillo. Rendimiento: 95%.



SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO **g.**

[Pd{2-ClC₆H₃C(H)=NCH₂CH₂SMe}(O₂CMe)], (1g**).**

En un tubo Schlenk de 50 cm³ se mezclan 0.305 g (1.420 mmol) del ligando **g** y 0.316 g (1.410 mmol) de acetato de paladio con 20 mL de tolueno anhidro. Se burbujea una corriente de argón a través de la suspensión durante 5 minutos, se cierra el tubo y se calienta a 60 °C durante 8 horas con agitación magnética. Parte del Pd(II) se reduce a Pd(0). Finalizada la reacción se deja enfriar la disolución y se filtra a través de celita para eliminar el Pd(0). Se elimina el disolvente a vacío y el residuo de color naranja se cromatografía sobre gel de sílice. El diclorometano eluye una banda que contiene el exceso de base que no reaccionó. Con una mezcla de diclorometano/etanol (7% de éste último) eluye una banda naranja que contiene el complejo ciclometalado **1g**. Se recoge esta fracción, se elimina el disolvente a presión reducida y se redissuelve el residuo en diclorometano provocando la precipitación del complejo por adición de n-hexano, obteniéndose un sólido de color rojo. Rendimiento: 21%.

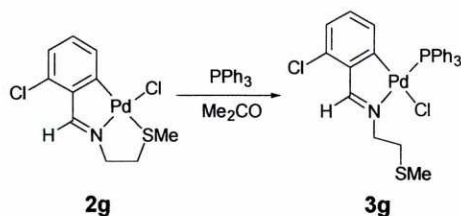


[Pd{2-ClC₆H₃C(H)=NCH₂CH₂SMe}(Cl)], (2g).

A una disolución del complejo ciclotalado **1g** (0.218 g, 0.290 mmol) en 25 mL de acetona se le añaden lentamente unos 25 mL de disolución acuosa saturada de cloruro sódico, con lo que se observa la aparición inmediata de un precipitado de color amarillo. Tras agitar durante 24 horas se filtra el sólido, se lava con agua y se seca a vacío. Rendimiento: 51%.

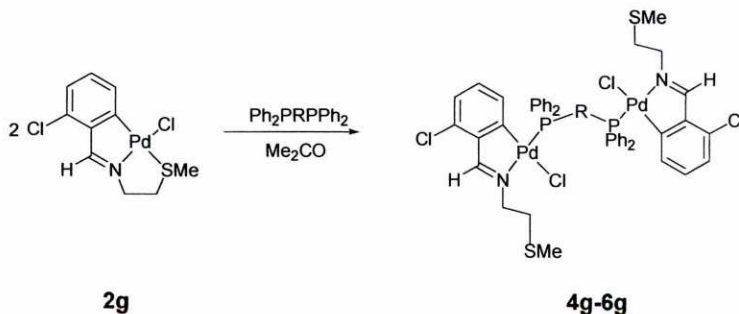
**[Pd{2-ClC₆H₃C(H)=NCH₂CH₂SMe}(Cl)(PPh₃)], (3g).**

Se disuelven 11.0 mg (0.031 mmol) del complejo ciclotalado **2b** en 25 mL de acetona y se añade trifenilfosfina en relación molar compuesto ciclotalado/fosfina 1:1 (77.0 mg, 0.030 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y se recrystaliza el sólido blanco obtenido en una mezcla de diclorometano/n-hexano. Rendimiento: 46%.

**[{Pd[2-ClC₆H₃C(H)=NCH₂CH₂SMe}(Cl)]₂{μ-Ph₂PRPPh₂}],**

(R=CH₂, **4g**; R=(CH₂)₄, **5g**; R=(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄), **6g**).

Se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclotalado **2g** en 25 mL de acetona. Se añade la fosfina en relación molar compuesto ciclotalado/fosfina 2:1. La mezcla de reacción se deja agitar durante 24 horas. Se elimina el disolvente en el rotavapor y el residuo resultante se recrystaliza en acetona/n-hexano obteniéndose los productos como sólidos amarillos (**4g**, **5g**) o marrón (**6g**). Rendimientos: **4g**, 65%; **5g**, 76%; **6g**, 97%.



Rendimientos: **9g**, 89%; **10g**, 50%.

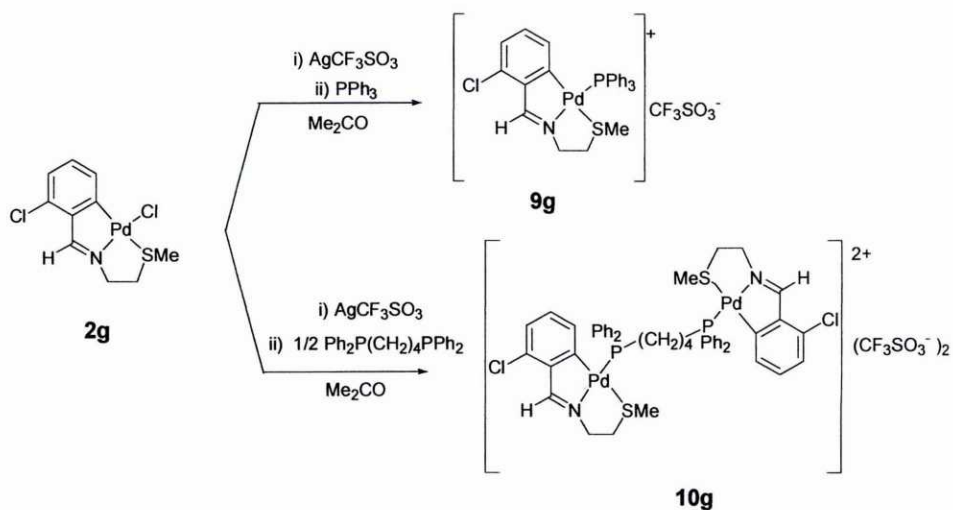
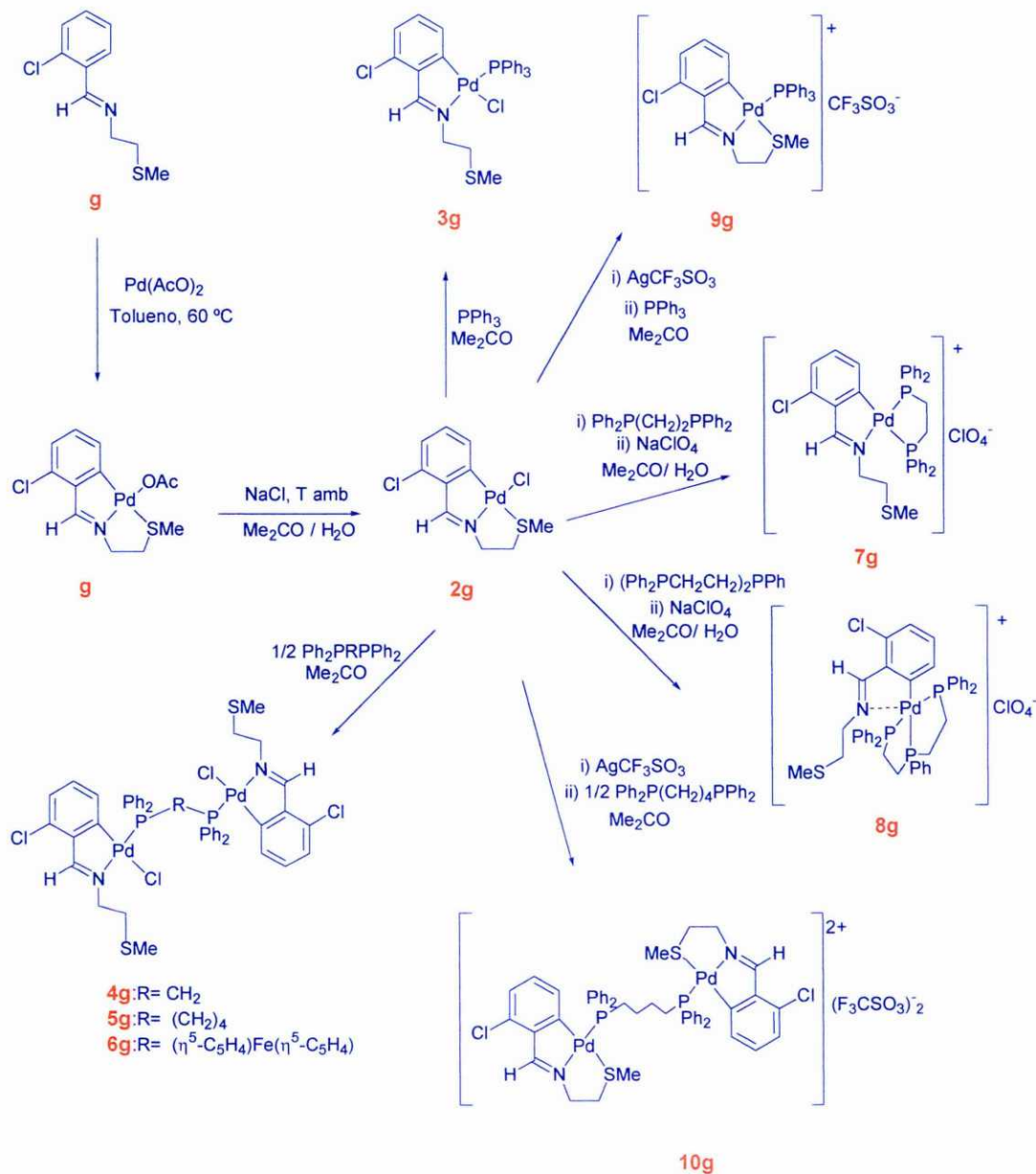


Tabla 10. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclotalados mono- y dinuclear e iónicos con un ligando monofosfina y difosfina puente, respectivamente.

	compuesto 2g		AgCF_3SO_3		fosfina	
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
9g	10.4	0.029	7.4	0.029	7.0	0.027
10g	18.3	0.051	13.0	0.050	11.4	0.025



3.2.5. Síntesis de los ligandos 3-R-4-R'C₆H₃C(R'')=NN(H)C(=S)NHR'''
 (R=R'''=H, R''=Me, R'=CH₃(CH₂)₅O, h; R=R''=R'''=Me, R'=H, i;
 R=R''=Me, R'=R'''=H, j; R=R'=R'''=H, R''=Et, k; R=R'=R'''=H R''=CH₃(CH₂)₁₀, l) y
 de los complejos derivados de los mismos.

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS h-l.

En un balón de 100 cm³ se mezclan las cantidades correspondientes de tiosemicarbazida y cetona en 50 mL de etanol, adicionando 3 gotas de ácido acético glacial como catalizador. La disolución resultante se refluje con agitación magnética durante 5 horas. Una vez terminado el reflujo se deja enfriar la disolución, se concentra en el rotavapor hasta la mitad del volumen inicial y se introduce en el congelador a -18°C durante 1 h. El precipitado que aparece se separa por filtración y se seca a vacío, obteniéndose un sólido blanco en el caso de los compuestos h-k y marrón pálido en el del ligando l. Rendimientos: h, 75%; i, 65%; j, 60%; k, 64%; l, 63%.

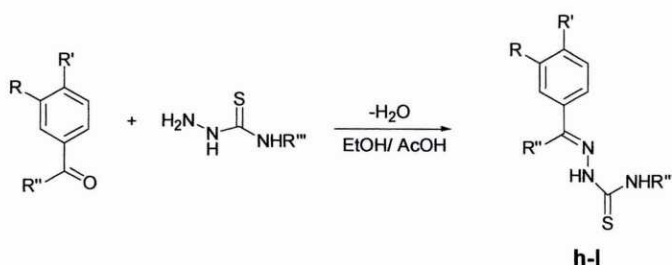


Tabla 11.- Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos h-l.

	cetona		tiosemicarbazida	
	g	mmol	g	mmol
h	2.417	10.971	1.000	10.972
i	1.276	9.509	1.000	9.804
j	1.472	10.970	1.000	10.972
k	1.472	10.970	1.000	10.972
l	2.857	10.971	1.000	10.972

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS h-l.

[Pt{3-R-4-R'C₆H₂C(R'')=NNC(=S)NHR'''}₄], (1h-1l).

En un tubo Schlenk de 50 cm³ se prepara una disolución de K₂[PtCl₄] en 3 mL de agua. A dicha disolución se le añaden 27 mL de etanol hasta obtener una suspensión del complejo de platino y se adiciona el ligando tiosemicarbazona en un 15% de exceso sobre la cantidad estequiométrica. A continuación, se desoxigena el disolvente con una corriente de argón y se cierra el tubo. La mezcla resultante se calienta en un baño de parafina a una temperatura entre 60 y 65 °C con agitación durante 24 horas. El sólido naranja que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración a succión y se seca a vacío.

Experimental

Rendimientos: **1h**, 71%; **1i**, 30%; **1j**, 50%; **1k**, 57%; **1l**, 60%.

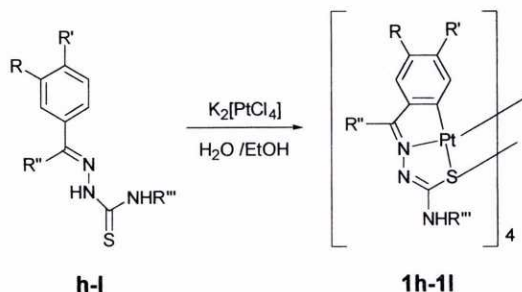


Tabla 12.- Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados **1h-1l**.

	tiosemicarbazona		K ₂ [PtCl ₄]	
	g	mmol	g	mmol
1h	0.162	0.552	0.2	0.482
1i	0.123	0.555	0.2	0.482
1j	0.101	0.497	0.2	0.482
1k	0.101	0.497	0.2	0.482
1l	0.185	0.555	0.2	0.482

[Pt{3-R-4-R'C₆H₂C(R'')=NNC(=S)NHR'''}(PPh₃)], (2h-2l) y

[Pt{3-CH₃(CH₂)₅OC₆H₃C(CH₃)=NNC(=S)NH₂}(p-MeOC₆H₄)₃P)], (3h).

En un matraz Erlenmeyer de 50 cm³ se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado correspondiente (**1h-1l**) en 15 mL de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria del ligando monofosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ fosfina 1:4) observándose que la suspensión se aclara inmediatamente. En el caso de los compuestos **2i**, **2j** y **2k** la disolución se agita durante 12 horas, período durante el cual aparece un precipitado, que se agita durante 4 h más, se separa el sólido por filtración y se seca a vacío, obteniéndose un precipitado de color naranja. Para los compuestos **2h**, **3h** y **2l**, se agita la disolución durante 12 horas, se elimina el disolvente en el rotavapor y el sólido de color naranja obtenido se recrystaliza en acetona/n-hexano. Rendimientos: **2h**, 45%; **3h**, 60%; **2i**, 35%; **2j**, 45%; **2k**, 57%; **2l**, 23%.

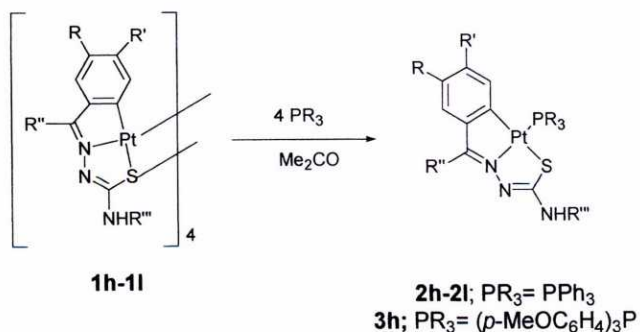
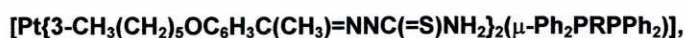


Tabla 13.- Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados mononucleares con ligandos monofosfina.

	compuesto ciclometalado		monofosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
2h	50.0	0.026	27.0	0.103
3h	50.0	0.026	31.0	0.101
2i	50.0	0.030	32.0	0.122
2j	50.0	0.031	33.0	0.126
2k	50.0	0.031	33.0	0.126
2l	50.0	0.024	25.0	0.095



(R=CH₂, **4h**; R=(CH₂)₂, **5h**; R=(CH₂)₃, **6h**; R=(CH₂)₄, **7h**; R=(CH₂)₅, **8h**; R=(CH₂)₆, **9h**; R=(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄), **10h**).

En un Erlenmeyer de 50 cm³ se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado **1h** en 15 mL de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad correspondiente del ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/fosfina 1:2) con lo que la suspensión se aclara inmediatamente.

En el caso de los compuestos **4h**, **5h**, **6h**, **7h**, **9h** y **10h** tras un período de tiempo variable (entre 1 minuto y 2 horas), aparece un precipitado, tras lo cual se continúa la agitación de la mezcla de reacción durante otras 4 horas. Al cabo de dicho tiempo, se separa por filtración el sólido de color naranja y se seca a vacío. En el caso del compuesto **8h** no se produce precipitación, por lo que tras agitar la disolución durante 5 horas, se elimina el disolvente en el rotavapor y el sólido naranja obtenido se recrystaliza en acetona/n-hexano. Rendimientos: **4h**, 65%; **5h**, 70%; **6h**, 62%; **7h**, 42%; **8h**, 30%; **9h**, 46%; **10h**, 69%.

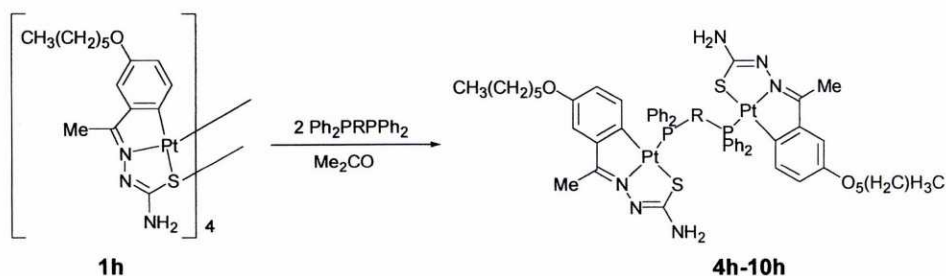


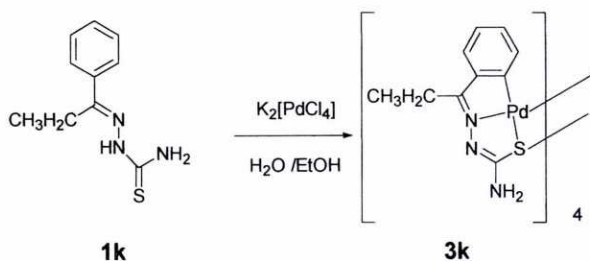
Tabla 14.- Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con ligandos difosfina.

	compuesto 1h		difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
4h	50.0	0.026	20.0	0.052
5h	50.0	0.026	20.0	0.050
6h	50.0	0.026	21.0	0.051
7h	50.0	0.026	22.0	0.051
8h	50.0	0.026	23.0	0.052
9h	50.0	0.026	23.0	0.051
10h	50.0	0.026	28.0	0.050

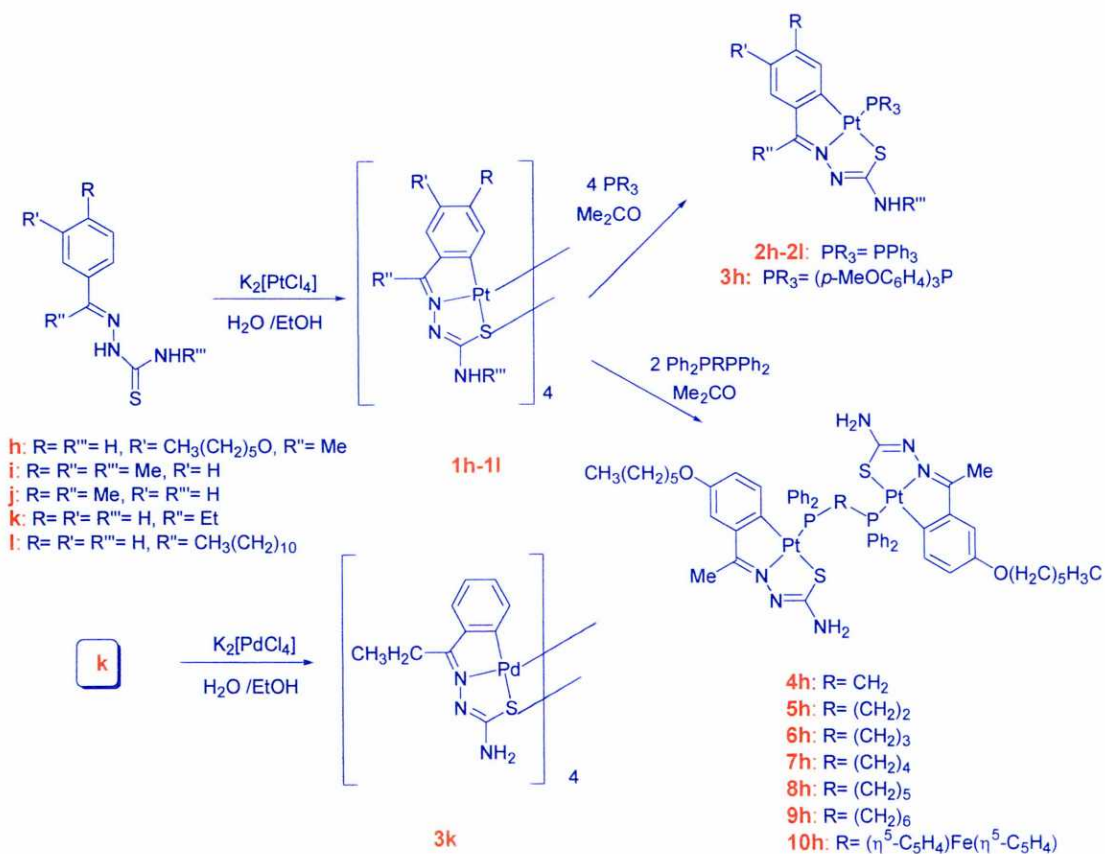
Experimental

$[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)=\text{NNC}(=\text{S})\text{NH}_2\}]_4$ (**3k**).

En un balón de 100 cm³ se prepara una disolución de 0.200 g (0.610 mmol) de $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ en 6 mL de agua. A dicha disolución se le añaden 40 mL de etanol absoluto hasta obtener una suspensión del complejo de paladio. Sobre dicha suspensión se añaden (0.140 g, 0.670 mmol) del ligando **k** y se agita la mezcla durante 24 horas. El sólido amarillo que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración, se lava con etanol absoluto y se seca a vacío. Rendimiento: 55%.



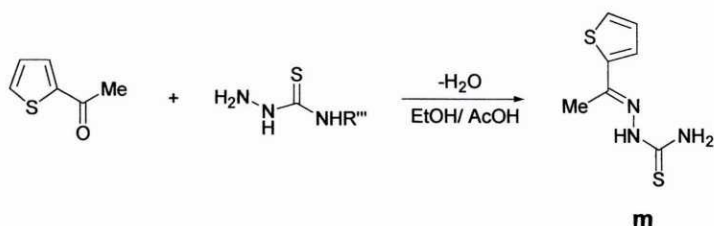
ESQUEMA V



3.2.6. Síntesis del ligando $\text{SC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NN}(\text{H})\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$ (**m**) y de los complejos derivados del mismo.

SÍNTESIS DE LIGANDO **m**.

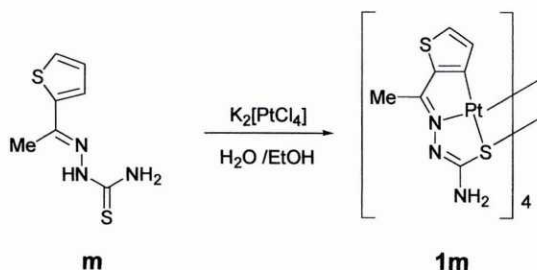
En un balón de 100 cm³ se mezcla la cantidad correspondientes de tiosemicarbazida (1.000 g, 10.97mmol) y 2-acetiltiofeno (1.380 g, 10.97 mmol) en 50 mL de etanol adicionando 3 gotas de ácido acético glacial como catalizador. La disolución resultante se refluxe con agitación mecánica durante 5 horas. Una vez terminado el reflujo, se deja enfriar la disolución y se concentra en el rotavapor hasta la mitad del volumen inicial y se introduce en el congelador a -18°C durante 1 hora. El precipitado que aparece se separa por filtración y se seca a vacío, obteniéndose un sólido amarillo pálido . Rendimiento: 43%.



SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO **I**.

$[\text{Pt}\{\text{SC}_4\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NNC}(=\text{S})\text{NH}_2\}]_4$, (**1m**).

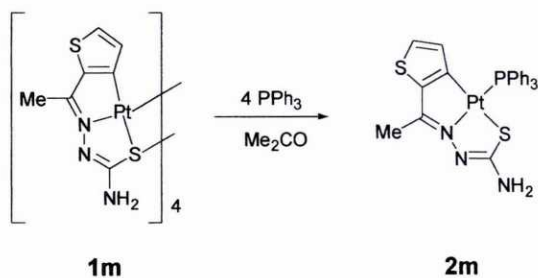
En un tubo Schlenk de 50 cm³ se prepara una disolución de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (200 mg, 0.48 mmol) en 3 mL de agua. A dicha disolución se le añaden 27 mL de etanol hasta obtener una suspensión del complejo de platino y se adiciona el ligando **m** (110 mg, 0.55 mmol) en un 15% de exceso sobre la cantidad estequiométrica. A continuación se desoxigena el disolvente con una corriente de argón y se cierra el tubo. La mezcla resultante se calienta en un baño de parafina a una temperatura entre 60 y 65 °C con agitación durante 24 horas. El sólido naranja que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración a succión y se seca a vacío. Rendimiento: 85%.



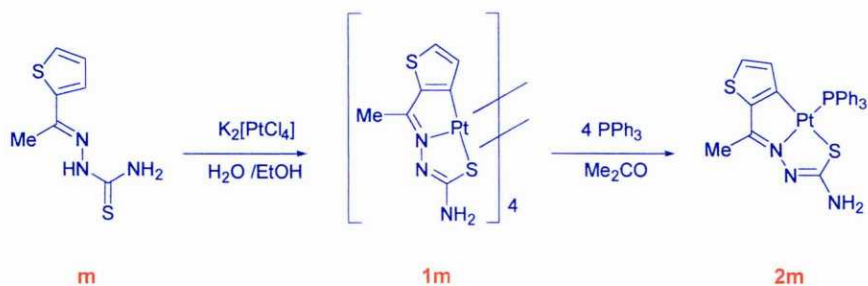
Experimental

$[\text{Pt}\{\text{SC}_4\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NNC}(\text{S})\text{NH}_2\}(\text{PPh}_3)]_4$, (**2m**).

En un matraz Erlenmeyer de 50 cm³ se prepara una suspensión de 50 mg (0.03 mmol) del compuesto ciclotetramérico **1m** en 15 mL de acetona. Sobre dicha suspensión se añaden 33 mg (0.13 mmol) de trifenilfosfina (relación molar compuesto ciclotetramérico/fosfina 1:4) observándose que la suspensión se aclara inmediatamente. La disolución se agita durante 12 horas, período durante el cual aparece un precipitado, se agita durante 4 horas más, se separa el sólido por filtración y se seca a vacío, obteniéndose el complejo deseado como un precipitado de color violeta. Rendimiento: 84%.



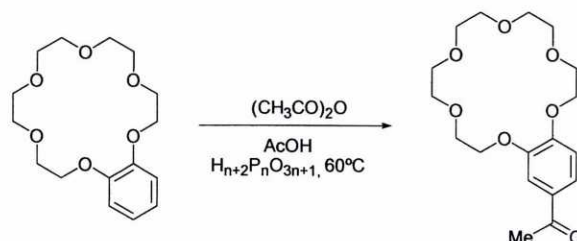
ESQUEMA VI



3.2.7. Síntesis de ligando 3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₃C(CH₃)=NN(H)C(=S)NH₂ (n) y de los complejos derivados del mismo.

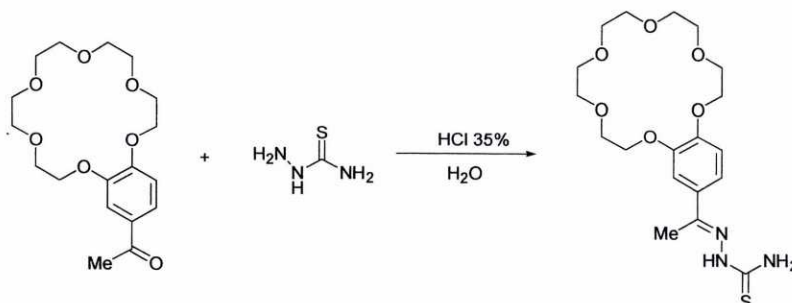
SÍNTESIS DE LA CETONA 3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₃C(CH₃)=O.

En un balón de 100 cm³ se mezclan 3.122 g (10.0 mmol) del éter corona benzo-18-corona-6, 5 mL de anhídrido acético y 15 mL de ácido polifosfórico en 50 mL de ácido acético. La disolución resultante se calienta a 60°C durante 24 horas con agitación magnética. Tras enfriar a temperatura ambiente, se extrae la mezcla de reacción con 3 porciones de 100 mL de cloroformo. Estos extractos se juntan, se deja reposar sobre carbonato sódico hasta que deja de desprenderse CO₂, se lava con agua (3 porciones de 100 mL) y la fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio durante 24 horas. Se filtra y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un aceite que evoluciona dando lugar a un sólido de color amarillento. Rendimiento: 70%.



SÍNTESIS DEL LIGANDO n.

En un matraz erlenmeyer de 100 cm³ se prepara una suspensión de 0.200 g (2.190 mmol) de tiosemicarbazida en agua. A dicha suspensión se le añaden 0.20 mL de ácido clorhídrico del 35% hasta la total disolución, añadiendo entonces 0.780 g (2.200 mmol) de la cetona antes preparada y agitando durante 15 minutos. El sólido blanco que aparece se separa por filtración, se lava con abundante agua y se seca a vacío. Rendimiento: 80%.



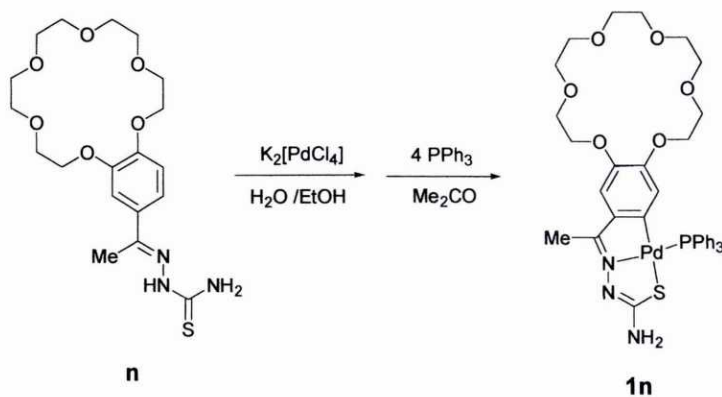
SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO n.

[Pd{3,4-(C₁₀H₂₀O₆)C₆H₂C(Me)=NNC(=S)NH₂}(PPh₃)], (1n).

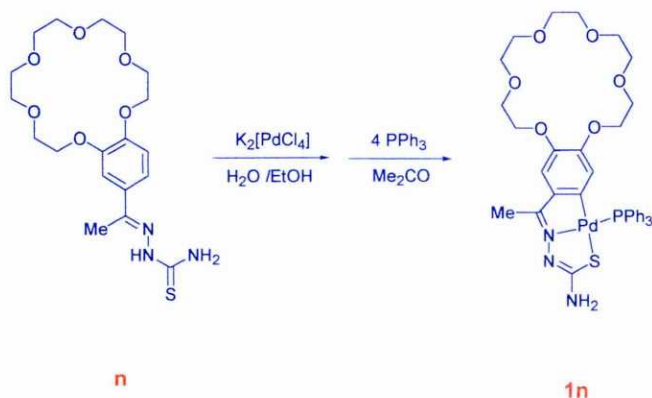
En un tubo Schlenk de 50 mL se prepara una disolución de K₂[PdCl₄] (0.200 g, 0.610 mmol) en 3 mL de agua. A dicha disolución se le añaden 27 mL de etanol hasta obtener una suspensión del complejo de paladio y se adiciona el ligando n (0.287g, 0.670 mmol) en un 15% de exceso, sobre la cantidad estequiométrica y agitando la mezcla resultante durante 24 horas.

Experimental

Se evapora el disolvente a vacío y se obtiene un sólido marrón. En un matraz Erlenmeyer de 50 cm³ se prepara una suspensión en 15 mL de acetona de dicho sólido (0.12 g, 0.220 mmol). Sobre dicha suspensión se añaden 56.0 mg (0.210 mmol) de trifenilfosfina (relación molar compuesto ciclotmetaldo/fosfina 1:4), observándose que la suspensión se aclara inmediatamente. La disolución se agita durante 4h. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo de color amarillo se cromatografía sobre gel de sílice. El diclorometano eluye una banda amarilla que contiene al complejo ciclotmetalado **2n**. Se recoge esta fracción, se elimina el disolvente a presión reducida y se redisuelve el residuo en diclorometano, provocando su precipitación por adición de n-hexano como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 48%.



ESQUEMA VII



3.2.8. Síntesis de los ligandos 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=N(2'-OHC₆H₄) (**o**) y 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂C(H)=N(2'-OH-5'-MeC₆H₃) (**p**) y de los complejos derivados de los mismos.

SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS **o** y **p**.

En un balón de 100 cm³ se prepara una disolución de 2,3,4-trimetoxibenzaldehído en 40 mL de cloroformo y se añaden las cantidades apropiadas de 2-aminofenol o 2-amino-*p*-cresol. Las disoluciones resultantes se refluyen con agitación magnética durante 8 horas en un aparato Dean-Stark modificado. Al cabo, se dejan enfriar y se elimina el disolvente a vacío obteniéndose aceites de color amarillo que dejados en reposo solidifican dando productos de color marrón. Rendimientos: **o**, 89%; **p**, 97%.

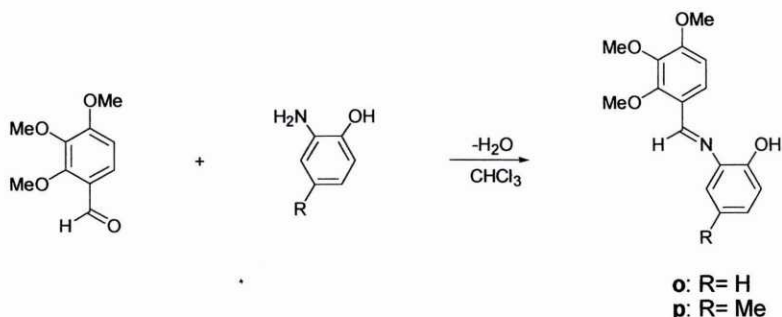


Tabla 15- Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

	Aldehído		Amina	
	g	mmol	g	mmol
o	0.683	3.480	0.380	3.480
p	1.000	5.096	0.627	5.090

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS **o** y **p**.

[[Pd[2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=N(2'-(O)C₆H₄)]₄], (1o) y

[[Pd[2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=N(2'-(O)-5'-MeC₆H₃)]₄], (1p).

En un tubo Schlenk de 100 cm³ se mezclan las cantidades correspondientes del ligando **o** o **p** y de acetato de paladio en 40 mL de tolueno anhidro. Se burbujea una corriente de argón a través de la disolución durante cinco minutos, luego se cierra el tubo y se calienta hasta 60 °C durante 8 horas bajo agitación magnética. Parte del Pd(II) se reduce a Pd(0). Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar la disolución se filtra a través de celita y se elimina a vacío el disolvente obteniéndose un residuo de color rojo.

En el caso del compuesto **1o**, dicho residuo se redisuelve en diclorometano y se cromatografía sobre gel de sílice. La mezcla diclorometano/etanol (0.4% del segundo) eluye una banda roja que contiene al complejo ciclometalado. Tras eliminar el disolvente a vacío se redisuelve el residuo en diclorometano, provocando la precipitación del complejo por adición de *n*-hexano y el sólido rojo obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

Experimental

En el caso del compuesto **1p** el residuo se purifica por recristalización en diclorometano/n-hexano obteniéndose también como sólido rojo. Rendimientos: **1o**, 83%; **1p**, 80%.

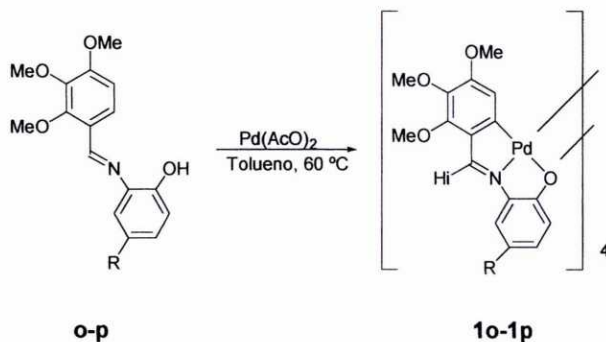


Tabla 16.- Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los complejos ciclometalados **1o-1p**.

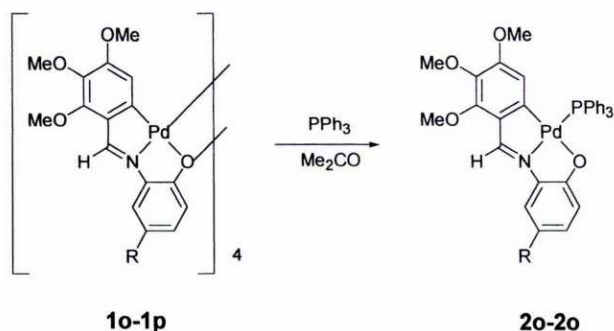
	ligando		Pd(OAc) ₂	
	g	mmol	g	mmol
1o	0,652	2.269	0,510	2.271
1p	0.262	0.869	0.211	0,863

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=N(2'-(O)C₆H₄)}(PPh₃)], (2o) y

[Pd{2,3,4-(MeO)₃C₆HC(H)=N(2'-(O)-5'-MeC₆H₃)}(PPh₃)], (2p).

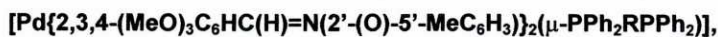
En el caso del compuesto **2o** se disuelven en un matraz erlenmeyer 24.0 mg (0.015 mmol) del complejo ciclometalado **1o** en 25 mL de acetona y se añade trifetilfosfina en relación molar compuesto ciclometalado/fosfina 1:4 (16 mg, 0.06 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y se recristaliza el residuo en acetona/n-hexano. El sólido violeta obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

Para la síntesis del compuesto **2p** procedemos de un modo diferente: en un matraz erlenmeyer se prepara una disolución del compuesto **1p** (19.0 mg, 0.010 mmol) en diclorometano y se le añade un exceso de trifetilfosfina (25.0 mg, 0.090 mmol). La mezcla de reacción se deja agitar durante 24 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo de color violeta se cromatografía sobre gel de sílice. El diclorometano eluye una banda violeta que contiene al complejo ciclometalado **2p**. Se recoge esta fracción, se elimina el disolvente a presión reducida y se redissuelve el residuo en diclorometano provocando su precipitación por adición de n-hexano, obteniendo un sólido de color violeta. Rendimientos: **2o**, 67%; **2p**, 80%.





(R=CH₂, **3o**; R=(CH₂)₃, **4o**; R=(CH₂)₄, **5o**; R=(CH₂)₅, **6o**; R=(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄), **7o**) y



(R=(CH₂)₃, **3p**; R=(CH₂)₄, **4p**; R=(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄), **5p**).

Se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclotmetalado **1o** o **1p** en 25 mL de acetona o diclorometano, respectivamente, y se añade la correspondiente difosfina en relación molar compuesto ciclotmetalado/fosfina 1:2. Tras agitar durante 24 horas, se elimina el disolvente a presión reducida y se procede a elaborar el residuo obtenido.

Los compuestos derivados del complejo **1o** se purifican por recristalización del residuo en acetona/n-hexano, obteniéndose los compuestos **3o** y **5o** como sólidos rojos y los compuestos **4o**, **6o** y **7o** como sólidos violeta.

Los derivados del complejo **1p** se purifican por dos vías diferentes: los compuestos **4p** y **5p** se obtienen por recristalización del residuo en diclorometano/n-hexano como sólidos rojos; en el caso del compuesto **3p** el residuo se cromatografía sobre gel de sílice. El diclorometano eluye una banda violeta que contiene el complejo deseado. Se recoge dicha fracción, se evapora el disolvente a vacío y se recristaliza en diclorometano/n-hexano el sólido violeta obtenido. Rendimientos: **3o**, 94%; **4o**, 92%; **5o**, 68%; **6o**, 57%; **7o**, 34%; **3p**, 36%; **4p**, 34%; **5p**, 14%.

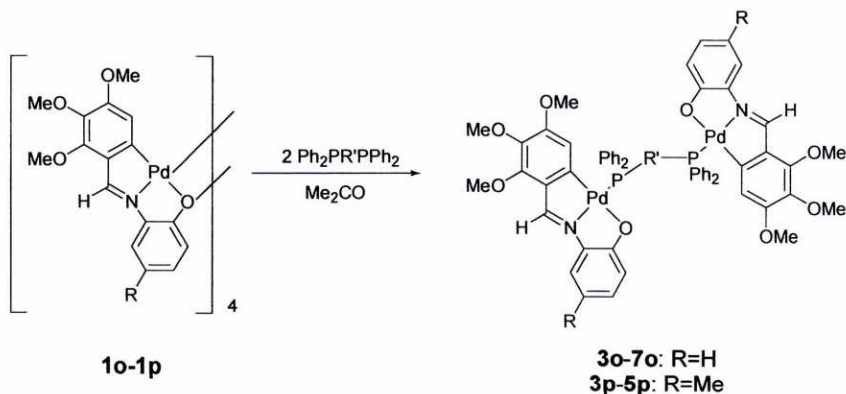
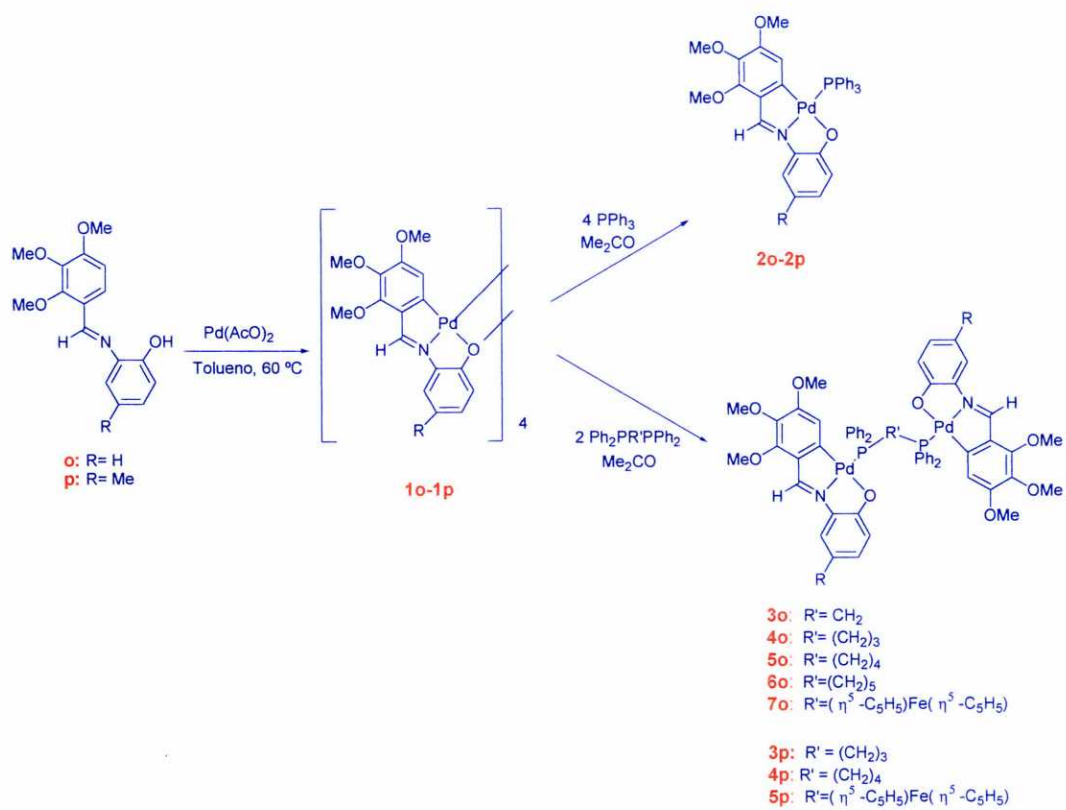


Tabla 17. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclotmetalados dinucleares con ligandos difosfina.

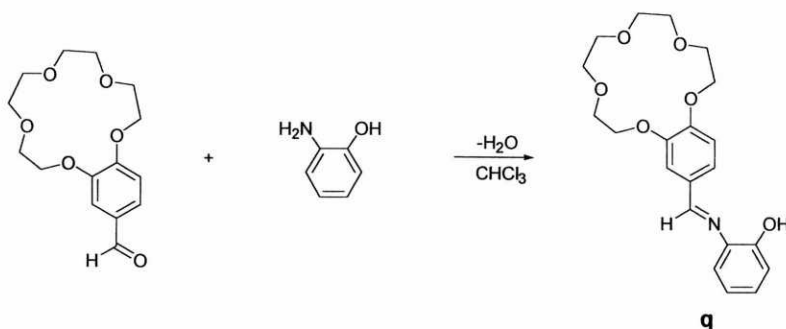
	compuesto ciclotmetalado		difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
3o	34.0	0.087	17.0	0.044
4o	23.2	0.059	11.6	0.029
5o	31.0	0.079	17.0	0.039
6o	19.5	0.049	10.7	0.024
7o	19.6	0.049	13.3	0.024
3p	13.0	0.032	6.2	0.015
4p	18.7	0.046	9.6	0.022
5p	13.7	0.034	9.3	0.017



3.2.9. Síntesis del ligando 3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₃C(H)=N(2'-OHC₆H₄) (q) y de los complejos derivados del mismo.

SÍNTESIS DEL LIGANDO q.

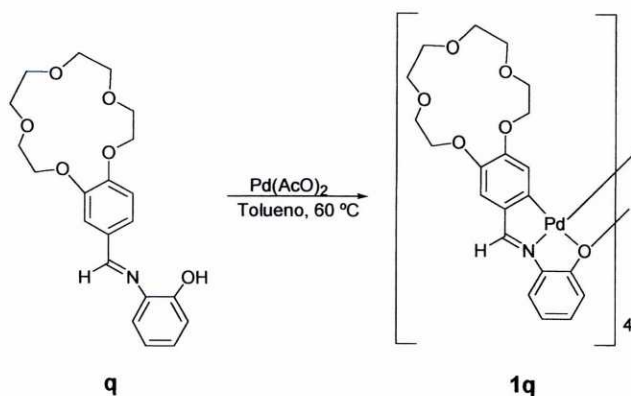
En un balón de 100 cm³ se mezclan 0.115 g (0.390 mmol) de 4'-formilbenzo-15-corona-5 y 43.0 mg (0.390 mmol) de 2-aminofenol en 40 mL de cloroformo. La disolución resultante se refluje bajo agitación magnética durante 8 horas en un aparato Dean-Stark modificado. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se elimina el disolvente a vacío, obteniendo un aceite de color amarillo que a temperatura ambiente forma un sólido marrón. Rendimiento: 77%.



SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS DERIVADOS DEL LIGANDO q.

[{Pd[3,4-(C₈H₁₆O₅)C₆H₂C(H)=N(2'-(O)C₆H₄)]}]₄, (1q).

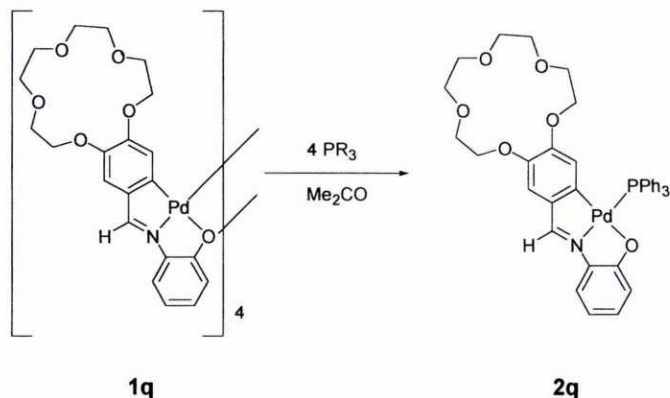
En un tubo Schlenk de 100 mL se mezclan 0.232 g (0.600 mmol) del ligando q, 0.133 g, (0.600 mmol) de acetato de paladio y 40 mL de tolueno anhidro. Se burbujea una corriente de argón a través de la suspensión durante 5 minutos, se cierra el tubo y se calienta a 60 °C durante 8 horas con agitación magnética. Una vez finalizada la reacción se deja enfriar y se elimina el disolvente a vacío obteniendo un sólido de color rojo que se recristaliza en diclorometano/n-hexano. Rendimiento: 84%.



Experimental

$[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{N}(2'-(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)],$ (**2q**).

En un matraz erlenmeyer se prepara una disolución del compuesto **1q** (39.0 mg, 0.019 mmol) en diclorometano y se le añade trifenilfosfina (21.0 mg, 0.075 mmol) en relación molar compuesto ciclometalado/fosfina 1:4. La mezcla de reacción se deja agitar durante 24 horas, se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo se redissuelve en diclorometano provocando la precipitación por adición de n-hexano, de un sólido de color violeta que se separa por filtración y se seca a vacío. Rendimiento: 66%.



$[\text{Pd}\{3,4-(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{N}(2'-(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)\}_2(\mu\text{-PPh}_2\text{RPPh}_2)],$

($\text{R}=(\text{CH}_2)_3,$ **3q**; $\text{R}=(\text{CH}_2)_4,$ **4q**; $\text{R}=(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4),$ **5q**).

Se disuelve la cantidad apropiada del complejo ciclometalado **1q** en 25 mL de diclorometano y se añade la correspondiente fosfina en relación molar compuesto ciclometalado/fosfina 2:1. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, se elimina el disolvente a vacío y se procede a tratar el residuo de color violeta obtenido.

En el caso de los compuestos **3q** y **4q**, dicho residuo se cromatografía sobre gel de sílice. La elución con diclorometano/etanol (0.2% de éste último) da lugar a una banda violeta. Se recoge esta fracción, se evapora el disolvente a vacío y se recristaliza en diclorometano/n-hexano, obteniéndose los productos como sólidos de color violeta que se separan por filtración y se secan a vacío. El compuesto **5q** se obtiene recristalizando el residuo en diclorometano/n-hexano, también como un sólido violeta. Rendimientos: **3q**, 38%; **4q**, 40%; **5q**, 56%.

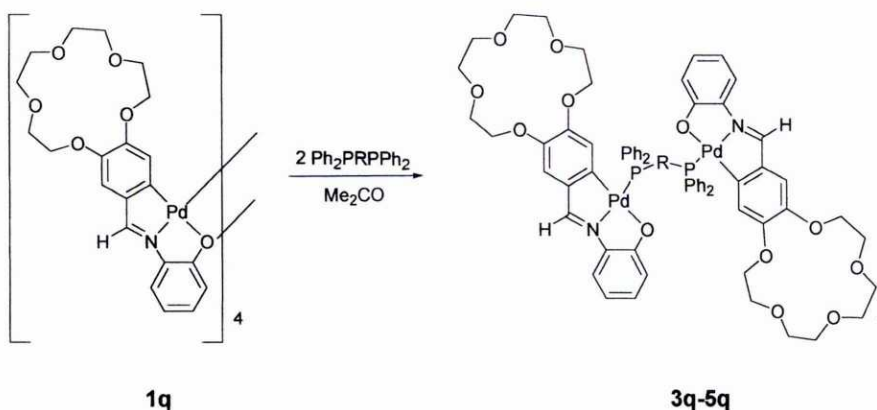
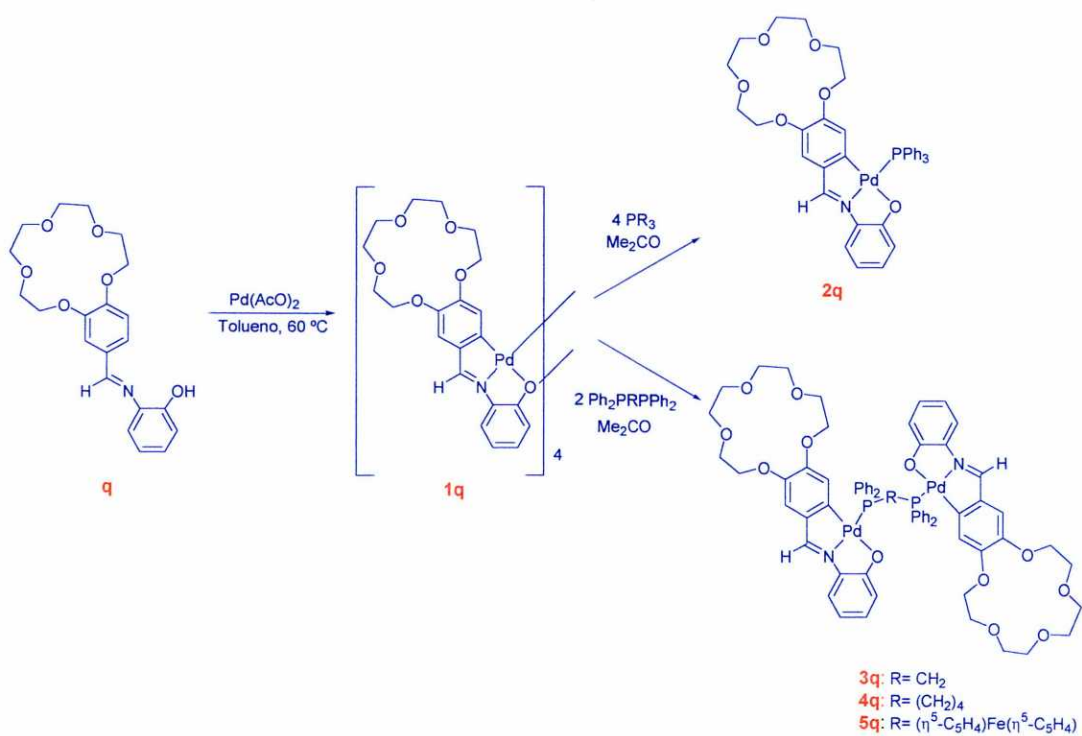


Tabla 18. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclotmetalados dinucleares con un ligando difosfina puente.

	compuesto 3q		difosfina	
	mg	mmol	mg	mmol
3q	36.6	0.074	14.8	0.037
4q	39.6	0.080	17.1	0.040
5q	23.1	0.047	13.0	0.023

ESQUEMA IX



3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los compuestos sintetizados se ha basado en los estudios llevados a cabo mediante las técnicas que se indican seguidamente.

3.3.1. Análisis elemental.

Los análisis elementales de los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un analizador elemental CARLO ERBA modelo 1108.

Los resultados se recogen en las tablas 1-8.

3.3.2. Espectroscopia de IR.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER modelo 1330 en la zona de 4000 a 400 cm^{-1} , preparándose las muestras como pastillas en KBr.

Los datos se recogen en las tablas 9-22.

3.3.3. Espectroscopia de RMN.

Los espectros de RMN de ^1H , de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se realizaron en un espectrofotómetro BRUKER AC-200F (200.0 Mhz para ^1H , 50.3 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, 81.0 MHz para $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$).

Se utilizaron como disolventes cloroformo o dimetilsulfóxido deuterados, marca Scharlau (99.8%).

En los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se utilizó cloroformo como referencia interna y en los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ácido fosfórico 85% como referencia externa.

Los resultados se recogen en las tablas 23-45.

3.3.4. Medidas de conductividad.

Las medidas de conductividad se realizaron a temperatura ambiente en un conductímetro CRISON modelo GLP 32 provisto de compensador automático de temperatura, empleando disoluciones 10^{-3} M de los compuestos en acetonitrilo.

Los resultados se recogen en las tablas 46-48.

3.3.5. Espectrometría de masas.

Los espectros de masas se han registrado en un espectrómetro FISIONS QUATRO mediante la técnica de bombardeo rápido con iones cesio utilizando 3-nitrobencilalcohol (3-NBA) como matriz.

Los resultados se recogen en las tablas 49-56.

3.3.6. Difracción de RX de monocristal.

Se midió la intensidad de los rayos difractados por cada cristal en un difractor Siemens Smart CCD mediante el método de barrido en omega. Los datos correspondientes a dichas reflexiones se tomaron en tres series de 'frames', cada uno de los cuales abarca 0,3° en omega, hasta completar un hemisferio. La totalidad de las reflexiones medidas fueron corregidas de los efectos de Lorentz y polarización. Se efectuó, además, una corrección de absorción empleando un método semiempírico basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría (SADABS). La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por el método de mínimos cuadrados de matriz completa de F^2 . Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones calculadas y se refinaron vinculados al átomo a que estaban unidos. Se prosiguió el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides [excepto en el cristal de **2i**, en el cual solamente fue posible refinar anisotrópicamente los átomos Pt(1), S(1), P(1), N(1), N(2) y N(3)]. En el cristal de **1a** los átomos del anillo de tiofeno C(28) y S(2) se encontraban desordenados y fueron refinados en dos posiciones, asignando factores de ocupación de 75 y 25% para cada una de ellas. Un problema similar de desorden se encontró en el cristal de **3a**. En este caso, el desorden afectaba a los átomos S(1) y C(10) del anillo de tiofeno de una de las moléculas de la unidad asimétrica y a S(2) y C(42) del anillo de la otra. El refinamiento se llevó a cabo suponiendo factores de ocupación de aproximadamente 80 y 20% para cada una de las componentes del desorden. En el cristal de **15b**, los átomos de oxígeno O(6), O(7) y O(8) del contraión perclorato también se encontraban desordenados y fueron refinados en dos posiciones distintas con factores de ocupación del 60 y 40%. La resolución y posterior refinamiento de la estructura se llevó a cabo empleando el paquete de programas SHELX-97¹.

Los resultados se recogen en las tablas 57-76.

¹G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universidad de Gotingen, Alemania 1997

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1. Consideraciones generales.....	79
4.2. Estudios de los compuestos derivados de los ligandos a-f	91
4.3. Estudios de los compuestos derivados del ligando g	117
4.4. Estudios de los compuestos derivados de los ligandos h-m	129
4.5. Estudios de los compuestos derivados de los ligandos o-q	141

4.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

4.1.1. Espectroscopia de IR.

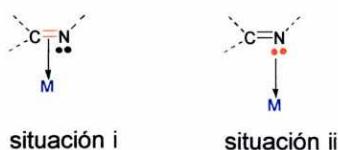
Aunque, como veremos, las herramientas más importantes a la hora de dilucidar la estructura de nuestros compuestos han resultado ser las espectroscopias de resonancia magnética nuclear, también la espectroscopia IR ha resultado de indudable utilidad en este sentido; en particular mediante la aportación de datos referentes a la coordinación del grupo imino, del C=S y de los coligandos acetato.

A. Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Tanto la intensidad como la posición de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, observable en el intervalo de $1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1[1]}$, es muy sensible a los cambios que se produzcan en el entorno de dicho grupo, habiéndose publicado numerosos trabajos acerca de los factores que las determinan^[2].

En particular, la conjugación aromática, tanto con el sustituyente del carbono, como con el del nitrógeno, produce una disminución de la fortaleza del enlace C=N y desplaza la posición de la banda a números de onda inferiores. Así, se ha encontrado que, para iminas no conjugadas del tipo **R-CH=N-R**, la banda aparece entre $1674\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$; en el caso de iminas monoconjugadas, **Ar-CH=N-R**, la frecuencia de absorción del grupo azometino se encuentra en un intervalo de $1656\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$; y en las iminas diconjugadas, **Ar-CH=N-Ar**, se encuentra desplazada a números de onda inferiores, entre $1637\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ depende del modo de unión del grupo imino al átomo metálico^[3], la cual puede efectuarse a través del doble enlace o a través del par electrónico del átomo de nitrógeno, dando lugar a dos situaciones posibles que podemos representar del siguiente modo:



En la primera de ellas el par π enlazante del grupo (C=N) pasa a estar compartido con el átomo de metal. Esta dispersión de la densidad electrónica enlazante se traduce en un debilitamiento del enlace C-N, con lo que la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplazará hacia números de onda inferiores. Este efecto se ve incrementado, naturalmente, si existe retrodonación del metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ antienlazante.

¹ **A)** L. E. Clougherty, J. A. Sousa y G. M. Wyman, *J. Organomet. Chem.*, **22** (1957) 462. **B)** F. H. Suydam, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 193. **C)** J. Fabian, M. Legrand y P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. France.*, (1956) 1499.

² L. J. Bellamy, "The Infra-Red spectra of complex molecules" 1ª Ed., John Wiley & Sons (1968).

³ **A)** H. Onue y M. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **43** (1972) 431. **B)** D. P. Powell y N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1960) 2519. **C)** H. Onue, K. Minmi y K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43** (1970) 3480.

Discusión de resultados.

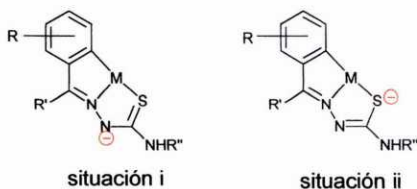
En la situación ii, la coordinación al metal tiene lugar a través del par electrónico del nitrógeno, par que ocuparía un orbital molecular no enlazante, por lo que en principio no debiera influir apreciablemente en la constante de fuerza del enlace C=N. No obstante, se puede producir retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(C=N)$, lo que se manifestaría también como un desplazamiento hacia números de onda menores en la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$; aunque éste no debe resultar tan acusado como en el caso i.

Es decir, que aunque la unión del átomo metálico a la agrupación $\nu(C=N)$ produce el mismo efecto, la disminución de la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$ en ambas situaciones, este desplazamiento resulta más importante en el caso i (ca. 150 cm^{-1}) que en el caso ii (ca. $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$).

B. Estudio de la banda $\nu(C=S)$.

La asignación de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(C=S)$ suele resultar complicada, ya que no sólo es relativamente débil y aparece a números de onda bajos sino que, además, en compuestos que presentan el sistema N-C=S existe un fuerte acoplamiento entre diversos modos de vibración con mayor o menor carácter C=S, lo que dificulta todavía más dicha asignación^[4]. En las ariltiosemicarbazonas se observan dos bandas con fuerte carácter C=S: una en el intervalo $960\text{-}740\text{ cm}^{-1}$, a la que denominaremos $\nu(C=S)$, y otra en el intervalo $1320\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, que según algunos autores es una combinación $\nu(CN)+\nu(CS)+\delta(NH)$, y a la que designaremos como $\nu(NCS)$.

La unión del metal al grupo C=S puede llevarse a cabo de diferentes maneras,



que, en realidad, son formas extremas de una situación en la cual la carga negativa se encuentra deslocalizada en el sistema N-C-S que puede representarse como



En ambas situaciones cabe esperar un desplazamiento de las bandas con carácter C=S con respecto a su posición en el espectro del ligando libre hacia números de onda menores, pero dicho desplazamiento será menor en el caso i que el que es de esperar en el caso ii en el caso ii.

En los datos recogidos en la bibliografía, la banda $\nu(NCS)$ se desplaza entre 10 y 40 cm^{-1} tras la coordinación; en la banda $\nu(C=S)$ los desplazamientos son mayores, entre 40 y 120 cm^{-1} .

⁴A) D. M. Willes, B. A. Gingras, T. Suprunchuk, *Can. J. Chem.*, **45** (1967) 469. B) D. M. Willes, T. Suprunchuk, *Can. J. Chem.*, **45** (1967) 2258. C) D. M. Willes, T. Suprunchuk, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 1865. 2258. D) J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres y H. Adams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999) 4193.

C. Estudio de las bandas $\nu(\text{COO})$ del acetato.

Cuando el ligando acetato se coordina a un átomo metálico, puede hacerlo de los tres modos diferentes que se pueden ver en el siguiente esquema:



De acuerdo con Nakamoto^[5], se puede decidir entre estas tres posibilidades, examinando la separación entre las bandas de vibración $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ en los espectros IR de los complejos, y comparándola con lo observado en el caso del ligando acetato libre. Así, en este último, aparecen a 1560 y 1416 cm^{-1} , respectivamente, siendo la diferencia de número de onda entre ambas de 144 cm^{-1} . Cuando el acetato actúa como ligando monodentado (i), las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ se desplazan a números de onda superiores e inferiores respectivamente, aumentando la diferencia entre ellas hasta un valor de 290-230 cm^{-1} [5]. En cambio, cuando actúa como ligando bidentado quelato (ii), dichas bandas se desplazan hacia números de onda inferiores y superiores respectivamente, disminuyendo la diferencia entre ellas hasta valores de 80-40 cm^{-1} [6]. Pero cuando actúa como ligando bidentado puente (iii), la diferencia oscila entre 170 y 140 cm^{-1} ; es decir, es aproximadamente la misma que en el ion libre^[5].

Por otra parte, la presencia de más de un grupo acetato en la molécula y la baja simetría de la misma (como es el caso de algunos de los complejos descritos en la presente memoria) debiera manifestarse, al menos teóricamente, en un desdoblamiento en el número de bandas, dos para $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y dos para $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; desdoblamiento que, sin embargo, queda oscurecido debido a la anchura de las mismas; por lo que, en la práctica, solamente se observan dos bandas.

D. Estudio de la banda $\nu(\text{OH})$.

El estudio de la banda $\nu(\text{OH})$ resulta complicado^[7] porque suele ser muy ancha y mal definida, debido a la presencia de enlaces de hidrógeno; aparte de que, como tanto el KBr como los propios compuestos suelen contener algo de agua, lo que puede llegar a oscurecer esa zona del espectro. En cualquier caso, cuando el grupo OH se coordina al átomo de paladio a través del átomo de oxígeno se producen desplazamientos de dicha banda hacia números de onda menores, de manera que su estudio nos es de cierta utilidad a la hora de confirmar si se ha producido dicha coordinación.

⁵ N. Nakamoto; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" John Wiley & Sons, Inc., (1997), Nueva York.

⁶ T. A. Stephenson y G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 2122.

⁷ A) E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon y T. Clerc, "Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden", 3rd edn., Springer-Verlag, Berlin (1990). B) C. Cativeira, L. R. Favello, J. C. Ginés, R. Navarro y E. P. Urriolabeitia, *New. J. Chem.*, **25** (2001) 344.

Discusión de resultados.

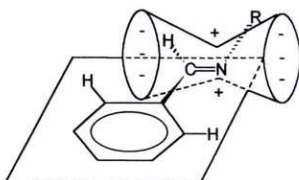
4.1.2. Estudio de RMN de ^1H .

Tal y como se comentó más arriba, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear es quizás la técnica que resulta, en general, de mayor utilidad a la hora de llevar a cabo la elucidación estructural de los compuestos organometálicos, por lo que, en nuestro trabajo, hemos hecho un uso extensivo de la misma; sobre todo de la de ^1H .

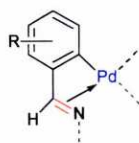
Por esa razón, entendemos conveniente pasar a comentar de manera general algunas cuestiones sobre las cuales se puede extraer importante información a partir de los espectros de RMN de ^1H .

En primer lugar, los espectros de RMN de ^1H nos aportan información sobre la coordinación del metal al grupo imino, corroborando las conclusiones extraídas a este respecto a través de la espectroscopia IR.

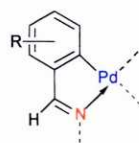
En efecto, en los espectros de bases de Schiff mono o diconjugadas la señal correspondiente al protón imínico aparece entre 8.7 y 7.9 ppm. Esta posición a campo bajo es debida a que dicho protón se encuentra dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico^[8], tal y como se puede ver en la siguiente figura, donde se representa la zona de apantallamiento (+) y la zona de desapantallamiento (-) del doble enlace C=N.



Cuando se produce la unión del átomo del metal al grupo C=N, dicha señal se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición en el espectro del ligando libre y, de acuerdo con Ustynyuk *et al*^[9], la magnitud de dicho desplazamiento permite determinar si, tal como se representa en la figura que sigue, la unión ha tenido lugar a través del doble enlace, en cuyo caso el desplazamiento es del orden de 2 ppm, o a través del átomo de nitrógeno, lo que se manifiesta en desplazamientos más moderados, de 0.5 a 1.2 ppm.



ca. 2ppm



ca. 0.5-1.2 ppm

⁸A. van Putten y J.W. Paulik, *Tetrahedron*, **27** (1971) 3007.

⁹Y. A. Ustynyuk, V. A. Chertov y I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **29** (1971) C53.

En la mayoría de los compuestos sintetizados en el presente trabajo la señal del protón imínico aparece apantallada en torno a 0.4-1.3 ppm con respecto de su posición en el caso de los correspondientes ligandos libres, lo que indica que la unión con el paladio se produce a través del nitrógeno imínico. Y aunque en el caso de los derivados de los ligandos **o-q**, este desplazamiento resulta algo mayor, ca. 1.5 ppm, aún resulta menor de lo que cabría esperar si la coordinación se produjese a través del doble enlace $-C=N$. Por otra parte, como se verá más adelante, este desplazamiento más acusado de lo habitual es consecuencia de la especial disposición de los ligandos metalados en la estructura tetramérica de los complejos.

Otro punto sobre el que esta técnica nos aporta información es el de la metalación del ligando.

La formación del enlace σ M-C, a expensas del C-H, cambia la sustitución del anillo benzal y, como consecuencia, el número y multiplicidad de las señales correspondientes a los protones aromáticos de dicho anillo. Por otra parte, dado que el Pd(II) y Pt(II), d^8 , son especies ricas en electrones es de esperar que puedan retrodonar carga π al anillo metalado, lo que habrá de traducirse en un desplazamiento de la posición de dichas señales hacia campo más alto que en el caso de los correspondientes ligandos libres.

De modo que, el análisis del número, posición y multiplicidad de las señales de los protones nos ha de permitir llegar a conclusiones tanto sobre la metalación del ligando, como sobre la posición en la que ha tenido lugar.

En el caso particular de los espectros de los derivados de Pt(II), la formación del enlace M-C se manifestará, también, en la aparición de señales satélite debidas al acoplamiento entre el momento de espín nuclear de los protones del ligando y el del ^{195}Pt ; acoplamiento que resultará más acusado con el protón en *orto* al carbono metalado, sirviéndonos de corroboración de lo deducido a partir de los efectos antes discutidos.

La espectroscopía de RMN de ^1H puede sernos también de utilidad a la hora de decidir si en nuestros compuestos se ha producido la coordinación al metal a través del heteroátomo, con lo que el ligando se encontraría actuando como tridentado.

En el caso del ligando **b** y de sus derivados se puede recurrir al estudio de la señal del grupo OH. Hay que señalar que la asignación de esta señal es, en muchos casos, dificultosa debido por un lado a la elevada velocidad de intercambio de dicho protón con las trazas de agua que pueda contener el disolvente, lo que causa su ensanchamiento hasta llegar a confundirse con la línea base, y, por otro lado, a la zona en la que aparece y que coincide, en muchos casos, con aquella en que se asignan las intensas señales de los grupos MeO- , que llegan a oscurecerla.

Discusión de resultados.

De cualquier modo, en aquellos compuestos en los que esta asignación ha sido posible la señal aparece entre 4.5 y 4.7 ppm, si el grupo OH no está coordinado, pasando a situarse entre 6.89 y 7.02 ppm cuando se produce la coordinación^{[7B], [10]}. Además, en este último caso, la señal suele estar mejor definida, lo que indica que la unión al metal reduce la velocidad de intercambio del protón hidroxílico.

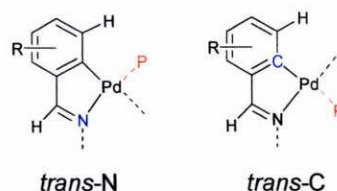
Para el ligando **g** y sus derivados se puede analizar la señal correspondiente al grupo -SMe^[11]. En el ligando libre se observa a 2.16 ppm, mientras que, al producirse la coordinación del grupo tioéter al metal dicha señal aparece ca. 2.6 ppm, desplazada, probablemente, por la retirada de carga del grupo metilo por efecto inductivo. No obstante, es preciso indicar que la posición de esta señal no constituye siempre una prueba inequívoca de la coordinación del grupo -SMe, ya que en los complejos con ligandos fosfina los efectos debidos a las corrientes de anillo de los sustituyentes de ésta pueden modificar sustancialmente su posición.

En el estudio de los espectros de RMN de ¹H de los compuestos derivados de los ligandos tiosemicarbazona, **h-m**, cabe destacar lo siguiente^{[4D], [12]}: por una parte, los protones del grupo amina terminal dan lugar a la aparición de una señal ancha, desplazada a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre. Por otra, desaparece la señal asignada al protón -N(H)- que, en las bases libres, aparece entre 9.1 y 8.7 ppm, indicando que el ligando se ha desprotonado.

Y, similarmente, en los espectros de los compuestos derivados de los ligandos **o-q**, se puede observar la desaparición de la señal del protón del grupo fenol, lo que muestra que al producirse la coordinación del átomo de oxígeno al paladio, tiene lugar la desprotonación de dicho grupo.

Además de lo comentado hasta ahora, los acoplamientos de los protones con el ³¹P, en especial los que se observan entre este núclido y los protones imínico y el *orto* al carbono metalado, nos aportarán información sobre los compuestos con fosfinas como coligandos:

En los complejos con un único átomo de fósforo coordinado al metal, caso de los derivados de monofosfinas y de difosfinas actuando como monodentadas o bidentadas puente, son posibles dos isómeros diferentes, ya que la fosfina puede situarse *trans*-N o *trans*-C, tal y como puede verse en la figura:



¹⁰A) J. Andrieu, B. R. Steele, C. G. Screttas, C. J. Cardin y J. Forniés, *Organometallics*, **17** (1998) 839.

B) P. L. Alsters, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek y G van Koten, *Organometallics*, **12** (1993) 1639.

¹¹A) J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández y J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **532** (1997) 171. B) J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **566** (1998) 93.

¹²D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M. A. Demertzi, C. P. Raptopoulou y A. Terzis, *Polyhedron*, **13** (1994) 1917.

En el primer caso, el acoplamiento más importante se produce con el protón del grupo imino, mientras que el que tiene lugar con el protón en *orto* es de menor magnitud y, en general, no llega a observarse. En cambio, en el caso de una disposición *trans* al carbono, la situación sería la inversa, observándose desdoblada la señal del protón en *orto*.

En todos nuestros compuestos, la realidad experimental muestra que nos encontramos ante las especies en las que la fosfina se sitúa en *trans* al nitrógeno, tal como cabe esperar de que la "influencia *trans*" de éste sea menor que la del carbono.

Esta disposición se ve corroborada, por otra parte, por la posición de la señal del protón en *orto* al carbono metalado, notablemente apantallada en estos compuestos. Este apantallamiento es el resultado que ejercen sobre dicho protón las corrientes de los anillos fenílicos de los ligandos fosfina^{[13]. [14]}. A la misma causa obedece el apantallamiento, aún más acusado, que se observa en la señal de los protones del sustituyente metoxilo en *meta* al carbono metalado^[15].

En los complejos con difosfinas quelato, la señal de resonancia del protón H_i se observa desdoblada únicamente por acoplamiento con un único átomo de fósforo, el situado en *trans* al átomo de nitrógeno, mientras que, la asignable al protón en *orto* al carbono metalado, aparece en general, desdoblada por acoplamiento con ambos átomos de ³¹P [*trans*-⁴J(PH5) > *cis*-⁴J(PH5)]^[16].

En el caso de los derivados del ligando tridentado *trifos*, no se observa acoplamiento de ninguno de los tres átomos de fósforo con el protón imínico. Este comportamiento, que sin duda está relacionado con la sensibilidad de este tipo de acoplamientos a la disposición relativa fósforo-protón, ya ha sido observado anteriormente^[17]. Sin embargo, el protón en *orto* respecto al metal sí que muestra acoplamiento con el átomo de fósforo central de la fosfina coordinada, átomo que parece encontrarse en el mismo plano que el anillo ciclometalado y el propio fenilo metalado. Además, tanto esta señal como la del metoxilo en *meta*, se encuentran nuevamente desplazadas a campo alto con respecto a lo observado para los otros complejos con ligando fosfina, probablemente por encontrarse también en la proximidad de sustituyentes fenílicos de los dos átomos de fósforo terminales.

¹³ J. M. Vila, M. Gayoso, M^a.T. Pereira, M. Camino Rodríguez, J. M. Ortigueira, J.J. Fernández y M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.*, **479** (1994) 37.

¹⁴ J. M. Vila, M. Gayoso, M^a.T. Pereira, A. Romar, J. J. Fernández y M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) 385.

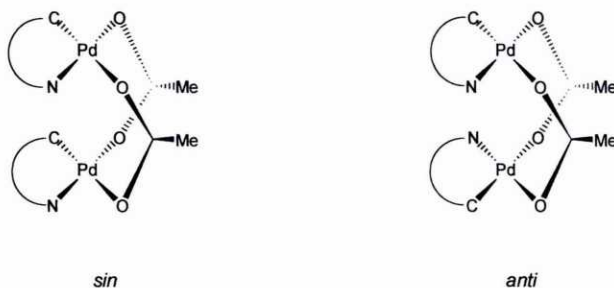
¹⁵ **A)** J. M. Vila, M. Gayoso, M^a. T. Pereira, M. López, G. Alonso y J. J. Fernández., *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 287. **B)** A. Fernández, P. Uría, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, D. Vázquez-García, M^a. T. Pereira y J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **620** (2001) 8.

¹⁶ J. M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N. A. Baley y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 233.

¹⁷ J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández y M. López-Torres, *Organometallics*, **18** (1999) 5484.

Discusión de resultados.

En lo que respecta a los compuestos ciclometalados dimeros con puentes acetato, se ha observado que presentan una estructura en “libro semiabierto”, con los ligandos en disposición cuasiparalela^{[18], [19]} (puesta de manifiesto, entre otras razones, por el notable apantallamiento que sobre los protones de cada ligando ejercen las corrientes de anillo del otro), de manera que son posibles dos conformaciones, *sin* y *anti*, según se muestran en la figura y que pueden ser diferenciadas a través del análisis de sus espectros de protón.



En la estructura *anti*, los grupos metilo de los dos ligandos acetato presentan el mismo entorno químico y, por tanto, en el espectro de RMN de ¹H, deberá aparecer una única señal, que integrará por seis protones. Por el contrario, en la estructura *sin*, ambos metilos se encuentran en distinto entorno químico y, por tanto, en el espectro aparecerán dos señales, cada una de las cuales integrará por tres protones.

¹⁸J. M. Vila, M^a. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso y M. Gayoso, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **16**(4) (1986) 499.

¹⁹R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M^a. T. Pereira y J. J. Fernández, *Appl. Organomet. Chem.*, **14** (2000) 634.

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

El estudio de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los complejos con fosfina aporta una doble información. Por un lado, permitirá mostrar la coordinación de la fosfina al átomo de paladio mediante la evaluación del desplazamiento a campo bajo de la/s señal/es de resonancia con respecto a su posición en el espectro de la difosfina libre^{[20], [21]} y, por otro lado, la disposición de la difosfina en el entorno del metal (*trans-C* o *trans-N*), por comparación con los espectros obtenidos en complejos similares.

Además, se pueden distinguir complejos con ligandos difosfina en los cuales los átomos de fósforo son equivalentes (los que presentan un ligando difosfina puente, en cuyos espectros es de esperar una única señal singlete), de complejos en los cuales los átomos de fósforo no son equivalentes (los que presentan un ligando difosfina quelato, para los que deberán obtenerse dos señales doblete)^[13].

Para estos últimos compuestos, de acuerdo con el hecho de que un ligando con mayor influencia *trans* desplaza la resonancia de un átomo de ^{31}P a campo más alto, la señal doblete a campo más alto corresponderá al átomo de fósforo en *trans* al carbono fenílico, mientras que la señal doblete a campo más bajo corresponderá al átomo de fósforo en *trans* nitrógeno imínico^{[22], [23]}.

En los espectros de ^{31}P de los compuestos con ligando *trifos* se muestran dos señales: un doblete para los dos átomos de fósforo terminales (lo que indica que son químicamente equivalentes) y un triplete para el átomo de fósforo central, a campo más bajo^{[23], [24]}. En cualquier caso, la magnitud de dicho desplazamiento, indica que los tres átomos de fósforo se encuentran coordinados al metal.

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos ciclometalados en los que el átomo de metal es Pt, aparecen también los satélites debido al acoplamiento del ^{31}P con ^{195}Pt .

²⁰S. P. Molnar y M. Onchin, *J. Organomet. Chem.*, **16** (1969) 196.

²¹P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 229.

²²H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita y M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **202** (1992) 183.

²³P. S. Pregosin, R. W. Kuntz, " ^{31}P y ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes", in P. Diehl, E. Fluck y R. Kosfeld (eds.), *NMR*, Vol. 16, Springer, Berlin, 1979.

²⁴**A)** A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortiueira, J. M. Vila y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **612** (2000) 85. **B)** A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mostreiro y J. M. Vila, *Polyhedron*, **21** (2002) 39.

Discusión de resultados.

4.1.4. Estudio de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$.

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ resultan de mucha utilidad en la caracterización estructural de especies organometálicas, ya que, generalmente, la asignación de las señales suele ser comparativamente sencilla; tanto por el amplio margen de frecuencias en el que se observan las mismas como por la posibilidad de llevar a cabo experimentos DEPT-135, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, se invierten las de los carbonos secundarios y no sufren alteración alguna las de los carbonos primarios o terciarios.

Al producirse la ciclometalación del ligando, éste ve modificada su densidad electrónica, de modo que las señales de su espectro ven modificadas sus posiciones. En particular se observa un desplazamiento hacia campo bajo de la señal del carbono metalado, del átomo que se encuentra en *orto* a este, y del carbono imínico^{[25], [26], [27]}, en una magnitud que varía según el ligando metalado y el tipo de metal. Por otra parte, el carbono que se une al átomo de metal, se convierte en cuaternario, lo que implica la desaparición de su señal en el DEPT-135.

De igual modo, la espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ resulta de gran utilidad a la hora de determinar la coordinación al metal del segundo heteroátomo, ya que, en general, provoca el desplazamiento de la señal de los carbonos contiguos a éste por efecto inductivo. Además, al no encontrarse estas señales influenciados por las corrientes de anillo de los sustituyentes fenílicos del complejo, en muchos casos es posible clarificar el comportamiento ambiguo observado en los espectros de RMN de ^1H .

Por otro lado, en los derivados de tiosemicarbazonas, se observa de manera sistemática el desplazamiento de la señal de carbono C=S hacia campo alto, con respecto a su situación en el espectro del ligando libre, por lo que constituye un buen indicativo de la formación del anillo quelato inorgánico.

También en los espectros de los derivados de los ligandos con anillo de fenol se observa el desplazamiento del carbono C-OH, en este caso a campo bajo, lo que aporta una prueba complementaria de la formación del segundo anillo quelato.

²⁵A. Albinati; *Organometallics*, **9** (1990) 379.

²⁶P.J. Steel y G.B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **85** (1975) 249.

²⁷K. Selvakumar y S. Vancheesan, *Polyhedron*, **15** (1996) 3979.

4.1.5. Estudios de conductividad en disolución.

El estudio de la conductividad es una técnica que permite determinar si un compuesto se comporta, o no, como electrolito, lo que nos viene a indicar si un determinado anión se encuentra formando parte de la esfera de coordinación del metal o se encuentra, simplemente, como contraión, neutralizando la carga del complejo en el compuesto sólido.

Existen dos factores que determinan la conductividad: la carga, el número de los iones disueltos y la movilidad de éstos en el seno de la disolución. Ahora bien, puesto que este último es de menor peso específico, no resulta difícil determinar la carga del ion comparando los valores de conductividad medida con los tabulados para diversos electrolitos en un disolvente adecuado^[28].

Para una asignación correcta del tipo de electrolito a partir de una sola medida, será preciso trabajar con una disolución de concentración similar a la que se usó en la medida de los datos tabulados, así como referir los datos a la misma temperatura.

Teniendo esto en cuenta, las medidas de conductividad molar se llevaron a cabo en disoluciones ca. 10^{-3} M en acetonitrilo, empleando un conductímetro provisto de un sistema de compensación de temperatura. Para este tipo de disoluciones, los intervalos de conductividad para distintos electrolitos se reflejan en la siguiente tabla:

ELECTROLITO	CONDUCTIVIDAD MOLAR
	$\Lambda_m / S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
1:1	120-160
2:1	220-300
3:1	340-420

Los resultados de las medidas llevadas a cabo y las conclusiones que de ellas se derivan se discutirán caso por caso.

²⁸W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7** (1971) 81.

Discusión de resultados.

4.1.6. Estudio de espectrometría de masas.

Aunque el empleo de esta técnica se ha hecho bastante común en Química Inorgánica, no son muchos los trabajos en los que se ha aplicado al estudio de compuestos ciclotmetalados, probablemente debido a que no es frecuente que se llegue a observar el ion molecular, siendo común que los picos de mayor masa que se registran correspondan a fragmentos pequeños de la molécula. A este respecto, la ionización por bombardeo con átomos rápidos (FAB) supone una importante mejora sobre el bombardeo con electrones.

En nuestro caso hemos hecho uso de la observación de los iones moleculares, $[M]^+$, y pseudomoleculares, $[MH]^+$, y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. Igualmente, la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas propuestas, nos ha ayudado a corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos^[29].

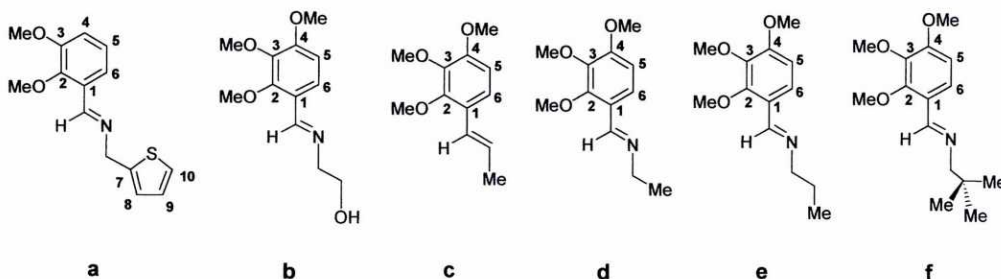
El isótopo más abundante es el ^{106}Pd , con un 27.3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa superior al 10%^[30], por lo que las señales de los fragmentos que contienen a este metal son muy conspicuas en el espectro, y la comparación del patrón de dichas señales con las calculadas permite, en muchos casos, deducir la nuclearidad del fragmento detectado.

²⁹L. Tusek-Bozic, M. Curic y P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta*, **254** (1997) 49.

³⁰D. R. Lide (ed.); *Handbook of Chemistry and Physics*, (1998), 79ª Ed, CRC Press.

4.2. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS a-f.

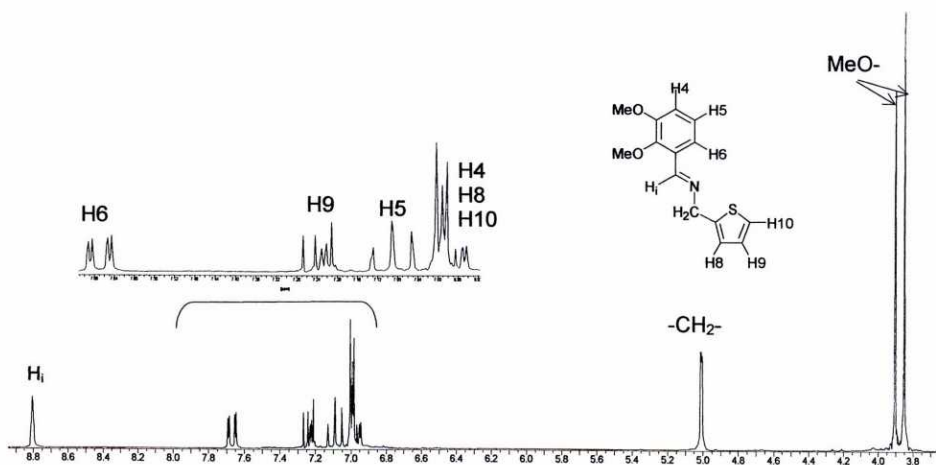
Los ligandos a-f se obtienen por condensación de las cantidades adecuadas del aldehído con la amina correspondiente en cada caso, a reflujo en cloroformo.



En sus espectros de IR se observa, en todos los casos, una banda a $1636\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$, característica de la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$. En el del ligando b aparece, además, una banda a 3402 cm^{-1} que se asigna a la vibración $\nu(\text{OH})$.

En los espectros de RMN de ^1H de todos estos ligandos, la señal correspondiente al protón imínico H_i , aparece entre 8.79 y 8.29 ppm, a campo notablemente bajo como consecuencia del desapantallamiento anisotrópico del enlace $-\text{C}=\text{N}-$.

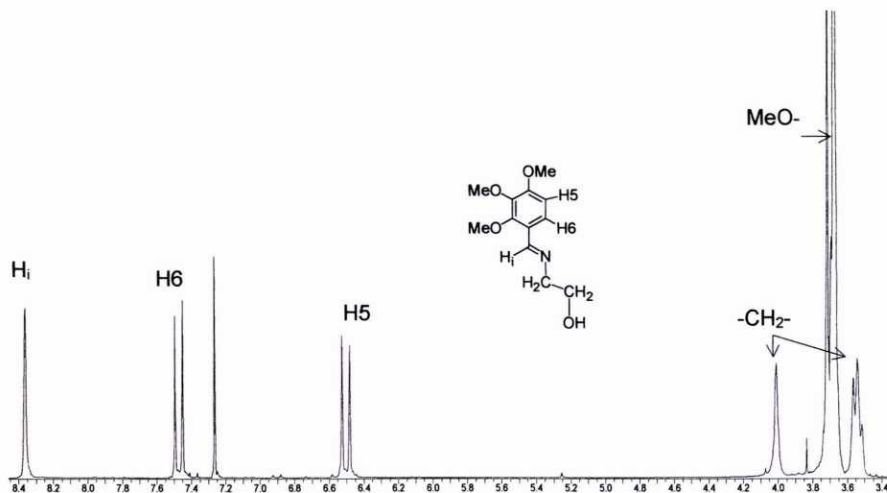
En el espectro del ligando a, la señal del protón H_5 se observa como un triplete a 7.10 ppm, debido al acoplamiento con los protones H_4 [$^3J(\text{H}_4\text{H}_5)=7.8\text{ Hz}$] y H_6 [$^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=7.8\text{ Hz}$]; la señal de H_6 aparece a 7.65 ppm como un doble doblete por el acoplamiento con los protones H_4 y H_5 [$^3J(\text{H}_4\text{H}_6)=1.7\text{ Hz}$], y el protón H_9 da lugar a una señal doble doblete a 7.25 ppm por acoplamiento con H_8 y H_{10} . Las señales correspondientes a los protones H_4 , H_8 y H_{10} se observan como un multiplete centrado a 6.98 ppm. Por otra parte, los protones $-\text{CH}_2-$ dan lugar a una señal singlete a 5.01 ppm y las señales de los protones de los grupos $\text{MeO}-$ se observan como dos singletes a 3.90 y 3.88 ppm.



Espectro de RMN de ^1H del ligando a.

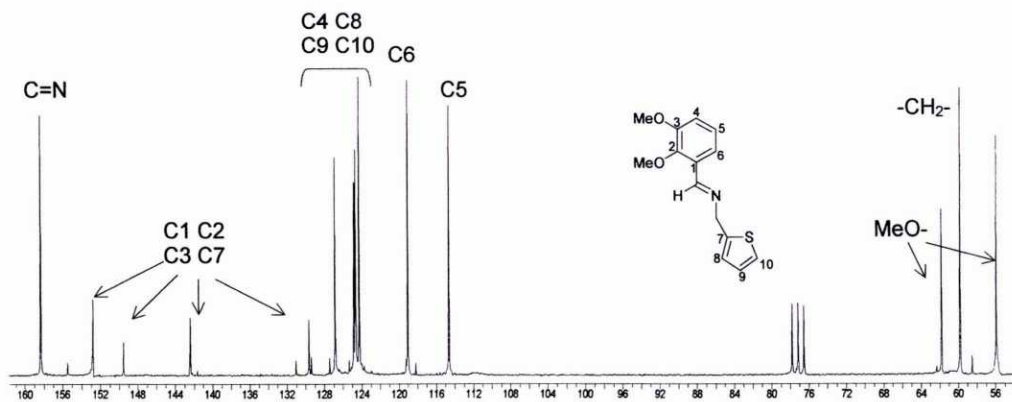
Discusión de resultados.

En el caso de los ligandos **b-f**, los protones H6 y H5 aparecen en los espectros como dos dobletes en el intervalo de 7.43-7.64 ppm y 6.44-6.71 ppm [$^3J(\text{H5H6})=8.8$ Hz], respectivamente. Las señales de los protones de los grupos MeO- se observan como tres singletes, integrando cada uno por tres protones, en el intervalo 3.59-3.92 ppm para los ligandos **b**, **c** y **d**, y como dos singletes, integrando uno de ellos por seis protones entre 3.73-3.88 ppm para los ligandos **e** y **f**. Entre 0.67 y 4.01 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones de la cadena carbonada alifática. La señal correspondiente al protón OH del ligando **b** ha sido asignada en un espectro realizado en DMSO- d^6 a 4.58 ppm.



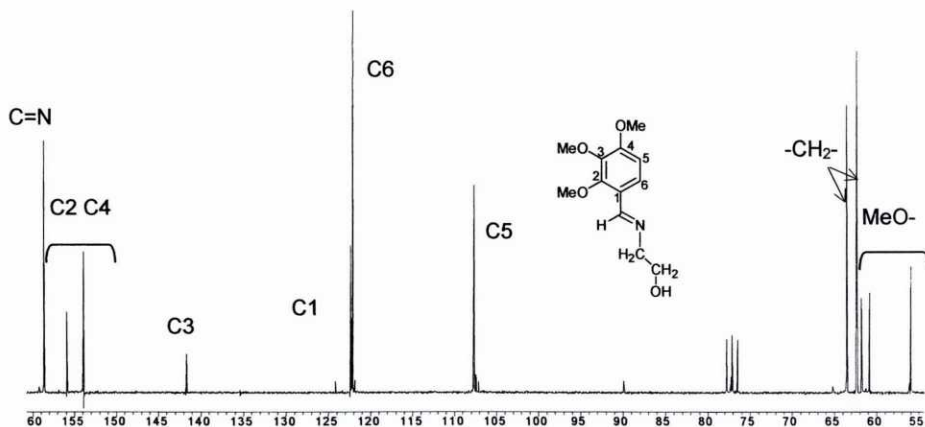
En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los ligandos **a** y **b**, la señal del carbono imínico aparece como un singlete en 158.3 y 158.6 ppm, respectivamente.

Por otra parte, las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios C1, C2, C3 y C7 del ligando **a** se observan entre 152.7 y 129.6 ppm, mientras que las de los terciarios, C4, C8, C9 y C10, aparecen a campo más alto, entre 126.9 y 124.2 ppm, y las del carbono C6, *orto* al grupo imino, y C5 aparecen a 119.0 y 114.6 ppm, respectivamente.





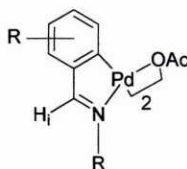
En cuanto al espectro del ligando **b**, los carbonos cuaternarios aparecen a 155.9 y 153.8 ppm (C2, C4), 141.7 ppm (C3) y 122.4 ppm (C1), observándose además dos señales para los carbonos C6 (122.1 ppm) y C5 (107.7 ppm) desplazadas, de nuevo, a campo alto con respecto al resto de las demás señales de los carbonos aromáticos.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **b**.

4.2.1. Complejos con ligandos acetato puente.

La reacción de los anteriores ligandos, **a-f**, con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro lleva a la obtención de complejos ciclometalados dímeros con ligandos acetato puente, **1a-1f**.



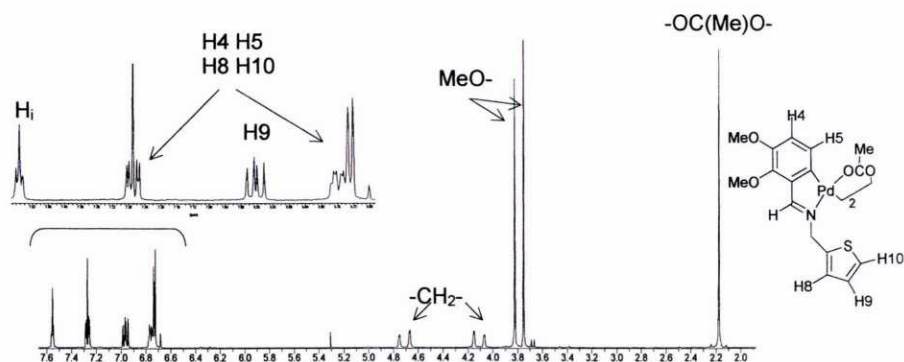
Los espectros de masas FAB de **1a** y **1b** muestran un "cluster" de picos centrados a m/z 852 y 808, respectivamente, cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para las especies dinucleares $[(\text{L-H})_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_2]^+$, ($\text{L}=\mathbf{a}, \mathbf{b}$).

Por otra parte, en los espectros de IR de todos estos compuestos se observa que la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ se encuentra desplazada entre $28\text{-}38\text{ cm}^{-1}$, a números de onda menores con respecto al caso de los ligandos libres, lo cual, concuerda, tal y como se comentó en apartados anteriores, con una interacción del tipo $\text{-C}=\text{N}:\rightarrow\text{Pd}$.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a** el protón imínico $\text{HC}=\text{N}$ se puede observar como una señal triplete [$^4J(\text{H}_1\text{CH}_2)=1.5\text{ Hz}$] a 7.55 ppm; es decir, ligeramente desplazada a campo alto con respecto a la señal del ligando libre, lo cual corrobora que la unión del grupo imino al Pd se realiza a través del par electrónico del nitrógeno.

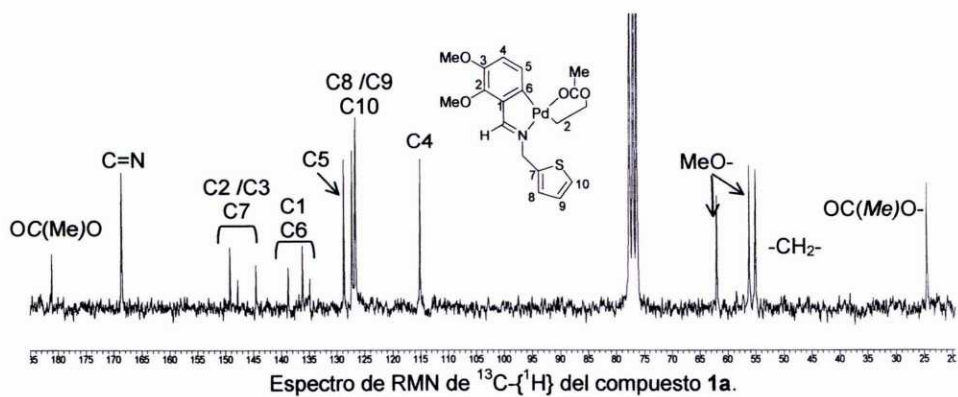
Discusión de resultados.

En cuanto a los protones del anillo fenílico de este complejo, la modificación más significativa respecto al ligando libre, es la desaparición de la señal del protón H6, confirmando así que ha tenido lugar la *ortometalación*. Los otros dos protones del fenilo, así como H8 y H10, aparecen como un multiplete entre 7.27 y 6.75 ppm; mientras que H9 aparece como un doblete a 6.96 ppm [$^3J(\text{H8H9})=3.4$ Hz, $^3J(\text{H9H10})=4.9$ Hz].



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a**.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de **1a** muestra las señales correspondientes a los carbonos C=N (168.6 ppm), C1 y C6 (138.7 y 136.2 ppm), desplazadas a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre, desplazamiento que es propio e indicativo de la formación del anillo ciclometalado.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **1a**.

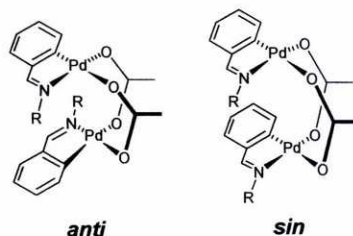
En cambio, no parece haberse producido la coordinación del heteroátomo (azufre en el ligando **a**, oxígeno en el **b**) al metal, ya que ni sus espectros de IR ni los de RMN muestran las particularidades que, más adelante, discutiremos como características de dicha coordinación.



Por otra parte, los espectros de IR de todos los compuestos (**1a-1f**) muestran dos bandas asignables a la vibración $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$, separadas en una magnitud que varía entre 142 y 167 cm^{-1} y que es característica de grupos acetato actuando como ligandos bidentados puente.

En el espectro de RMN de ^1H de **1a**, los protones de los metilos del acetato se observan como un señal singlete a 2.17 ppm . Además, su espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ muestra dos señales nuevas si lo comparamos con el espectro del ligando libre, una campo alto a 181.2 ppm y otra a campo bajo a 24.4 ppm , asignables, respectivamente, al $\text{C}_{\text{carboxílico}}$ $\text{OC}(\text{Me})\text{O}$ y al metilo del grupo acetato $\text{OC}(\text{Me})\text{O}$.

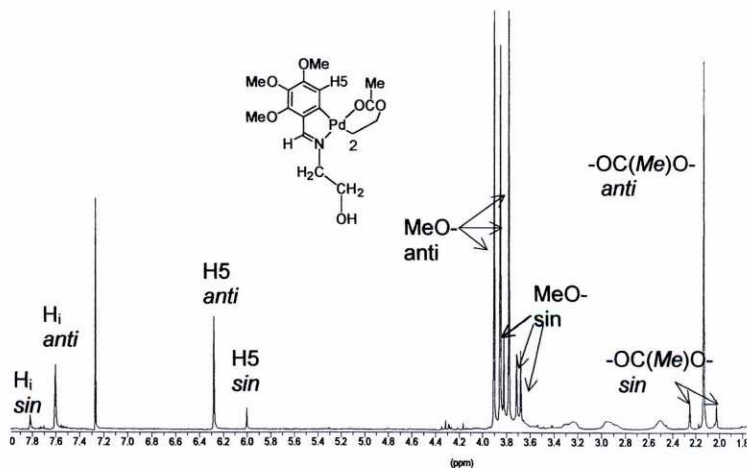
Como ya se comentó, los dímeros con puente acetato pueden presentar dos conformaciones según la disposición relativa de los ligandos imina:



En el isómero *sin*, los grupos metilo de los ligandos acetato tienen distinto entorno químico y en su espectro de RMN de ^1H deberían aparecer como dos señales singlete que integrarán, cada una de ellas, por tres protones. Mientras en el isómero *anti*, los entornos de los dos grupos metilo serán iguales, y aparecerá un único singlete, integrando por seis protones. Y lo mismo se podría decir de las señales de los carbonos del acetato: únicas en la especie *sin* y desdobladas en la especie *anti*.

Por consiguiente, y a la vista de todos los datos anteriores concluimos que el compuesto **1a** es el isómero *anti* del complejo ciclometalado dímico con ligandos acetato puente en el cual, los ligandos adoptan una disposición *trans* respecto a la unidad $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{Pd}$.

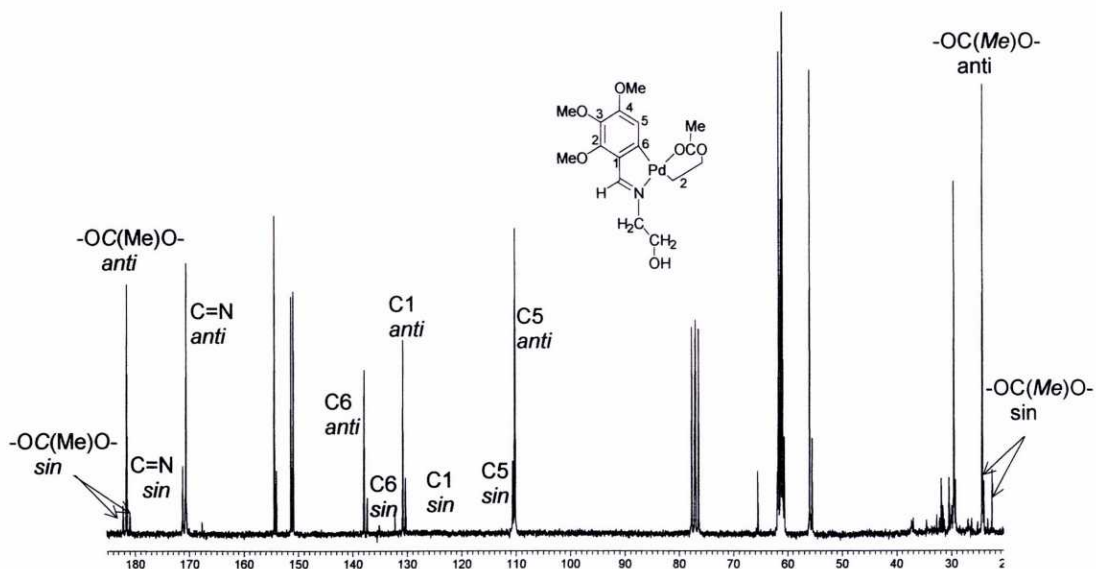
En el caso de los compuestos **1b-1f**, los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ muestran, en cambio, las señales del acetato propias de la mezcla de ambos conformémeros. Así, los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos muestran un singlete entre 2.01 y 2.19 ppm , correspondiente al isómero *anti*, y otros dos singletes, entre 1.94 y 2.05 ppm , y 1.98 y 2.25 ppm del isómero *sin*.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1b**.

Discusión de resultados.

Y lo mismo puede concluirse a partir de los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. En el del compuesto **1b** aparecen seis señales asignables a los carbonos de los acetatos; dos de ellas, a 181.5 ppm ($\text{C}_{\text{carboxílico}}$) y 24.4 ppm (C_{metilo}), corresponden al conformero *anti*, mientras que las otras cuatro, a 182.2 y 180.9 ppm ($\text{C}_{\text{carboxílico}}$) y 24.4 y 24.1 ppm (C_{metilo}), corresponden al *sin*.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **1b**.

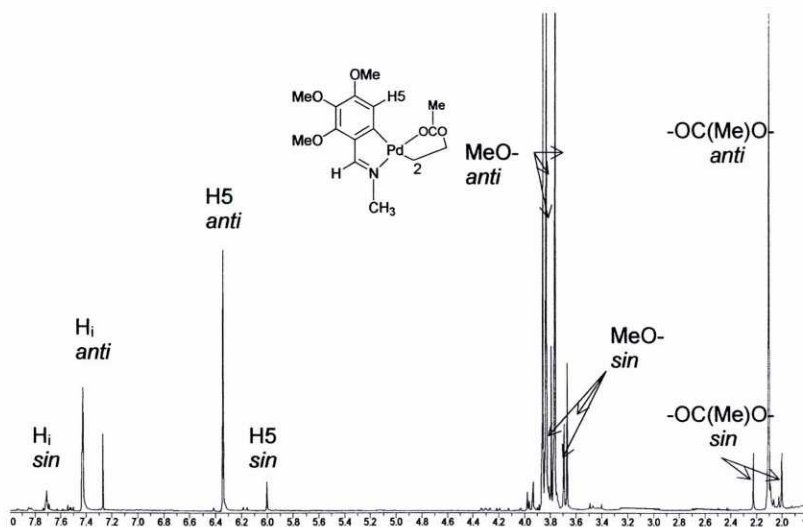
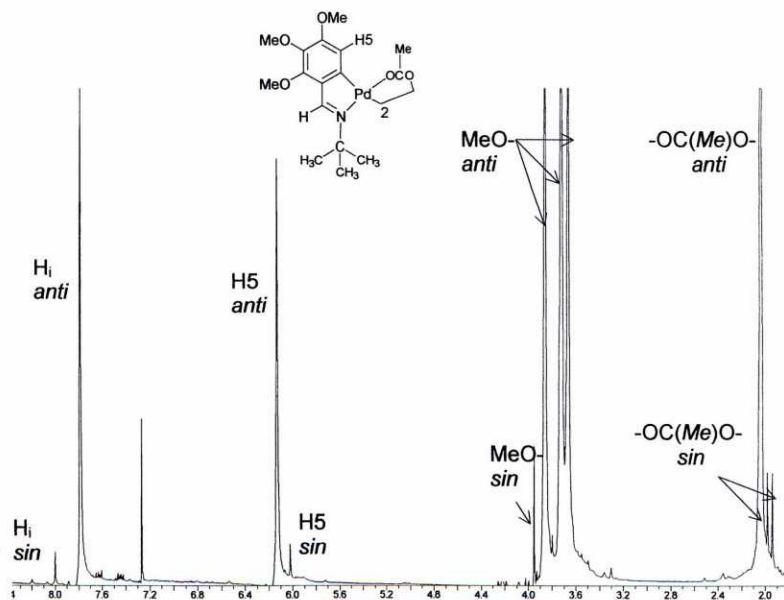
Naturalmente, la presencia de ambos conformeros se deja notar también en el desdoblamiento del resto de las señales de los espectros de estos compuesto, tal y como se discutirá más adelante.

Los valores relativos de las señales correspondientes a cada uno de los conformeros de **1b**, nos indican que en la disolución en deuteriocloroformo la proporción *anti/sin* es de ca. 5:1, proporción que es independiente de las condiciones de reacción y disolvente en las que se haya sintetizado el producto. En cambio, sí parece influir en dicha proporción el disolvente en el que se encuentre la muestra, ya que los espectros de RMN de ^1H nos muestran que pasa a ser de 3:1 en acetonitrilo- d^3 y de ca. 4:1 en acetona- d^6 y en DMSO- d^6 . Y aún cuando se ha conseguido separar por recristalización selectiva el isómero *sin*, las disoluciones en cloroformo tanto de éste como del residuo de la evaporación a sequedad de las aguas madres, han vuelto a mostrar la relación 5:1. Este comportamiento demuestra que nos encontramos ante una situación de equilibrio termodinámico que, por otra parte, se alcanza rápidamente. El hecho de que las disoluciones de complejos ciclotmetalados dimeros con ligandos acetato puente muestren equilibrios *sin* y *anti* no es demasiado frecuente, aunque sí se ha encontrado en otros casos^[31]. En el caso del complejo **1b**, la proporción del isómero *sin* en el equilibrio resulta comparativamente alta.

³¹ A) C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Alvarez-Valdes, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 5181. B) G. J. Gainsford, R. Mason, *J. Organomet. Chem.*, **80** (1974) 395. C) D. Freiesleben, K. Polborn, C. Robl, K. Sunkel, W. Beck, *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 1164.



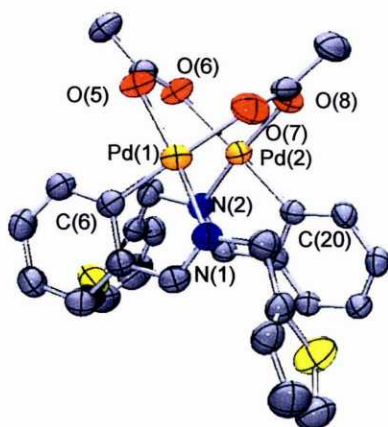
La particular estructura en "libro semiabierto" de estos dímeros (que demostraremos más adelante) nos hizo pensar en la posibilidad de que este equilibrio se viese gobernado por razones de tipo estérico y, para comprobarlo, se estudiaron las proporciones de ambos conforméromos en disoluciones en deuteriocloroformo de los complejos **1c-1f**, encontrándonos con que la proporción *anti/sin* resulta ser de 7.5:1 para **1c-1e**, pero pasa a ser de 28:1 en **1f**, en el que la disposición *sin* obliga a enfrentarse a los voluminosos sustituyentes terc-butilo.

Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1c**.Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1f**.

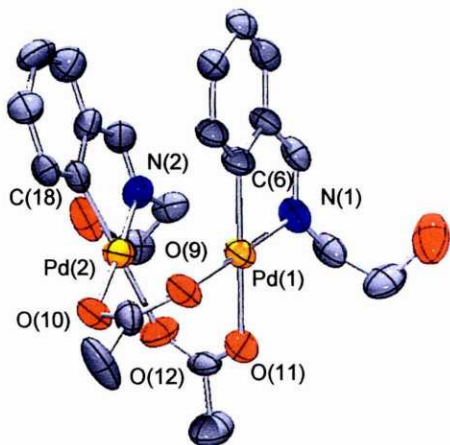
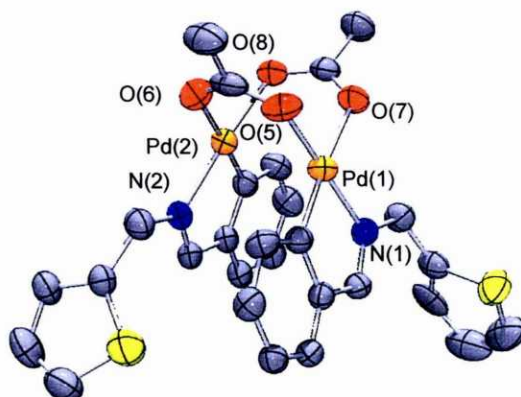
Discusión de resultados.

Por recristalización en cloroformo/n-hexano se han conseguido monocristales de **1a** y del isómero *sin* de **1b**, lo que nos ha permitido determinar la estructura molecular en estado sólido de ambos compuestos mediante difracción de RX. Aunque se ha determinado un gran número de estructuras cristalinas de compuestos ciclotmetalados dinucleares con ligandos acetato puente, la del complejo **1b** es el primer ejemplo publicado en el que se haya encontrado la disposición *sin* de los ligandos metalados.

La estructura molecular correspondiente a ambos compuestos contiene dos fragmentos ciclotmetalados en una disposición de “libro semiabierto” enlazados por dos ligandos acetato actuando como puente entre los átomos de paladio. Este se encuentra tetracoordinado con geometría planocuadrada ligeramente distorsionada, enlazado al átomo de C(6) del anillo fenílico y al átomo de nitrógeno imínico del ligando base de Schiff, estando ocupadas las otras dos posiciones de coordinación por los átomos de oxígeno de los ligandos acetato puente. No se observa coordinación al metal ni del azufre del ligando **a**, ni del oxígeno del **b**.



Estructura del compuesto **1a**.



Estructura del compuesto **1b**.



La suma de ángulos en torno al paladio(II) es, en ambos casos, de 360°, si bien la estructura de los ligandos impone al ángulo C-Pd-N un valor en torno a los 82° (ver tablas 62 y 65). Las distancias Pd(1)-Pd(2), de 2.876(3) Å en **1a** y de 2.851(1) Å en **1b**, similares a las encontradas en compuestos de este tipo^[32] y mayores del doble del radio covalente del paladio, muestran que no existe enlace entre ambos. Las distancias Pd-C_{metalado} tiene valores en torno a 1.96-1.97 Å, un poco más cortos que los esperados de la suma de los radios covalentes^[33], pero similares a los encontrados en compuestos ciclotmetalados de paladio(II) similares^{[15A], [19], [32], [34]}, cosa que podría indicar cierta donación π del metal al anillo aromático.

En cambio, las distancias Pd-N, con valores de 2.01-2.02 Å, concuerdan bien con la suma de los radios covalentes^[33] y con lo que se observa en casos parecidos^{[19], [32]}.

En cuanto a las distancias Pd-O, nos encontramos con dos valores, según se trate del oxígeno en *trans* al carbono (alrededor de 2.05 Å) o al nitrógeno (en torno a 2.13 Å), clara manifestación de la diferente "influencia *trans*" de estos dos átomos.

Volviendo sobre la cuestión de la estructura de "libro semiabierto" encontrada en los dos compuestos discutidos aquí y, tal como muestra la bibliografía, común a todos los complejos ciclotmetalados dímeros con ligandos acetato puente, ésta nos permite explicar el hecho de que en los espectros de RMN de ¹H de estos compuestos se observe sistemáticamente un importante apantallamiento de las señales de algunos protones: los que se encuentran enfrentados al anillo fenílico del segundo ligando ciclotmetalado, que se ven apantallados por sus corrientes de anillo.

Así, por ejemplo, en los espectros de los complejos **1b-1f** nos encontramos con dos señales correspondientes al protón del grupo imino: la correspondiente al isómero *sin*, en el intervalo comprendido entre 8.00 y 7.41 ppm, y la del *anti*, entre 7.79 y 7.27 ppm, apreciablemente apantallada, ya que en este confórmero el grupo imino de cada subunidad se encuentra justo encima del fenilo de la otra. Y lo mismo puede decirse de las señales de otros protones, como la de H5, que no vamos a pararnos a comentar aquí de manera pormenorizada, aunque sí creemos interesante señalar que, como consecuencia de la estructura plegada, los protones del grupo -CH₂- del ligando **a** dejan de ser equivalentes, mostrándose como sendos doble dobles [³JCH₂CH₂=8.7 Hz] [⁴J(H_iCH₂)=1.5 Hz].

De cualquier modo, dicho apantallamiento nos sirve de prueba de que la estructura plegada encontrada en los complejos sobre los que se ha podido llevar a cabo difracción de rayos X es compartida por todos los que hemos preparado.

³² B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortiueira, J.M. Vila, J. J. Fernández., *J. Organomet. Chem.*, **598** (2000) 71.

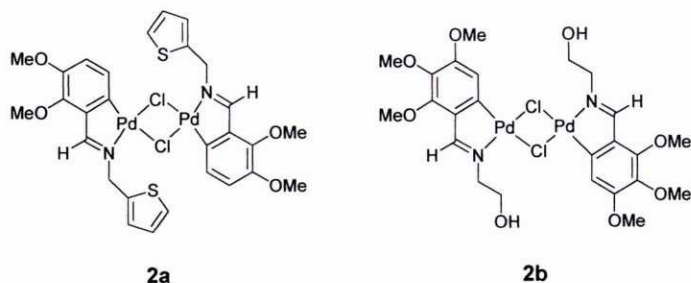
³³ L. Pauling. "The Nature of the Chemical Bond". 3rd ed., Cornell University Press, New York, (1960).

³⁴ M. Lousame, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortiueira, J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 2055.

Discusión de resultados.

4.2.2. Complejos con ligandos cloro puente

La reacción de metátesis de los compuestos **1a** y **1b** con NaCl en Me₂CO/H₂O a temperatura ambiente conduce a la sustitución de los acetatos por cloros, dando lugar a los compuestos **2a** y **2b** para los que proponemos también una estructura dimérica:

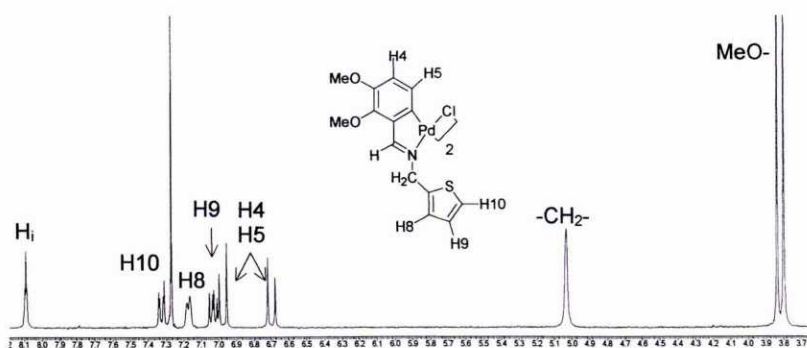


En efecto, el espectro de masas FAB de **2a** muestra el patrón de señales correspondiente al fragmento [(L-H)₂Pd₂Cl]⁺ originado por la pérdida de un ligando cloro, mientras que en el de **2b** se puede observar el correspondiente al ión [(L-H)₂Pd₂Cl₂Na]⁺ (L-H representa al correspondiente ligando desprotonado en C6).

Los espectros de IR y de RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} muestran pocas diferencias con los de los complejos de partida, salvo las que resultan de la desaparición del acetato, aunque sí cabe señalar que en los espectros de **2a** y **2b** no se observan los apantallamientos que mostraban los protones de los ligandos en los dímeros con ligandos acetato puente **1a** y **1b**.

Esto se debe a que su estructura ya no se encuentra plegada, sino que debe ser plana, por lo que los protones de cada ligando ya no se encuentran sometidos a las corrientes de anillo del otro. Esta afirmación concuerda con el hecho de que los protones del grupo -CH₂- de **2a** han dejado de ser diastereotópicos, por lo que dan lugar a un único singlete.

Por otra parte, ni en el espectro **2a** ni en el de **2b** se observan señales duplicadas para sus protones, por lo que es de concluir que en este caso no existe un equilibrio entre conformeros *sin* y *anti* como el que se observaba en los derivados con puentes acetato, sino que existe uno solo de ellos; probablemente el *anti*.

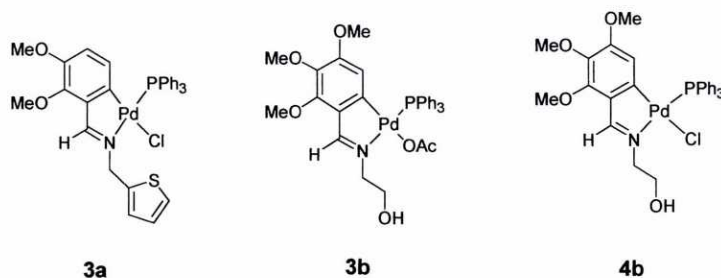


Espectro de RMN de ¹H del compuesto **2a**.



4.2.3. Complejos monómeros neutros con trifenilfosfina.

Los complejos dímeros ciclometalados **2a**, **1b** y **2b** reaccionan con trifenilfosfina para dar lugar a los compuestos **3a**, **3b** y **4b**, respectivamente, para los que se han propuesto las estructuras mononucleares de la figura:



Los espectros de masas FAB muestra "clusters" de picos centrados a m/z 665 y 666 correspondientes a $[(L-H)PdPPh_3Cl]^+$ y $[(L-H)PdPPh_3OAcH]^+$, $[(L-H)]$ representa al correspondiente ligando ciclometalado desprotonado en C6] para los compuestos **3a** y **3b**, respectivamente y cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para dichas estructuras mononucleares. Se observan además los grupos de señales correspondientes al fragmento $[(L-H)PdY]^+$, donde Y representa el ligando cloro o acetato, centrados a m/z 606 para **3b** y **4b**.

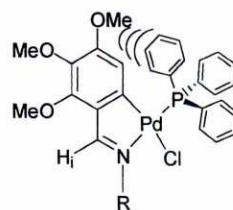
De nuevo, los espectros de IR y RMN de 1H y $^{13}C\{-^1H\}$, cuyos resultados se encuentran resumidos en las tablas 9, 10, 23 y 24 y que no vamos a discutir pormenorizadamente, demuestran la ciclometalación de los ligandos. Sí es de reseñar que en el IR de **3b** aparecen dos bandas correspondientes a las vibraciones $\nu_s(COO)$ y $\nu_{as}(COO)$, cuya posición, a 1290 y 1570 cm^{-1} , respectivamente, y la diferencia de frecuencia entre ambas, 280 cm^{-1} , muestran que el acetato se encuentra actuando como ligando terminal.

También es preciso señalar (ver tablas 23 y 24) que en los espectros de RMN de 1H tanto la señal del protón imínico como la de H5 aparecen desdobladas por acoplamiento con el átomo de ^{31}P de la fosfina, nueva prueba de la coordinación de los ligandos al metal tanto a través del grupo imino como del C6. Además, los valores relativamente altos de la constante de acoplamiento del protón imínico al fósforo, con valores que van desde 6.6 a 8.3 Hz, permiten afirmar que el ligando trifenilfosfina se encuentra en *trans*-N y no en *trans*-C ya que en este último caso no se llegaría a observar dicho acoplamiento^{[13], [14], [15]}.

En cambio, los acoplamientos de H5 son menores (con valores entre 5.8 y 6.3 Hz), lo que concuerda, de nuevo, con una disposición de la fosfina en *trans* al nitrógeno.

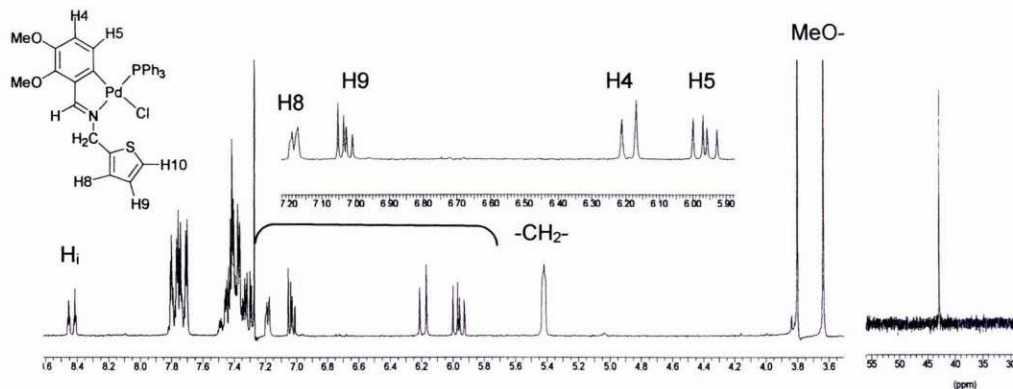
Por otra parte, la señal de H5 se observa a campo inusualmente bajo; 5.96 ppm en **3a**, 5.70 ppm en **3b** y 5.74 ppm en **4b**.

Esto es consecuencia de la coordinación *trans*-N de la fosfina, que hace que el H5 quede situado muy próximo a los fenilos de la misma, que lo desapantallan por efecto de sus corrientes de anillo. Y un efecto similar lo sufren también los protones del grupo metoxilo en 4 de los compuestos **3b** y **4b**, situados también en las proximidades de dichos fenilos.

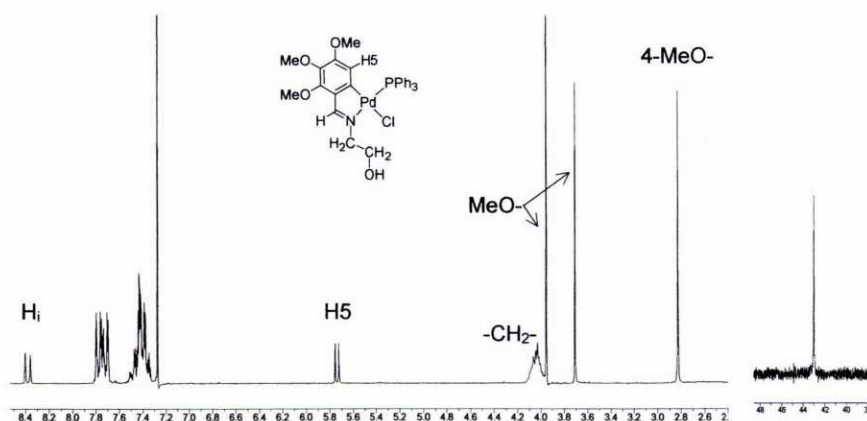


Discusión de resultados.

Los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestran en los tres casos una única señal singlete entre 43.0 y 40.8 ppm, valor concordante también con el esperado para la coordinación del fósforo al paladio en disposición *trans* al nitrógeno del grupo imino.



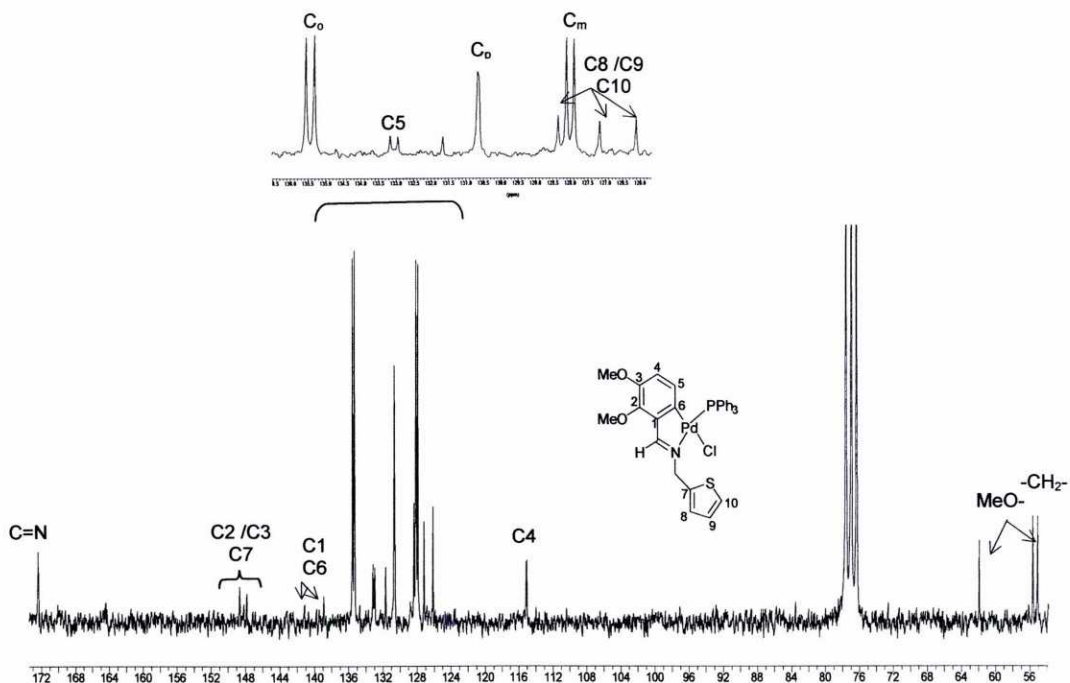
Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **3a**.



Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **4b**.

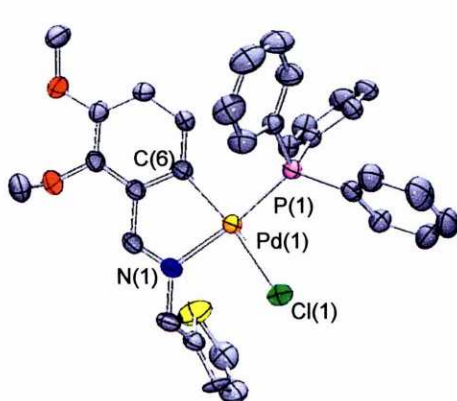
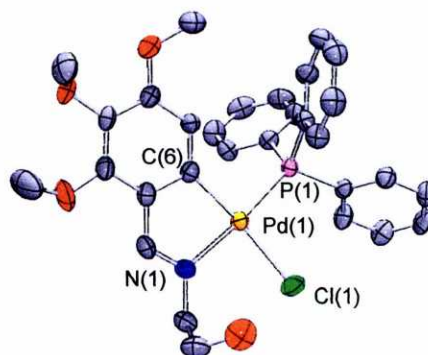
Como ocurría en los espectros de RMN de ^1H , los de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de estos compuestos muestran algunas señales desdobladas por el acoplamiento con el ^{31}P , en concreto, las correspondientes al carbono del grupo imino y al C5; y en el caso de **3a**, también la de C4.

En cambio, el acoplamiento del C6 resulta muy débil (caso de **4b**) o ni siquiera llega a observarse (como en **3a**). Esto es una constante para los carbonos metalados en *cis* al ligando fosfina^[13-15].

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3a**.

La recristalización de **3a** en diclorometano/*n*-hexano y de **4b** en cloroformo permitieron obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de RX. Ambas especies están constituidas por el agregado de moléculas discretas separadas por distancias de van der Waals. En el caso del compuesto **3a** la unidad asimétrica del cristal contiene dos moléculas.

El átomo de paladio presenta en ambos compuestos una coordinación planocuadrada ligeramente distorsionada, en la cual dicho átomo se encuentra enlazado al átomo de carbono C6 del anillo fenílico, al nitrógeno imínico del ligando base de Schiff, a un átomo del ligando aniónico (cloro u oxígeno) y al átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina.

Estructura cristalina de **3a**.Estructura cristalina de **4b**.

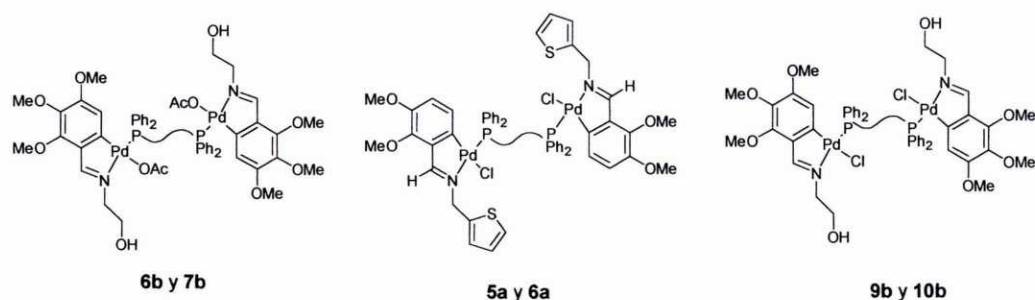
Discusión de resultados.

Aunque en ambos compuestos la suma de los cuatro ángulos con vértice en el paladio es de 360° , aproximadamente, el ángulo C-Pd-N vale sólo 81° , debido a los requerimientos geométricos del ligando. Tanto las distancias paladio-carbono como las paladio-nitrógeno, en torno a 2.05 y 2.09 Å, respectivamente, concuerdan con las observadas en compuestos similares^{[15A], [35]}, como sucede, asimismo, con las metal-halógeno y metal-fósforo^[15A].

El átomo de azufre del compuesto **3a** no se ve envuelto en interacciones ni intra ni intermoleculares. Sin embargo, en el compuesto **4b** se observa la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el grupo -OH, y ligando cloro terminal (distancia O(1)-Cl(1) 3.08(6) Å, ángulo O-H-Cl 173.8°).

4.2.4. Complejos dinucleares con difosfinas puente.

La reacción ente las difosfinas dppp y dppb y los complejos dímeros con puentes acetato, **1b**, o cloro, **2a** y **2b**, en relación molar 1:1 conduce, respectivamente, a los compuestos **6b** y **7b**, **5a** y **6a** y **9b** y **10b**.

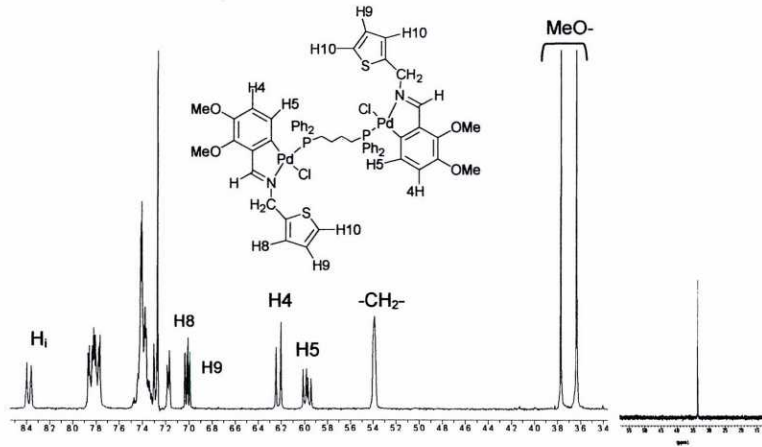


Los espectros de IR y de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (ver tablas 9, 10, 23, 24, 37 y 38) nos muestran, sobre la base de los argumentos empleados anteriormente, que los ligandos base de Schiff se mantienen ciclometalados; la fosfina coordinada en *trans* al nitrógeno, y el acetato o el cloro actuando como ligandos terminales.

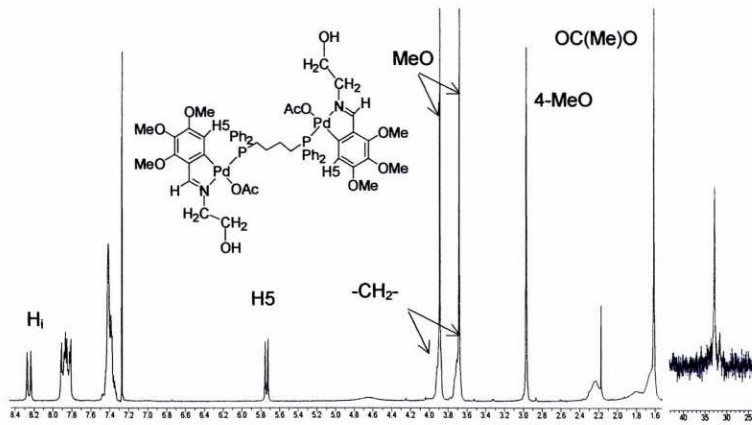
Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ presentan un único singlete, entre 30.2 y 34.5 ppm desplazado a campo bajo con respecto a la señal de la correspondiente difosfina libre, lo que nos indica que ambos átomos de fósforo están coordinados de modo equivalente y, precisamente, en disposición *trans* al átomo de nitrógeno imínico.

En el caso de **2b** también se llevó a cabo la reacción con el 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, obteniéndose **11b**, compuesto que, con las obvias diferencias, es enteramente similar a los anteriores.

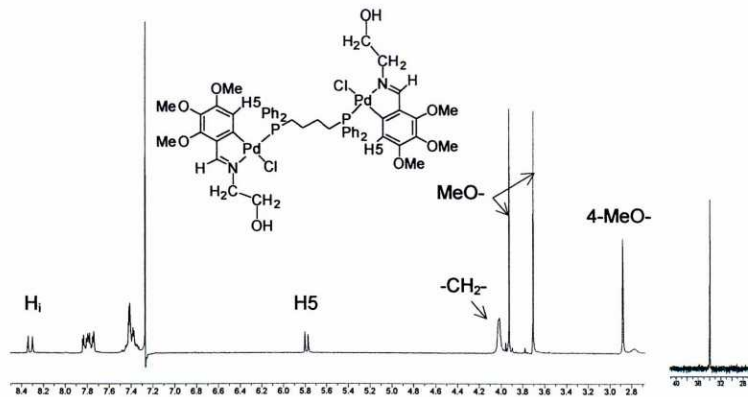
³⁵A. Fernández, M. López Torres, A. Suárez, M. Ortuqieira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **598** (2000) 1.



Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto 6a.

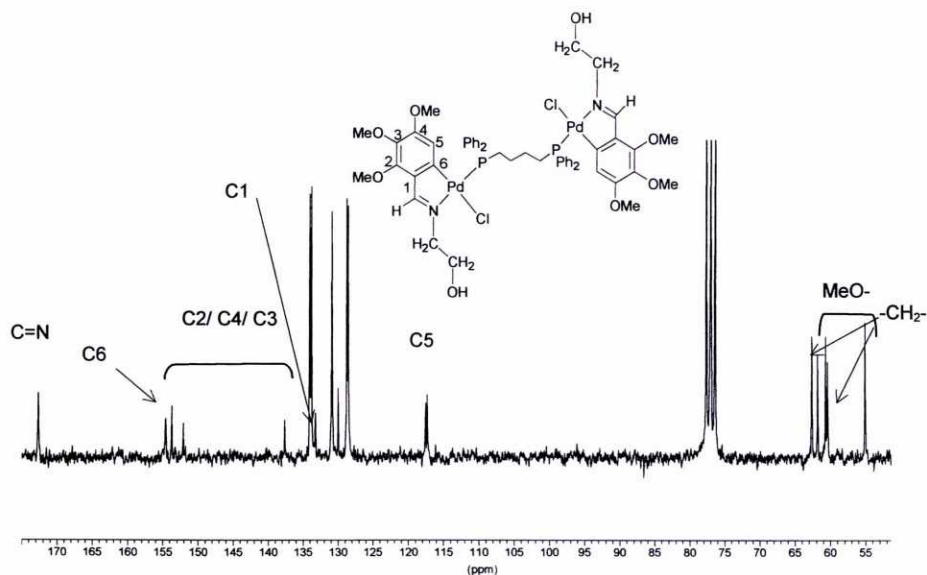


Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto 7b.



Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto 10b.

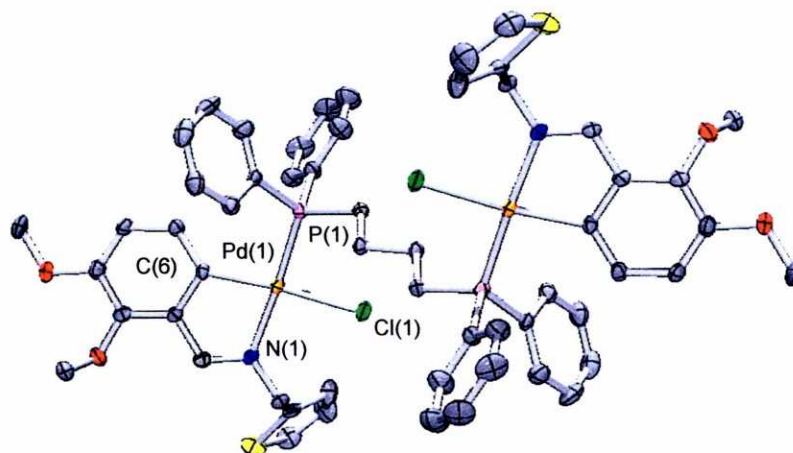
Discusión de resultados.



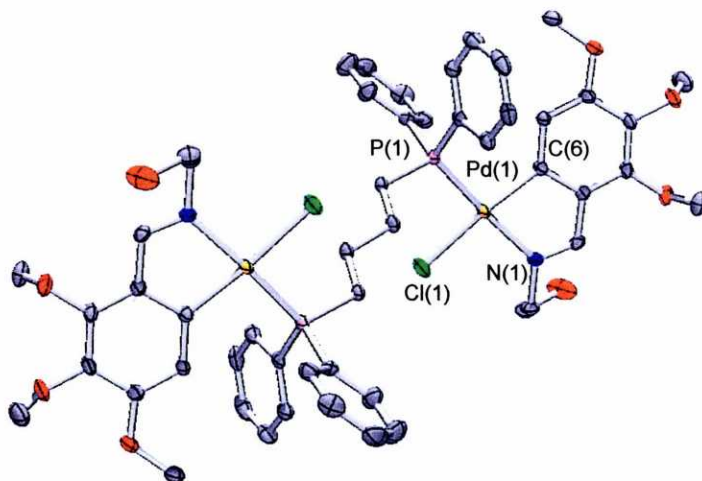
Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **10b**

Se ha podido determinar la estructura molecular por difracción de rayos X de monocristale de los compuestos **6a** y **10b** obtenidos mediante recristalización en diclorometano/hexano y cloroformo/hexano, respectivamente. En ambos casos, la unidad asimétrica contiene media molécula de la especie dinuclear, una del disolvente, diclorometano ó cloroformo, respectivamente, y en el caso de **10b**, media molécula de agua.

En los dos compuestos cada átomo de paladio está coordinado en disposición planocuadrada ligeramente distorsionada a un átomo de fósforo de la difosfina dppb, al C6 del anillo fenílico, al nitrógeno imínico y a un ligando cloro.

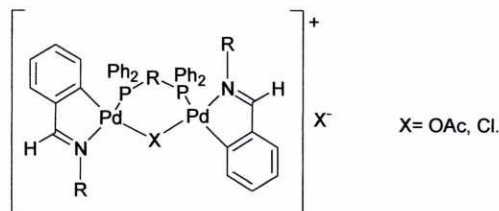


Estructura cristalina del compuesto **6a**.

Estructura cristalina del compuesto **10b**.

Nuevamente (ver tablas 64 y 67), la suma de ángulos en el entorno del átomo de paladio es de, aproximadamente, 360° ; siendo el ángulo C(6)-Pd(1)-N(1) del orden de 81° y las distancias de enlace al metal similares a las que ya hemos discutido^{[15A], [35]}. En todo caso, no se observa coordinación ni del oxígeno ni del azufre.

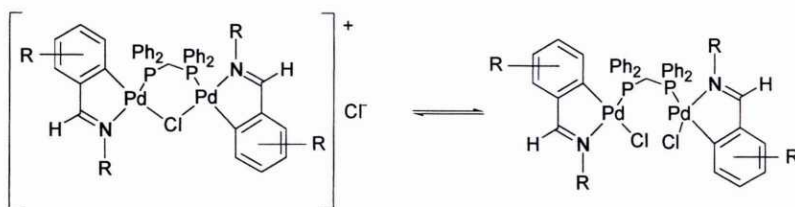
Ahora bien, en el caso de que la difosfina puente sea de cadena muy corta, como la dppm, cabe la posibilidad de que los átomos de paladio se encuentren lo suficientemente cerca como para que el ligando aniónico, acetato ó cloruro, pueda actuar a su vez como puente, dando lugar así a complejos catiónicos:



Este parece ser el caso del compuesto **8b**, preparado por reacción entre esta difosfina y el dímero con puentes cloro **2b**, ya que la conductividad de su disolución en acetonitrilo es la esperada para un electrolito 1:1. En cambio, las disoluciones de **4a** y **5b**, productos obtenidos al tratar con la dppm **2a** y **1b**, respectivamente, muestran una conductividad en disolución mayor de la que correspondería al complejo neutro, pero más baja de la prevista para el electrolito 1:1.

Discusión de resultados.

Esto podría interpretarse como evidencia de la existencia de un equilibrio en disolución entre ambas formas, tal como se ha descrito anteriormente en casos similares^[36].

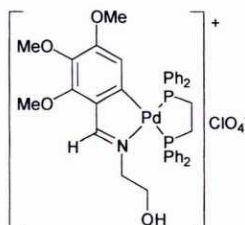


Es significativo que la diferencia en números de onda entre las bandas $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ en el espectro de IR de **5b** en fase sólida sea de 287 cm^{-1} , como corresponde al acetato actuando como ligando monodentado. Esto querría decir que en el sólido o bien sólo existe la especie neutra o bien la proporción de la iónica es demasiado baja para ponerse de manifiesto en IR.

Por lo demás, los espectros de RMN de estos tres compuestos no son apreciablemente diferentes de los de los correspondientes derivados de las difosfinas de cadena más larga; pero esto no debe extrañarnos, ya que es más que probable que el equilibrio dinámico en disolución sea demasiado rápido para ser detectado a la escala de tiempos de esta técnica.

4.2.5. Complejo con 1,2-bis(difenilfosfino)etano actuando como ligando bidentado quelatante

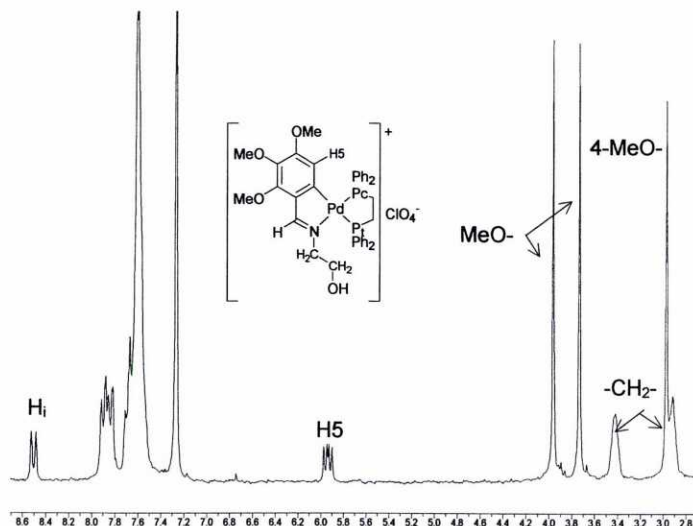
La reacción del compuesto **2b** con la difosfina dppe en relación molar 1:2 en acetona/agua y con adición de exceso de perclorato sódico conduce a la obtención del compuesto ciclometalado **12b**.



12b

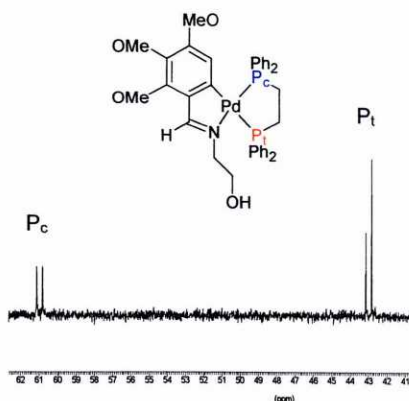
En el espectro de RMN de ¹H de este compuesto nos encontramos con que la señal del protón HC=N aparece como un doblete a 8.50 ppm debido al acoplamiento con el átomo de ³¹P *trans* al átomo de nitrógeno [⁴J(PHi) = 8.3 Hz]. En cambio, el protón H5 da lugar a una señal doble doblete, a 5.93 ppm, por acoplamiento con los dos átomos de fósforo [*trans*-⁴J(PH5) = 8.8 Hz; *cis*-⁴J(PH5) = 5.8 Hz]; lo que, junto con los resultados de la espectroscopia de IR, demuestran la ciclometalación del ligando, si bien no entraremos a discutirlos una vez más, ya que son similares a los expuestos en los complejos discutidos anteriormente.

³⁶ J. M. Vila, M. Gayoso, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, N. A. Baley y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **471** (1994) 259.

Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7b**.

También los datos aportados por la espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ confirman la permanencia del anillo ciclometalado, así como la coordinación del ligando fosfina. Aquí sí que deseamos indicar que el carbono imínico sólo muestra acoplamiento con el fósforo en *trans* al nitrógeno [$^3J(\text{PC}_i)=4.5$ Hz], apareciendo como un doblete a 179.4 ppm, mientras que C6 sí está acoplado con ambos [$^{trans_N}\text{-}^2J(\text{PC6})=12.0$ Hz; $^{cis_N}\text{-}^2J(\text{PC6})=5.6$ Hz].

En el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observan dos dobletes correspondientes a los dos átomos de fósforo, químicamente no equivalentes y acoplados entre sí [$^2J(\text{PP})=25.4$ Hz]. El átomo de fósforo *trans* al carbono metalado (P_t) aparece a 43.0 ppm, mientras que el *cis* a dicho carbono (P_c) se observa a 61.0 ppm.

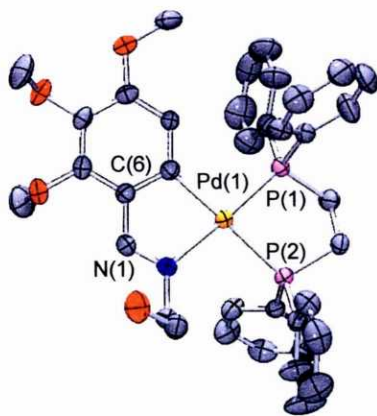
Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **7b**.

Discusión de resultados.

La estructura propuesta se ve confirmada, por otra parte, tanto por el valor de la conductividad en disolución, que demuestra que se trata de un electrolito 1:1, como por su espectro de masas FAB, en el que se puede observar, centrado a m/z 742, el patrón de señales correspondiente al fragmento que resulta de la pérdida del contraión $[(L-H)Pd(dppe)]^+$.

Por evaporación lenta de su disolución en cloroformo se han obtenido cristales de **12b** adecuados para la resolución de su estructura molecular por difracción de RX. La unidad asimétrica del cristal contiene un catión de $[Pd\{2,3,4-(MeO)_3C_6HC(H)=NCH_2CH_2OH\}\{PPh_2(CH_2)_2PPh_2-P,P\}]^+$ y un anión ClO_4^- .

El átomo de paladio se encuentra, una vez más, en coordinación planocuadrada, enlazado al C(6) del anillo fenílico [$d_0 = 2.052(4)$ Å], al nitrógeno imínico N(1) [$d_0 = 2.108(3)$ Å], y a los dos átomos de fósforo P(1) y P(2) [2.256(1) y 2.333(1) Å, respectivamente], del ligando difosfina dppe, mostrando la diferente "influencia trans" ejercida por el carbono y el nitrógeno^{[11A], [16], [37]}.



Estructura cristalina del compuesto **12b**.

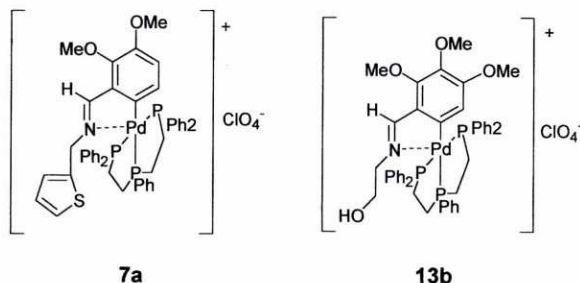
La suma de ángulos en torno al paladio es de 360° , aproximadamente; siendo la distorsión más notable la de los ángulos C(6)-Pd(1)-N(1) [$80.6(1)^\circ$] y N(1)-Pd(1)-P(2) [$98.8(9)^\circ$].

Se detecta interacción tipo enlace de hidrógeno entre el grupo O-H del ligando y el átomo de oxígeno O(3s) del anión perclorato [distancia O(1)-O(3s) 3.021(6) Å, ángulo O(1)-H(1)---O(3s) 156°].

³⁷C. Cativiela, L. R. Falvello, J. C. Ginés, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia., *New J. Chem.*, **25** (2001), 344.

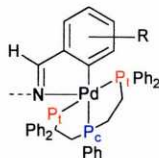
4.2.6. Complejos con la fosfina tridentada bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina.

La reacción de los compuestos **2a** y **2b** con la la trifosfina trifos en relación molar 1:2 en acetona/agua y en presencia de perclorato sódico conduce a los compuestos ciclotmetalados **7a** y **13b**.



Las medidas de conductividad indican que se trata en ambos casos de electrolitos 1:1. El espectro de masas FAB del compuesto **13b** muestra un patrón de picos, centrado a m/z 979, que se corresponde con lo previsto para el ión molecular $[(L-H)Pd(\text{trifos})ClO_4]^+$, mientras que el de **7a** muestra, centrado en m/z 902, el patrón del fragmento $[(L-H)Pd(\text{trifos})]^+$.

Los espectros de $^{31}P\{-^1H\}$ muestran un triplete, a 90.1 ppm (**7a**) y 86.0 ppm (**13b**), y un doblete, a 43.3 ppm (**7a**) y 44.5 ppm (**13b**), [$^2J(PP)=27.1$ Hz (**7a**) y 26.3 Hz (**13b**)], que corresponden, respectivamente, al fósforo central y a los terminales, lo que muestra que la fosfina está coordinada al paladio a través de los tres átomos de fósforo, siendo equivalentes las posiciones de coordinación de ambos fósforos terminales.

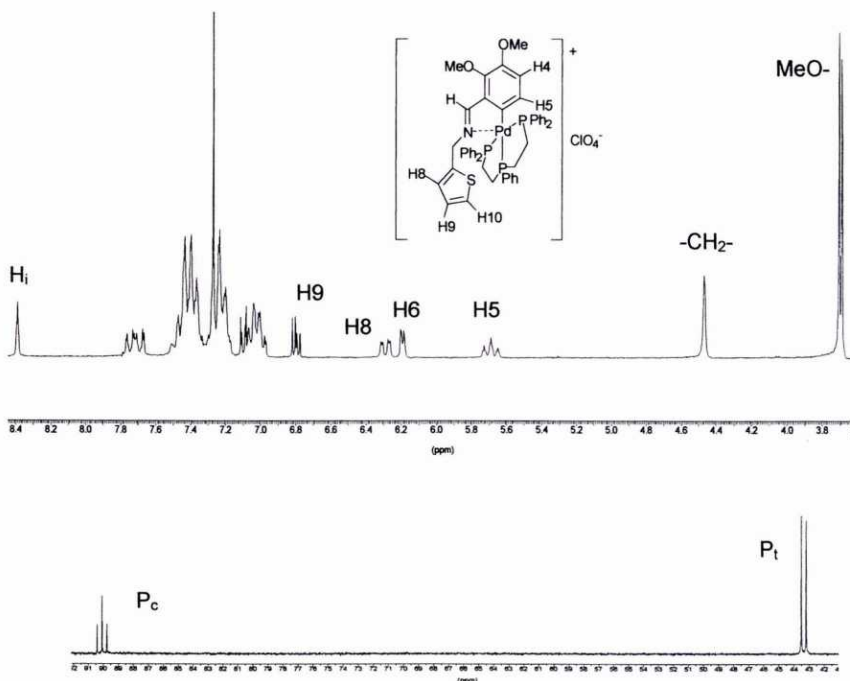


El protón H5 aparece en el espectro de RMN de **7a** como un triplete a 5.69 ppm, acoplado a H4 y al fósforo central [$^4J(P_C H5)=7.8$ Hz] y en el de **13b** como doblete de tripletes, a 5.25 ppm, acoplado con H4 y con los tres átomos de fósforo, [$^4J(P_C H5)=8.8$ Hz], [$^4J(P_i H5)=2.4$ Hz]; de modo que en ambos casos se mantiene el enlace Pd-C.

Y aunque los espectros de RNM de 1H muestran que el protón azometínico no se encuentra acoplado con los átomos de fósforo, el de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ nos muestra, en el caso del compuesto **13b**, acoplamiento entre el carbono del grupo imino y el fósforo central, [$^3J(P_C-C_i)=5.7$ Hz]. Además, la banda $\nu(C=N)$ en los IR de ambos aparece en torno a $1613\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$. De modo que es preciso reconocer que también existe interacción de enlace Pd-N.

Por tanto, estamos ante nuevos ejemplos de compuestos pentacoordinados del paladio, como los encontrados en otros trabajos con la trifos^{[17], [24], [38]}.

³⁸M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, M^a T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. Vila y H. Adams, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 4583.

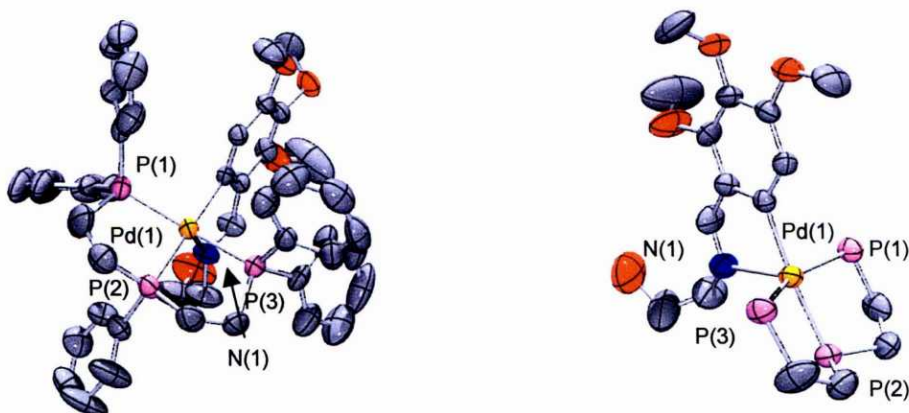


Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **7a**.

Afortunadamente, la lenta evaporación de una disolución de **13b** en cloroformo permitió crecer monocristales adecuados para la resolución de su estructura molecular por difracción de RX.

La unidad asimétrica de éstos está constituida por un anión ClO_4^- y un catión de $[\text{Pd}\{2,3,4\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{HC(H)=NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2\text{PPh-}P,P,P\}]^+$.

En este último el átomo de paladio se encuentra pentacoordinado, enlazado al C(6) del anillo fenílico, al nitrógeno imino N(1) y a los tres átomos de fósforo P(1), P(2) y P(3) del ligando trifos.



Estructura cristalina del compuesto **13b**.

(en la figura de la derecha se han omitido los anillos fenilo del ligando trifos)

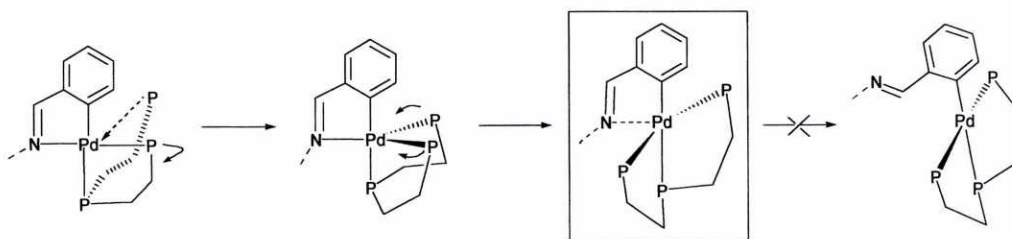


La distancia de enlace Pd(1)-C(6), de 2.064(4) Å, y las Pd-P, de 2.289(1), P(1), 2.277(1), P(2), y 2.324(1), P(3), son similares a las encontradas en otros complejos pentacoordinados^{[15], [36]} y sugieren la posible existencia de un ligero carácter de enlace múltiple entre los átomos de fósforo del ligando y el átomo de paladio.

En cambio, la Pd(1)-N(1), de 2.480(3) Å, es apreciablemente mayor que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, como suele ocurrir en complejos pentacoordinados de Pd(II)^{[38], [39]}.

En primera instancia, la coordinación en torno al átomo de paladio puede describirse como bpiramidal trigonal, con los átomos de nitrógeno y fósforo terminales en el plano ecuatorial y el carbono metalado y el fósforo central en las posiciones apicales. Sin embargo, los valores de los ángulos de enlace (ver tabla 69) son, quizá, más próximos a los teóricos para una coordinación piramidal de base cuadrada, con el nitrógeno en la cúspide.

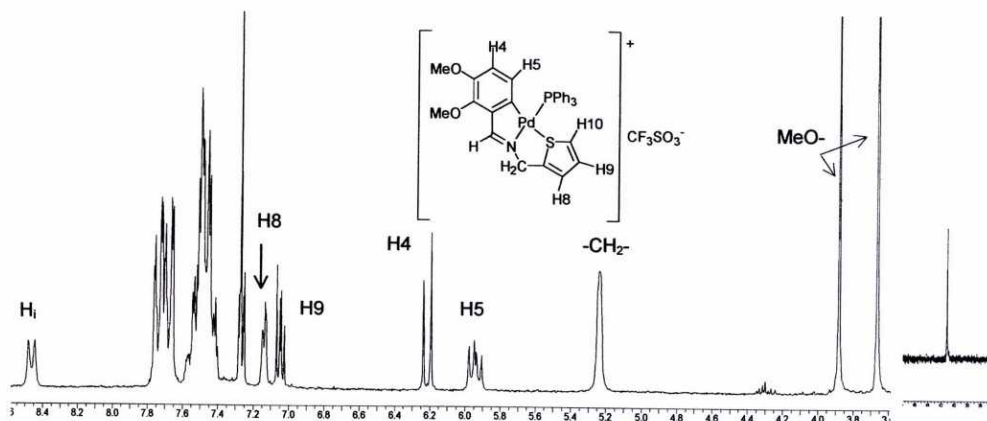
De manera que el complejo podría considerarse como el "agostamiento" del intermedio pentacoordinado de la reacción de sustitución del nitrógeno imínico por uno de los átomos de fósforo terminales, inmediatamente antes de que el nitrógeno llegue a abandonar por completo la esfera de coordinación del paladio:



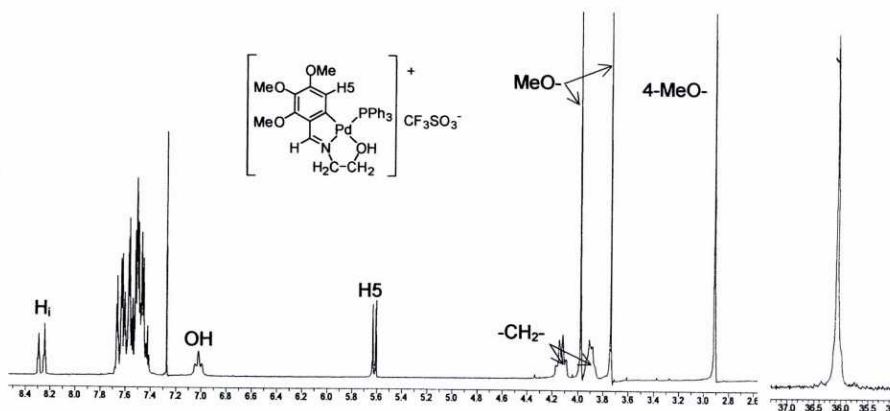
Por otra parte, en el cristal existen interacciones tipo enlace de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el átomo de oxígeno O(7) del anión perclorato [distancia O(1)-O(7) 2.692(3) Å, ángulo O(1)-H(4)---O(7) 167.3°]

³⁹ F. Cecconi, A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 211.

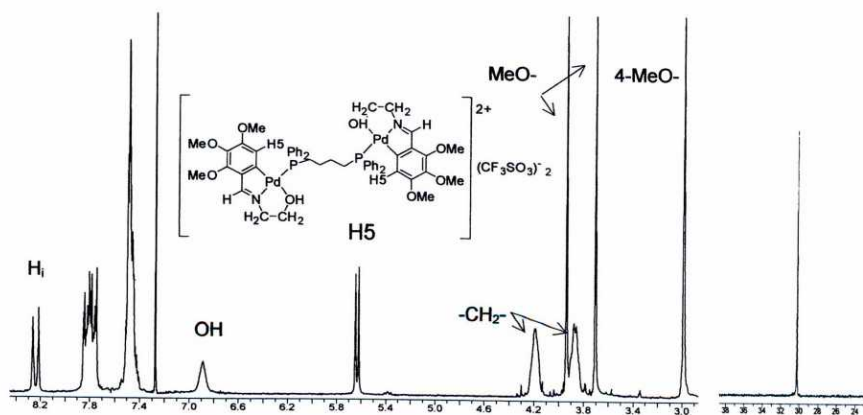
Por consiguiente podemos afirmar que como consecuencia del desplazamiento del ligando Cl, precipitado como cloruro de plata (AgCl), se ha formado el enlace Pd-S en el caso del compuesto **8a** y Pd-O en **14b** y **15b**, originándose un nuevo anillo quelato inorgánico y comportándose el ligando base de Schiff como tridentado [C,N,S] o [C, N, O].



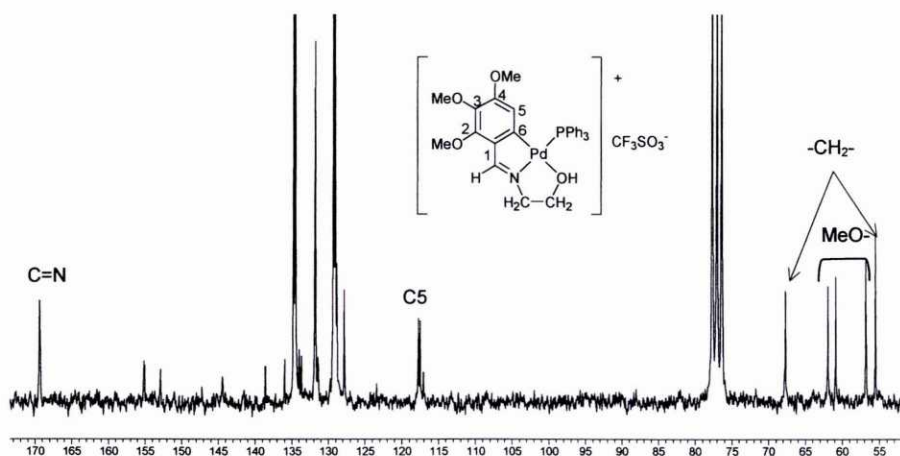
Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **8a**.



Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **14b**.



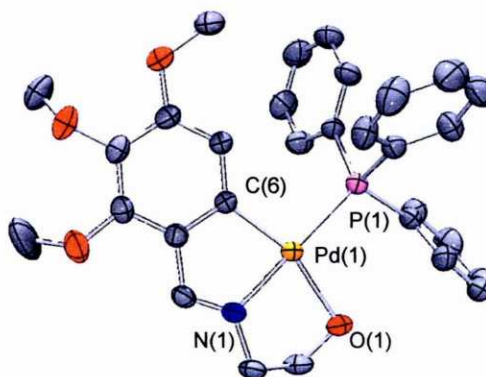
Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **15b**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14b**.

Esto se ve confirmado en el caso de **14b** por la resolución de su estructura molecular por difracción de rayos X, llevada a cabo sobre un monocristal, obtenido por lenta evaporación de la disolución en cloroformo, cuya unidad asimétrica contiene un catión $[\text{Pd}\{2,3,4-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{HC}(\text{H})=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}(\text{PPh}_3)]^+$ y un anión CF_3SO_3^- .

El átomo de paladio se encuentra tetracoordinado en una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada al C6 del anillo fenílico, al nitrógeno imino N, al O del grupo hidroxilo y al átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina.



Estructura cristalina de **14b**.

Aunque la suma de ángulos entorno del átomo de paladio es de 360° , los ángulos $\text{C}(6)\text{-Pd}(1)\text{-N}(1)$, de $81.31(7)^\circ$, y $\text{N}(1)\text{-Pd}(1)\text{-O}(1)$, de $78.46(1)^\circ$, difieren apreciablemente del teórico de 90° , debido, sin duda, a los requerimientos geométricos del ligando.

La distancia $\text{Pd-O}(1)$, $2.208(1) \text{ \AA}$, es mayor que el valor esperado de $1.97 \text{ \AA}^{[40]}$, lo cual muestra la influencia *trans* del átomo de carbono fenílico.

En cuanto a las distancias Pd-C y Pd-N , son ligeramente más cortas que las encontradas en **4b**. También se observa interacción de enlace de hidrógeno entre el grupo OH y el anión: distancia $\text{O}(1)\text{-O}(2s)$ $3.783(3) \text{ \AA}$, ángulo $\text{O}(1)\text{-H}(1)\text{---O}(2s)$, 165° .

⁴⁰ A) B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams y J. C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4160.

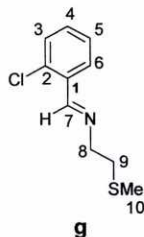
B) A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome y F. R. Fronczek, *Organometallics*, **13** (1994) 4912.

C) A. Yoneda, M. Ouchi, T. Hakushi, G. R. Newkome y F. R. Fronczek, *Chem. Lett.*, (1993) 709.



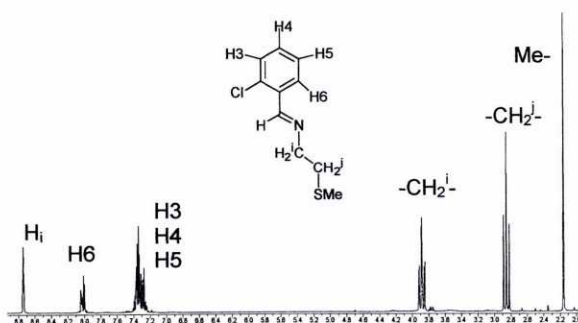
4.3. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO **g**.

El ligando **g** se obtiene por condensación del 2-clorobenzaldehído con 2-metiltoetilamina a reflujo en cloroformo.



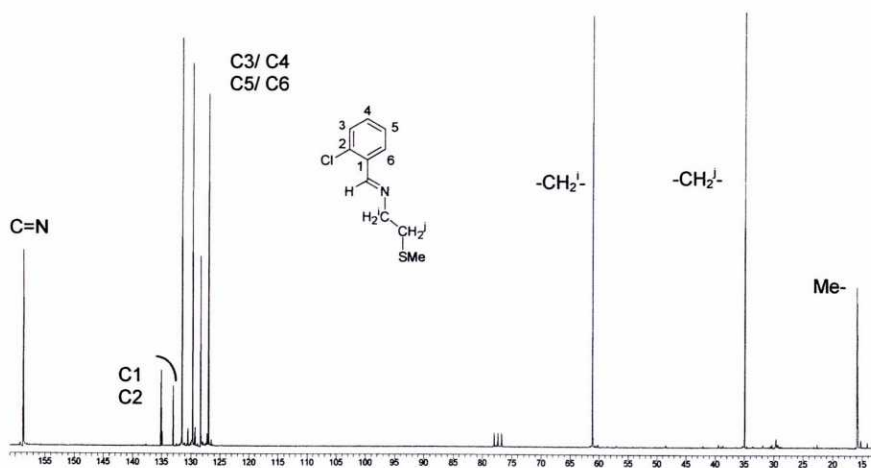
En el espectro de IR se observa una banda a 1635 cm^{-1} , característica de la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$.

En el espectro de RMN de ^1H podemos observar las siguientes señales: una señal triplete a 8.73 ppm correspondiente al protón imínico desdoblada como consecuencia del acoplamiento con los protones $-\text{CH}_2-$ de la cadena alifática [$^4J(\text{H}_i\text{CH}_2)=1.5\text{ Hz}$]. Una señal doble doblete a 8.02 ppm asignada al protón H6 [$^3J(\text{H6H5})=6.9\text{ Hz}$, $^4J(\text{H6H4})=2.3\text{ Hz}$]. Ambas señales aparecen a campo bajo debido al efecto de desapantallamiento del doble enlace $\text{C}=\text{N}$. A 7.70 ppm aparece un multiplete que integra por tres protones y que asignamos al resto de los protones del anillo fenílico (H3, H4 y H5). A campo alto podemos observar dos señales: una señal doblete de triplete a 3.88 ppm y una señal triplete a 2.85 ppm [$^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=6.3\text{ Hz}$], asignadas a los protones $\text{HC}=\text{NCH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{SMe}$, respectivamente, y una señal singlete a 2.16 ppm, correspondiente a los protones del grupo metilo.



Espectro de RMN de ^1H del ligando **g**.

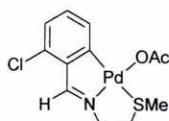
En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando libre aparece la señal correspondiente al $\text{C}=\text{N}$ a 158.6 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del anillo fenílico C1 y C2 aparecen a 135.0 y 133.0 ppm. El espectro también muestra cuatro señales entre 131.5 y 126.9 ppm asignadas al resto de los carbonos aromáticos (C3-C6). A campo alto apreciamos tres señales que se asignan a los carbonos NCH_2- (61.1 ppm), $-\text{CH}_2\text{SMe}$ (34.9 ppm) y $-\text{SMe}$ (15.9 ppm).



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ del ligando **g**.

4.3.1. Complejo con ligando acetato terminal.

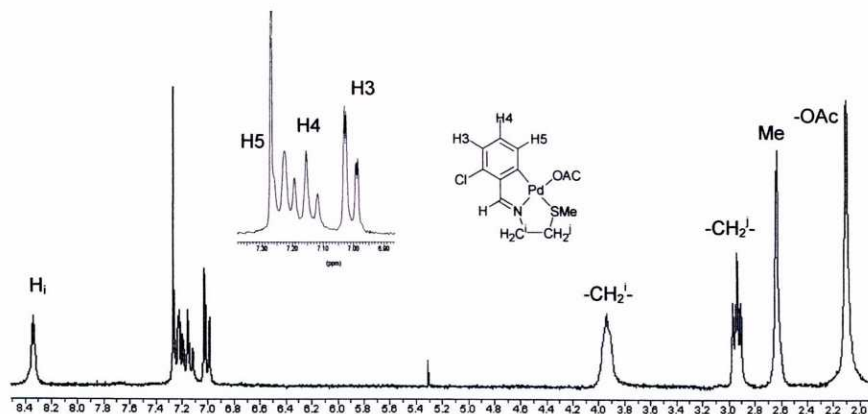
La reacción del ligando **g** con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro conduce a la obtención del complejo ciclotmetalado **1g**,



1g

La coordinación del nitrógeno imínico al metal queda demostrada tanto por la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$, que en su espectro de IR se observa desplazada 22 cm^{-1} hacia números de onda más bajos que en el ligando libre, como por la señal del protón azometínico en el espectro de RMN de ^1H , que aparece a 8.34 ppm, desplazada a campo alto con respecto al ligando de partida.

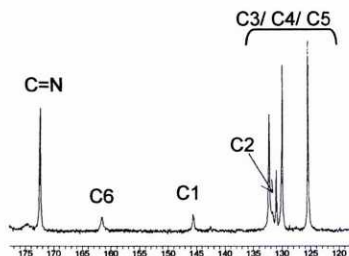
Tampoco resulta difícil demostrar la metalación sobre C6, ya que en el espectro de RMN de ^1H ha desaparecido la señal correspondiente a H6, mientras que el multiplete, que en el ligando libre englobaba las correspondientes a H5, H4 y H3, se resuelve dando el patrón correspondiente a un sistema ABC entre 7.25 y 7.00 ppm.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1g**.

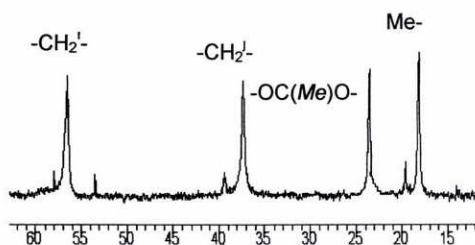


También en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, los desplazamientos a campo alto de las señales correspondientes a los carbonos C=N, C1 y C6, comparadas con sus posiciones en el espectro del ligando libre (ver tabla 39), nos demuestran la formación del anillo ciclometalado.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$
del compuesto **1g**.

Por otra parte, tanto la señal de los protones como la del carbono del grupo $-\text{SMe}$, se observan, en los correspondientes espectros de RMN, a campo apreciablemente más bajo que en el ligando libre, hecho que sugiere la posible coordinación del azufre al metal; sobre todo, a la vista de lo que comentaremos a este respecto al hablar de los derivados con fosfinas.

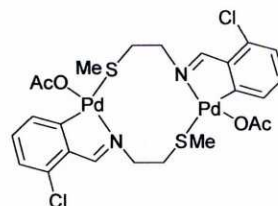


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$
del compuesto **1g**.

Otro argumento a favor de la tricoordinación del ligando tioéter proviene de la frecuencia a la que se observan las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1571, y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1328 cm^{-1} . Esto nos muestra que, sin lugar a dudas, el acetato actúa como ligando monodentado, por lo que la cuarta posición de coordinación del paladio(II) debe estar ocupada por el átomo de azufre.

Hemos de advertir que en el espectro de masas FAB de este compuesto, además de observarse el patrón de señales correspondiente al ion $[(\text{L-H})\text{Pd}]^+$, es decir, al fragmento que resulta de la pérdida de un acetato por parte del ion molecular, se observa también el correspondiente a $[(\text{L-H})_2\text{Pd}_2\text{OAc}]^+$, lo que podría llevarnos a pensar que nuestro producto es el dímero $[(\text{L-H})\text{PdOAc}]_2$.

Esta formulación podría compatibilizarse con el hecho de que el acetato esté actuando como ligando terminal, si se considera la posibilidad de que fuese el ligando ciclometalado el que actuase de puente, al coordinar el azufre de una subunidad al paladio de la otra.



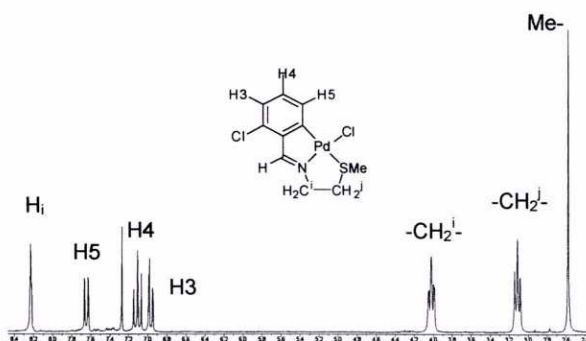
Sin embargo, la estructura molecular de **2g**, determinada a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal, hace que dicha posibilidad sea improbable, por lo que las señales del "dímero" en el espectro de masas deben corresponder, más bien, a una recombinación de fragmentos en la cámara del espectrómetro, hecho que ya ha sido observado en ocasiones anteriores^[15B].

4.3.2. Complejo con ligando cloro terminal.

La reacción del compuesto **1g** con NaCl en Me₂CO/H₂O a temperatura ambiente permite la sustitución del ligando acetato por un ligando cloro, dando lugar al compuesto **2g**.



Los espectros de IR, RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} son muy similares a los del complejo de partida, **1g**, si exceptuamos la desaparición de las bandas y señales correspondientes al ligando acetato, por lo que hemos de admitir que se sigue manteniendo la tricoordinación del ligando.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **2g**.

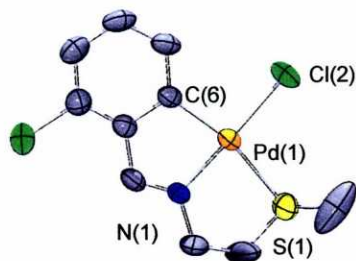
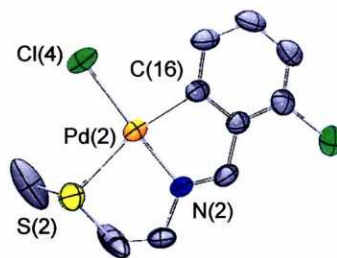
Por otra parte, su espectro de masas FAB no muestra señales de la existencia de un posible dímero, y sí se observa en él la traza correspondiente al fragmento [(L-H)PdCl]⁺.

Además, en este caso, ha sido posible crecer monocristales del compuesto a partir de disoluciones del mismo en cloroformo, por lo que hemos podido determinar su estructura mediante difracción de rayos X.

Se trata de un cristal molecular cuya unidad asimétrica está constituida por dos moléculas de **2g** (que denominaremos como **2g₁** y **2g₂**) que se diferencian, muy ligeramente, en los valores de distancias y ángulos de enlace.

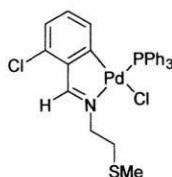
El paladio se encuentra en un entorno de coordinación planocadrado ligeramente distorsionado, constituido por el átomo de carbono del anillo, el nitrógeno imínico, el átomo de azufre y el cloro, siendo la distancia de enlace Pd-C de 1.999(4) (**2g₁**) y 2.005(4) (**2g₂**) Å, la distancia Pd-N 1.989(3) (**2g₁**) y 1.985(3) (**2g₂**) Å, la distancia Pd-S 2.413(1) (**2g₁**) y 2.422(1) (**2g₂**) Å, y la distancia Pd-Cl 2.314(1) (**2g₁** y **2g₂**) Å; valores todos ellos dentro del rango de lo que es habitual en compuestos similares^{[11], [15B], [4D]}.

Los ángulos con vértice en el paladio suman 360°, aproximadamente, si bien el C-Pd-N es de 80.8(1)° (**2g₁**) y 81.4(1)° (**2g₂**) y el N-Pd-S de 84.5(1)° (**2g₁** y **2g₂**), como consecuencia de las restricciones geométricas impuestas por el ligando.

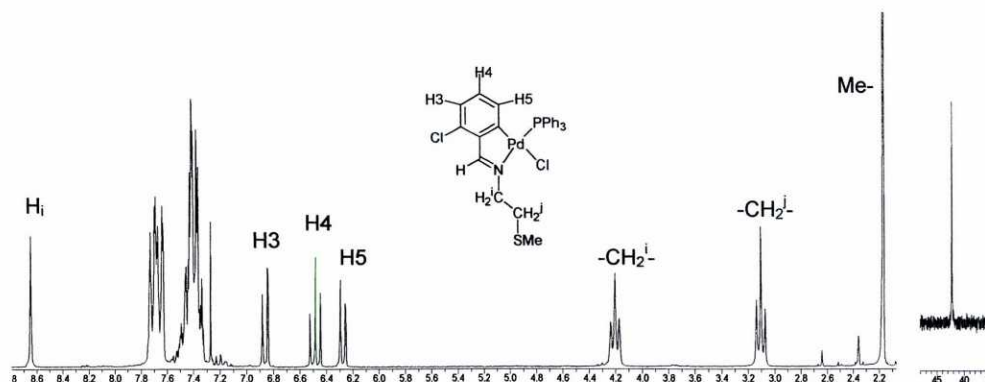
Estructura cristalina del compuesto (**2g**₁).Estructura cristalina del compuesto (**2g**₂).

4.3.3. Complejo monómero neutro con trifenilfosfina.

La reacción de **2g** con trifenilfosfina conduce a la obtención del compuesto **3g**.

**3g**

La ciclometalación del ligando resulta indiscutible a la vista de los espectros de IR y RMN de ^1H , que no vamos a detallar una vez más. Por su parte, la presencia de un singlete a 42.3 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ demuestra claramente, tanto la coordinación de la fosfina, como su disposición *trans* al nitrógeno; disposición que se ve corroborada por el hecho de que la señal correspondiente a H5 aparezca en el espectro de protón a campo notablemente alto, 6.28 ppm, puesto que se ve apantallado, como es habitual, por las corrientes de los fenilos de la fosfina.

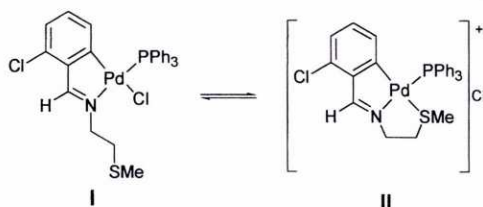
Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **3g**.

Hay que señalar que el protón azometínico no muestra acoplamiento con el ^{31}P , lo que sería más concordante con una disposición de la fosfina en *cis*- al nitrógeno; sin embargo esta situación no es compatible ni con la posición de la señal del $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, ni con el apantallamiento de H5 que comentamos.

Discusión de resultados

A diferencia de lo que se observaba en los espectros de **1g** y **2g**, la resonancia de los protones del grupo $-SMe$ se observa al mismo valor de desplazamiento químico que en el caso del ligando libre, lo que apunta en la línea de que en **3g** no existe coordinación del azufre al paladio (ver más adelante) y, por contraposición, es un argumento a favor de que ésta sí se da en el caso de **1g** y **2g**.

Sin embargo, la conductividad en disolución en acetonitrilo tiene un valor intermedio del esperado para un electrolito 1:1 y un no electrolito del complejo, por lo que, al menos en este disolvente, parece probable que exista un equilibrio entre las dos formas que se muestran.

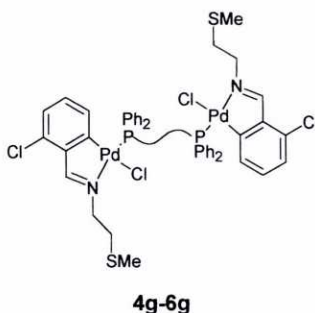


El hecho de que el desplazamiento químico de los protones del grupo $-SMe$ indique la no coordinación del azufre, no excluye la posibilidad de que en la disolución exista una cierta proporción de la forma coordinada, aún cuando no llegue a detectarse; máxime si realmente se encuentra implicada en un rápido equilibrio dinámico de intercambio.

Indicar, finalmente, que el espectro de masas FAB muestra un patrón de señales centrado a m/z 582, que correspondería al fragmento que resulta de la pérdida de un átomo de cloro por parte del ion molecular, si bien, esto poco o nada nos dice en relación con la estructura del complejo.

4.3.4. Complejos dinucleares con difosfinas puente.

El complejo **2g** reacciona también con las difosfinas dppm, dppb y dppf en relación molar 2:1, dando lugar a los compuestos **4g-6g** para los que, basándonos nuevamente en las propiedades espectroscópicas (que ya no vamos a detallar más que en los puntos diferenciales) proponemos una estructura dímica con el ligando difosfina actuando como puente entre dos centros metálicos y dos ligandos cloro como terminales, disponiéndose, de nuevo, el fósforo en *trans* al nitrógeno y el cloro en *trans* al carbono, tal como cabe esperar de su diferente "influencia *trans*":

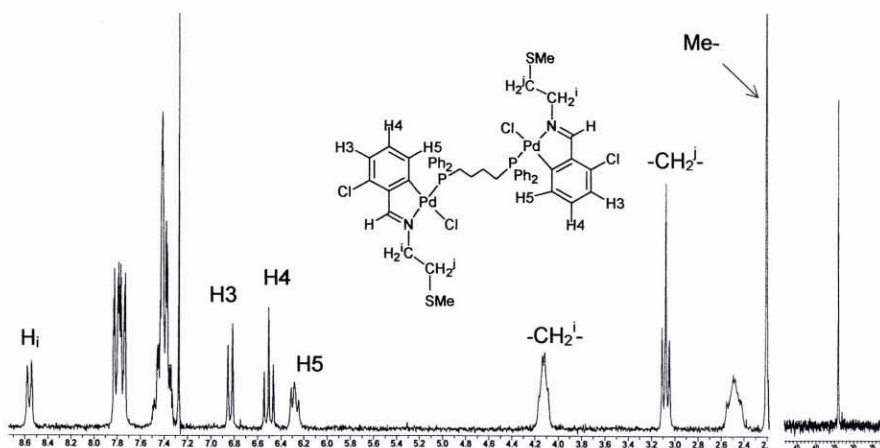


Los datos de la espectrometría de masas FAB (ver tabla 51) están de acuerdo con esta formulación, ya que, en el caso de los compuestos **4g** y **5g**, se aprecian en ellos los grupos de señales asignables al fragmento que resulta de la pérdida de un ligando cloro por parte del ion molecular, así como otras correspondientes, por un lado, a la pérdida de ambos cloros y, por otro lado, a la pérdida de éstos y un fragmento ciclometalado.

En el espectro de **6g** no llegan a observarse las señales ni del ion molecular ni del fragmento resultante tras la pérdida de un cloro; pero sí los de los otros dos fragmentos, por lo que es de esperar que su estructura sea la misma.

Los espectros de IR y RMN de ^1H de los complejos son similares a los ya comentados para el compuesto **3g**, incluyendo los valores de los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a grupo $-\text{SMe}$, H_i y H_5 .

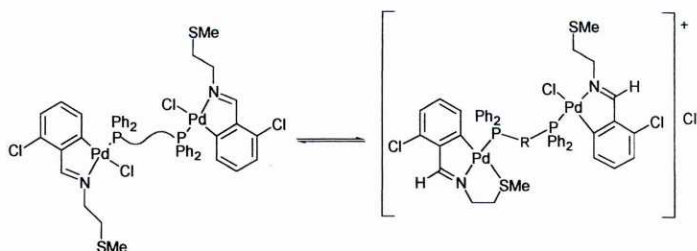
El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ presenta, en todos los casos, una señal singlete entre 30.1-34.0 ppm, desplazada respecto a la señal de la difosfina libre, lo que indica que ambos átomos de fósforo son equivalentes y, por comparación con compuestos similares, apoya de nuevo la disposición *trans*-(N-Pd-P).



Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **5g**.

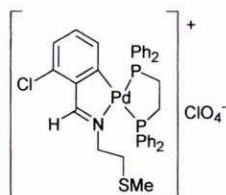
Además, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de **5g**, registrado a título de ejemplo, confirma por un lado la permanencia del anillo ciclometalado, y por otro lado la ruptura del enlace Pd-S, ya que la señal del grupo $-\text{SMe}$ aparece a 16.0 ppm, prácticamente en la misma posición que en el espectro del ligando no coordinado.

No obstante lo anterior, las medidas de conductividad en disolución de los complejos **4g** y **5g** muestran también valores intermedios entre los esperados para una especie neutra y para un electrolito 1:1, lo que sugiere la existencia de un equilibrio del tipo:



4.3.5. Complejo con 1,2-bis(difenilfosfino)etano actuando como ligando bidentado quelatante

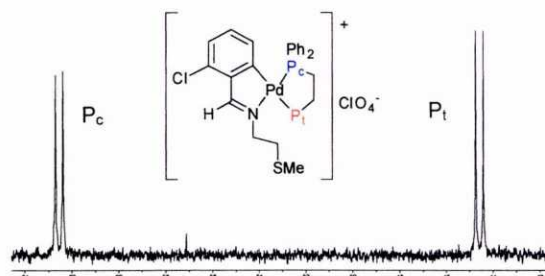
Cuando se lleva a cabo la reacción entre **2g** y la difosfina dppe, en relación molar 1:1, en presencia de perclorato sódico, se produce el compuesto **7g**.



7g

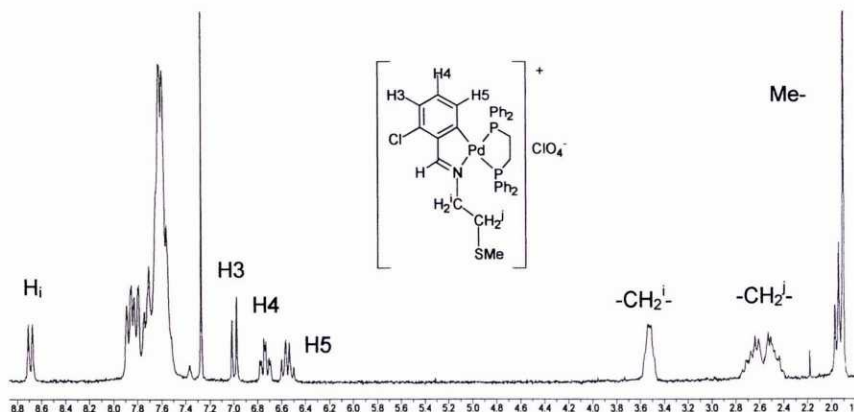
En su espectro de masas FAB se observa, centrado a m/z 718, el patrón de señales correspondiente al catión $[(L-H)Pd(dppe)]^+$.

El espectro de ^{31}P muestra dos señales doblete correspondientes a los dos átomos de fósforo quelatando al metal en posiciones no equivalentes: el *trans* al carbono (P_t) a 44.6 ppm, y el *cis* al dicho carbono (P_c) a 62.5 ppm, siendo la constante de acoplamiento de 27.1 Hz.



Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **7g**.

Los espectros de IR y RMN de 1H de este compuesto demuestran claramente la ciclometalación del ligando. Por ejemplo, sin ir más lejos, tanto la señal de H_i como la de H_5 están acopladas a los átomos de fósforo, prueba inequívoca de la existencia tanto del enlace M-N como del M-C.



Espectro de RMN de 1H del compuesto **7g**.

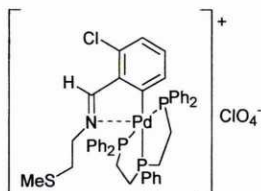


Por otra parte, la señal de los protones del grupo $-SMe$ aparece en 1.89 ppm, no sólo a campo más alto que en el compuesto de partida, sino también que en el ligando libre. Como los sustituyentes fenílicos del fósforo coordinado en *trans* al carbono se encuentran muy próximos a dicho grupo, es natural que las corrientes de anillo apantallen estos protones; pero esto nos pone en cierta medida en la duda de si se ha roto o no el enlace Pd-S, pues tal apantallamiento podría compensar con creces el desapantallamiento resultante de la coordinación.

Aunque no la podemos descartar por completo, esta posibilidad exigiría la pentacoordinación del paladio, lo que es muy poco frecuente y, tal y como discutiremos a continuación, dicha situación debería modificar de manera importante el patrón de acoplamiento de los protones H_i y H_5 .

4.3.6. Complejo con la fosfina tridentada bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina

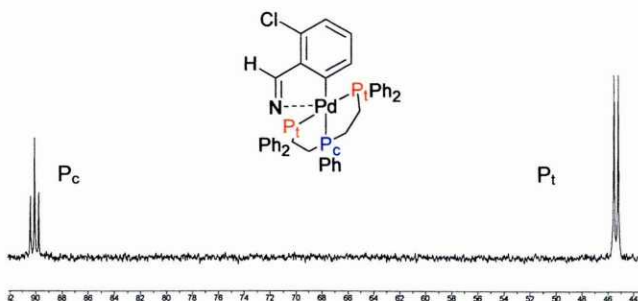
El compuesto **2g** reacciona también con la trifos, en relación molar 1:1, en presencia de exceso de perclorato sódico, dando lugar al complejo **8g**.



8g

La espectrometría de masas FAB concuerda con la formulación propuesta ya que muestra el patrón isotópico correspondiente al catión, centrado a m/z 854.

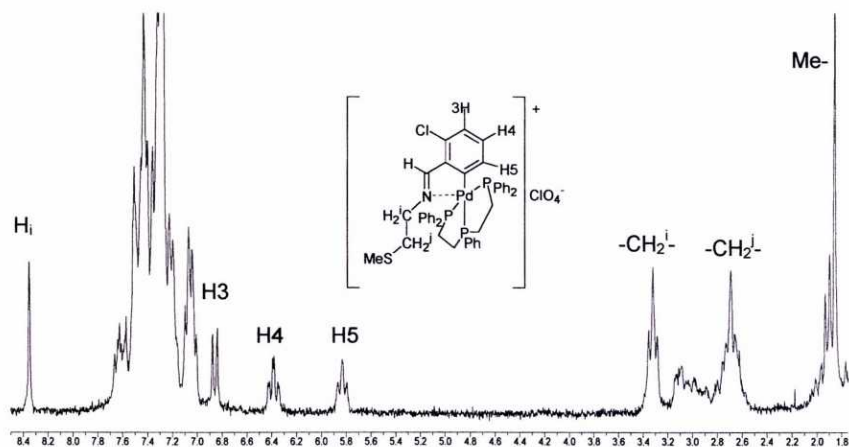
En su espectro de ^{31}P aparecen dos señales, un doblete a 45.4 ppm, correspondiente a los átomos de fósforo terminales (P_t), y un triplete 90.1 ppm, asignado al fósforo central (P_c) [$^2J(PP)=26.3$ Hz]; desplazamientos químicos que indican la coordinación al metal a través de los tres átomos de fósforo.



Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **8g**.

Discusión de resultados

La espectroscopia de RMN de ^1H nos permite concluir que se mantiene el enlace Pd-C, ya que la señal del protón H5 aparece como un triplete debido al acoplamiento con el protón H4 y, exclusivamente (ver más arriba) con el átomo de fósforo central de la trifos [$^4J(\text{PH5})=7.8 \text{ Hz}$].



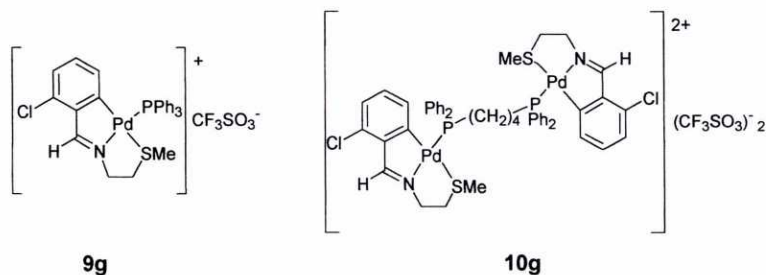
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8g**.

El espectro de IR muestra un desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda menores, de ca. 9 cm^{-1} , con respecto al espectro del ligando sin coordinar; desplazamiento que, como ya hemos discutido anteriormente, indicaría la permanencia del enlace Pd-N en una especie pentacoordinada.

De nuevo, se observa un desplazamiento a frecuencias menores de la señal correspondiente al grupo -SMe con respecto a su posición en el espectro de RMN de ^1H del compuesto de partida (**2g**), ca. 0.72ppm, consecuencia no sólo de la rotura del enlace Pd-S sino también de los apantallamientos causados por los fenilos del ligando fosfina.

4.3.7. Complejos catiónicos tipo [C,N,S].

Cuando se trata el compuesto **3g** con triflato de plata (AgSO_3CF_3) en acetona, se observa la precipitación de cloruro de plata: la posterior adición de trifenilfosfina, en relación molar 1:1, o de la difosfina dppb, en relación 2:1, a la disolución resultante, conduce a las especies mono- y dinucleares **9g** y **10g**, respectivamente; que, tal como se deduce de las medidas de conductividad en acetonitrilo, se comportan como electrolitos 1:1 y 1:2, respectivamente.

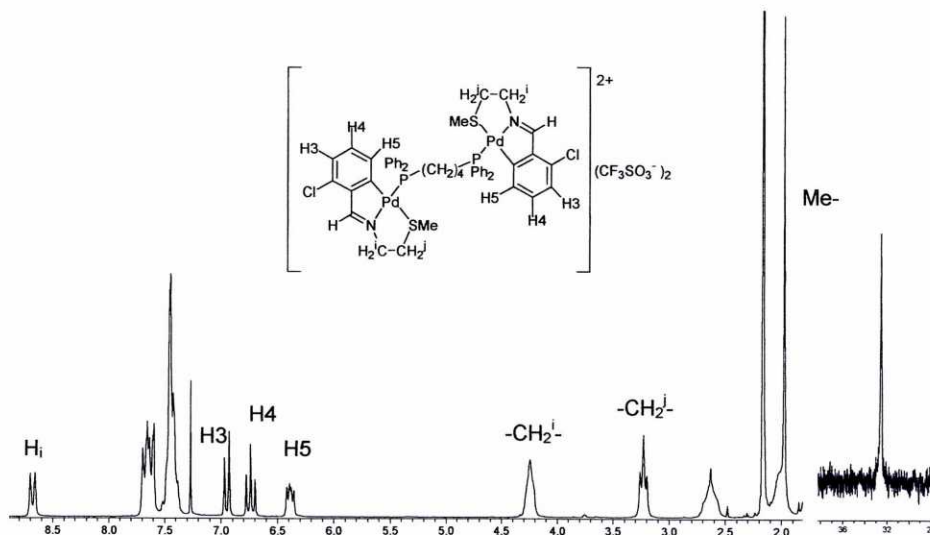




El carácter dinuclear de la última queda demostrado, además, por su espectro de masas FAB, que muestra, centrado a m/z 1213, el patrón de señales correspondiente al catión $[(L-H)_2Pd_2(dppb)(CF_3SO_3)]^+$.

Comparando los espectros de RMN de 1H de estos compuestos con los de los complejos **3g** y **5g**, vemos que son similares, incluso en el hecho de que en **9g** tampoco llega a observarse acoplamiento de H5 con el ^{31}P (para **10g**, $[^4J(PH_5) = 5.5 \text{ Hz}]$).

Pero lo más destacable es que la resonancia de los protones del grupo $-SMe$ en los derivados fosfinados se ve relativamente poco afectada por la coordinación del azufre al metal, ya que dicha señal se observa a 1.81 y 1.98 ppm para **9g** y **10g**, respectivamente, y a 2.18 y 2.20 ppm para **3g** y **5g** (2.16 ppm en el espectro del ligando sin coordinar).



Espectro de RMN de 1H y ^{31}P del compuesto **10g**.

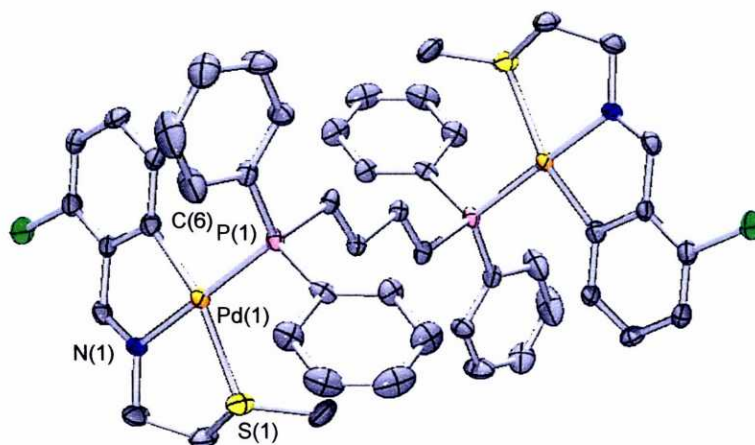
Esto podría deberse a que los sustituyentes fenílicos de las fosfinas se encuentran muy próximos a dichos protones, con lo que el apantallamiento que les causan contrarresta, en cierta medida, el desapantallamiento derivado de la coordinación del azufre. En cambio, el efecto de la coordinación sí que se nota en el desplazamiento químico del carbono del grupo $-SMe$, que aparece a 22.7 ppm en el espectro de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ de **10g**, mientras que en el de **5g** se observaba 16.0 ppm (y a 15.9 ppm en el del ligando libre).

Todos estos razonamientos refuerzan a los ya expuestos en los párrafos anteriores sobre la coordinación del azufre en los compuestos **1-**, **2-**, **9-** y **10g**, y la no coordinación del mismo en las especies **3-6g**.

La lenta evaporación de una disolución de **10g** en diclorometano produjo cristales adecuados para la resolución de su estructura por difracción de RX. La unidad asimétrica está formada por medio catión dinuclear centrosimétrico y un anión triflato.

Discusión de resultados

En la molécula del catión, el átomo de paladio se encuentra tetracoordinado, ocupando tres de sus posiciones de coordinación el ligando base de Schiff, que actúa como terdentado a través del C(6) del anillo fenílico, el nitrógeno imínico N(1) y el átomo de azufre S(1) del grupo SMe. La cuarta posición, obviamente en *trans* al nitrógeno, la ocupa el átomo de fósforo del ligando dppb, que actúa como puente entre dos centros metálicos.



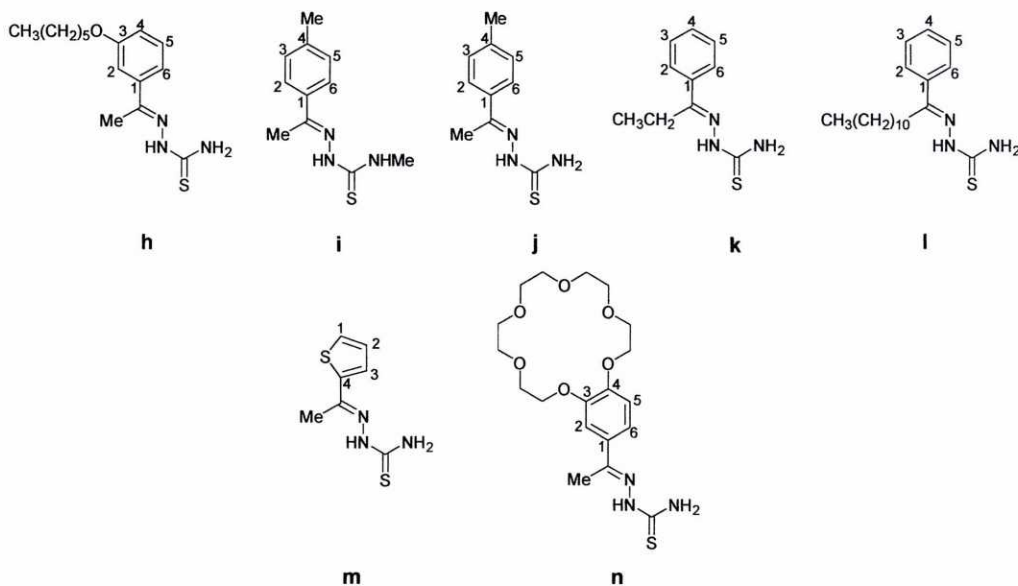
Estructura cristalina del compuesto **10g**.

La geometría alrededor de cada átomo de paladio es similar a la descrita en el compuesto **2g**, encontrándose cada uno de éstos coordinado en un entorno plano cuadrado ligeramente distorsionado. De igual modo, la distorsión más notable con respecto a los ángulos entre los átomos adyacentes al átomo de paladio(II) es la correspondiente a C(6)-Pd(1)-N(1) de 81.1(2)° y N(1)-Pd(1)-S(1) de 81.9(1)°. También las distancias Pd-C, Pd-N y Pd-S son muy parecidas (ver tabla 72). En cuanto a la distancia Pd-P, de 2.279(1) Å, está también en concordancia con la encontrada en otros complejos ciclotmetalados^{[11], [15B], [4D]}.



4.4. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS **h-n**.

Los ligandos **h-n** se obtienen por condensación de las cantidades adecuadas de tiosemicarbazida o 4-metil-3-tiosemicarbazida con la cetona correspondiente.



En los espectros de IR de estos ligandos cabe señalar las siguientes bandas: la correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino, que se observa entre $1610\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$; la que hemos dado en llamar $\nu(\text{C}=\text{S})$, (ver **4.1.B**) que aparece entre $770\text{ y }838\text{ cm}^{-1}$, y la $\nu(\text{CNS})$, entre $1310\text{ y }1342\text{ cm}^{-1}$.

De los espectros de RMN de ^1H destacaremos las siguientes señales:

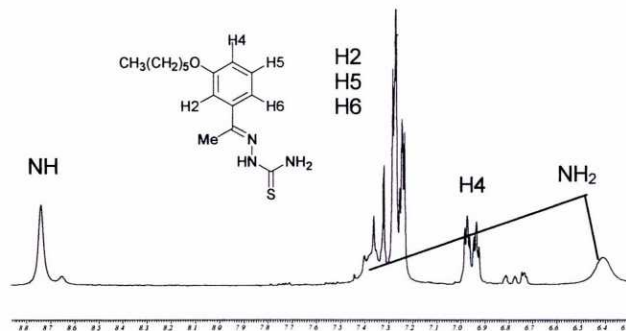
- ✓ La correspondiente al protón del grupo $-\text{NH}-$, que se observa como una señal ancha entre $8.7\text{ y }9.1\text{ ppm}$.
- ✓ Dos señales anchas entre $6.4\text{ y }7.5\text{ ppm}$, correspondientes a los protones del grupo $-\text{NH}_2$, no equivalentes, ya que uno de ellos se encuentra formando un enlace de hidrógeno con el nitrógeno del grupo imino. Naturalmente, en el espectro de **i** sólo hay una señal, en torno a 7.6 ppm , y, por supuesto el doblete [$^3J(\text{MeH})=4.9\text{ Hz}$] del N-metilo en 3.25 ppm .
- ✓ Los protones del anillo benzal H2, H5 y H6 en el ligando **h** se observan como un multiplete a 7.28 ppm y H4 como un doblete de tripletes [$J_{o_6}=7.3\text{ Hz}$; $J_m=1.9\text{ Hz}$]. En los ligandos **i** y **j**, H2 y H6 aparecen como dobletes a $7.59\text{ y }7.60\text{ ppm}$, respectivamente, desplazadas a campo bajo por encontrarse dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace $\text{C}=\text{N}$, y H3 y H5 también como dobletes a $7.19\text{ (i) y }7.21\text{ ppm (j)}$.

Discusión de resultados

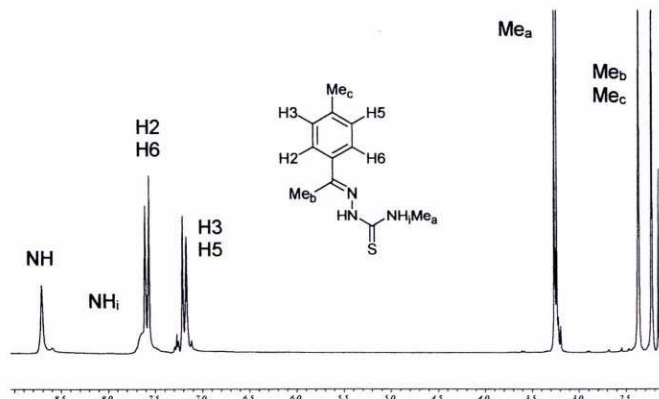
En el ligando **k** se observan como dos multipletes a 7.70 y a 7.41 ppm y en **l** como un multiplete en el intervalo 7.1-7.5 ppm. Y, por último, en el ligando **n** tenemos H2 como doblete a 7.31 ppm, H6 como doblete a 7.23 ppm y H5 a 6.83 ppm, también como doblete.

- ✓ Los protones H1 y H3 del grupo tiofeno del ligando **m** se observan como un multiplete entre 7.29 y 7.32 ppm, mientras que H2 aparece como doblete de dobletes a 7.03 ppm [$^3J(\text{HH})=5.1, 3.9 \text{ Hz}$].

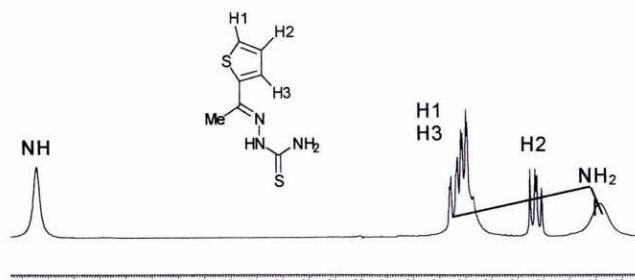
Las tablas 27-33 recogen también la asignación de las señales correspondientes al resto de los protones de los ligandos, como las correspondientes a los sustituyentes del grupo imino o del anillo benzal.



Espectro de RMN de ^1H del ligando **h**.



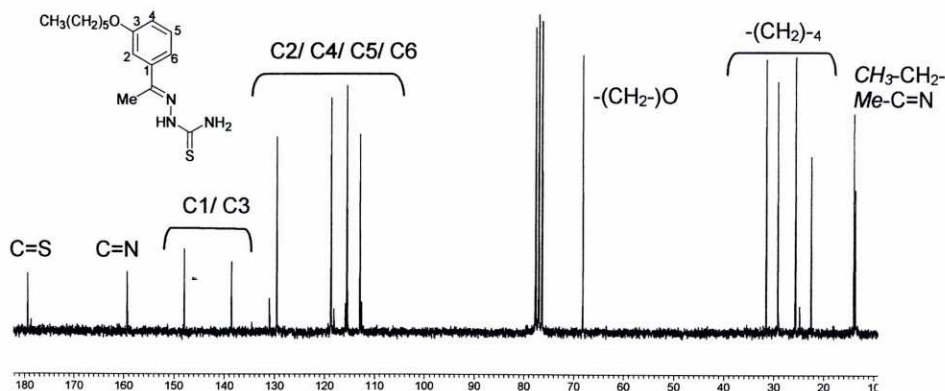
Espectro de RMN de ^1H del ligando **i**.



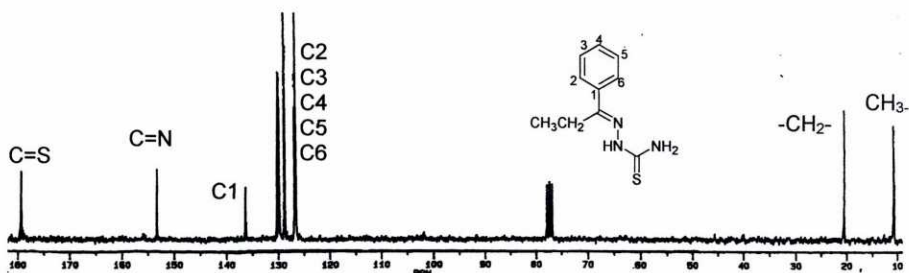
Espectro de RMN de ^1H del ligando **m**.



También se han registrado e interpretado (ver tablas 40 y 41) los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los ligandos **h** y **k**. En ellos destacaremos las señales correspondientes a los carbonos C=S, en 179.3 ppm en ambos; el imínico, a 159.3 y 152.9 ppm, y el C6 del anillo benzal, en los intervalos 129.5-112.9 y 129.9-126.5 ppm, respectivamente.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **h**.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **k**.

4.4.1 Complejos ciclometalados tetranucleares

Los ligandos tiosemicarbazona **h-m** reaccionan con $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ en una mezcla de agua/etanol y bajo atmósfera de argón dando lugar a los compuestos **1h-1m**, respectivamente, cuya naturaleza tetramérica queda demostrada por sus espectros de masas FAB en los que, en todos los casos, se observa el patrón de señales correspondiente al ion pseudomolecular $[(\text{L-H}_2)\text{Pt}]_4^+$ ((L-H₂) representa al ligando doblemente desprotonado).

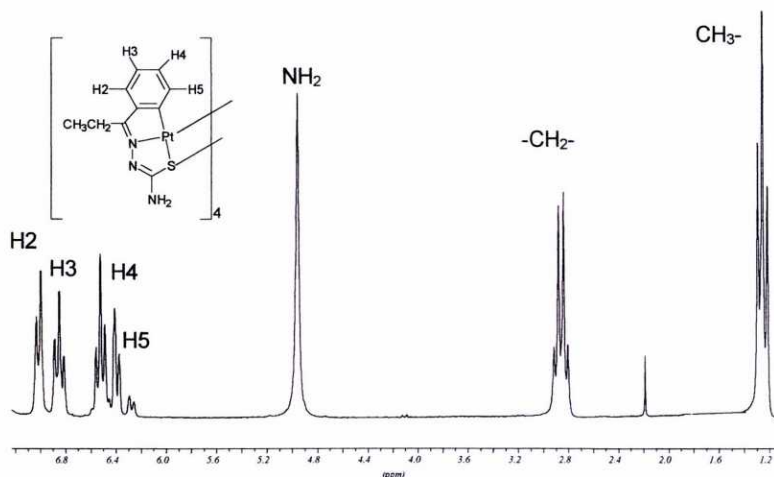
Todos estos compuestos comparten una serie de características espectrales que nos ayudan a interpretar su estructura.

En los espectros de RMN de ^1H , el número y la multiplicidad de las señales correspondientes a los protones fenólicos de los compuestos **1h-1l** muestran la desaparición del protón en *orto* (en el caso del derivado de **h**, en el que ambas posiciones *orto* no son equivalentes, se observa que ha desaparecido la de H6).

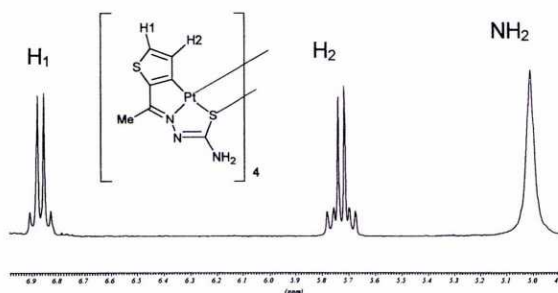
Discusión de resultados

En el caso del derivado de **n**, aunque éste no ha podido ser caracterizado directamente por las causa que se indican más adelante, los espectros de RMN de su derivado con fosfina indica que la metalación también tiene lugar en el carbono C6. En **1m** se observa, igualmente, la desaparición de H3.

Además, las señales de H5 en los primeros y de H2 en este último compuesto, muestran los satélites correspondientes al acoplamiento de dichos protones con el ^{195}Pt [$^3J(^{195}\text{PtH5})=45.9\text{-}61.5\text{ Hz}$]; [$^3J(^{195}\text{PtH2})=32.9\text{ Hz}$]. Todo ello muestra de modo inequívoco que los ligandos se encuentran metalados en las posiciones indicadas.

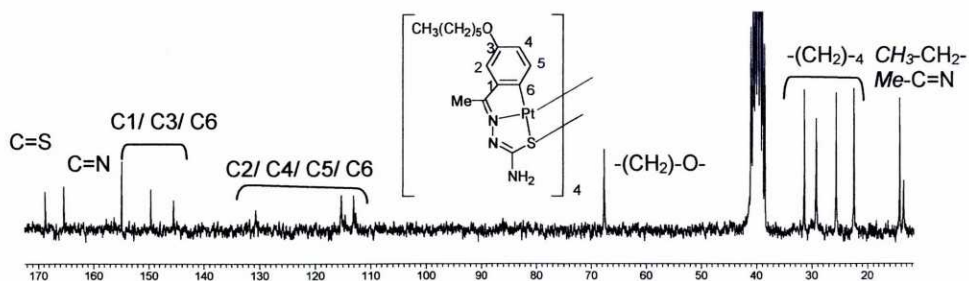
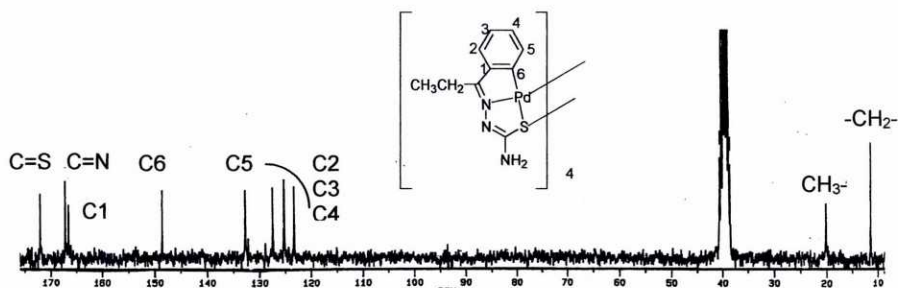


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1k**.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1n**.

La preferencia del metal por la posición 6 frente a la 2 en el caso de los ligandos **h** y **n** viene determinada por el impedimento estérico que sufre esta última debido a la presencia del sustituyente en la posición 3. También el desplazamiento hacia campo bajo de la señal de C6 en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de **1h**, respecto al caso del ligando libre apunta también a la metalación de esta posición.

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **1h**.Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3k**.

Con la excepción del espectro de **1h**, los espectros de IR muestran que la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ se ha desplazado entre 10 y 35 cm^{-1} hacia números de onda inferiores, respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres, por lo cual, podemos deducir que el grupo imino se encuentra coordinado al metal a través del par electrónico del nitrógeno. En cambio, en el caso de **1h**, dicha señal se encuentra desplazada 10 cm^{-1} hacia frecuencias más altas. Sin embargo, dado que este valor es notablemente más bajo del que cabría esperar si la coordinación tuviese lugar a través del par enlazante π , y teniendo en cuenta el argumento que esgrimimos a continuación y el hecho de que este comportamiento ya ha sido descrito en otros derivados de ligandos tridentados^[4D] [41], pensamos que, también en este caso, la coordinación tiene lugar a través del par solitario del nitrógeno.

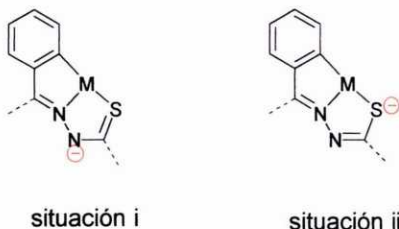
Los espectros de RMN de ^1H muestran una única señal para ambos protones del grupo tioamida, lo que indica que ya no existe el enlace de hidrógeno con el nitrógeno imínico que se observaba en los ligandos libres; lo que es un argumento adicional a favor de la coordinación a través del nitrógeno.

Por otra parte, en los espectros de estos complejos ya no se observa la señal correspondiente al protón $-\text{NH}-$, lo que implica que en el transcurso de la reacción el ligando se ha desprotonado también en esta posición, tal como ya se había observado anteriormente en casos similares^[4D]. [12].

⁴¹T. S. Lobana, A. Sánchez, J. S. Casas, A. Castiñeiras, J. Sordo, M. S. García, E. M. Vázquez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997) 4289.

Discusión de resultados

Además, en los espectros IR de los complejos, la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$ se encuentra entre 17 y 110 cm^{-1} a frecuencias más bajas que en los ligandos libres; y lo mismo sucede con la $\nu(\text{CNS})$ (entre 5 y 35 cm^{-1}). Esto indicaría la deslocalización del doble enlace $\text{C}=\text{S}$; de modo que todo el sistema podría describirse a través de las formas resonantes que siguen, probablemente con una participación más importante de la segunda. Este sería un argumento a favor de la existencia de la coordinación del azufre al metal.

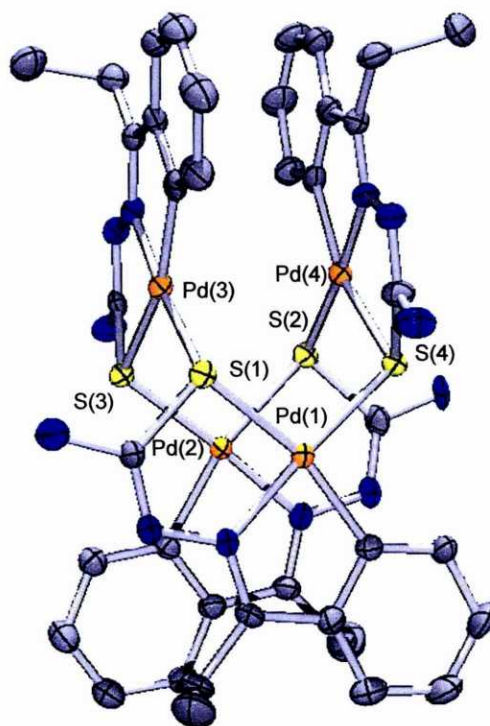


De acuerdo con lo que antecede, en estos complejos los ligandos se comportarían como del tipo $[\text{C},\text{N},\text{S}]$, ocupando tres posiciones en la esfera de coordinación del platino, cabiendo preguntarse ahora, cómo se ocupa la cuarta posición y de donde deriva el carácter tetranuclear de estos compuestos.

Y, dado que los análisis elementales no detectan la presencia de ninguna otra especie (ni siquiera de moléculas de disolvente que pudieran actuar como ligandos), parece razonable pensar que sea el azufre, actuando como ligando bidentado puente, quien complete la esfera de coordinación del platino, dando lugar a un tetrámero con una estructura como la indicada abajo, la cual ya ha sido descrita para otros complejos^[40].

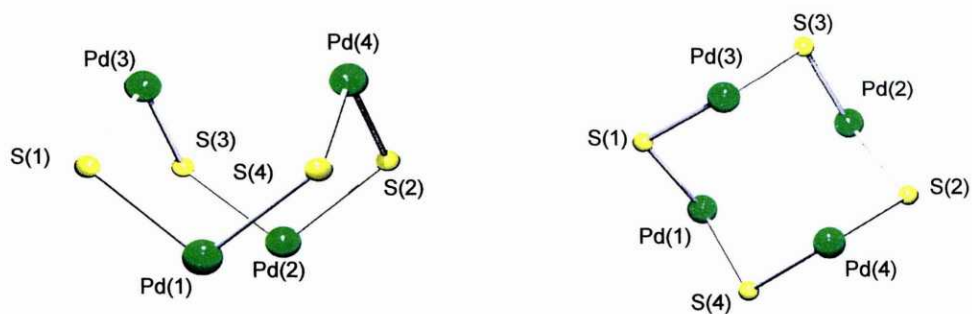
A efectos comparativos, se ha llevado a cabo la reacción entre el ligando **k** y tetracloropaladato potásico, obteniendo así el producto **3k**, cuyas propiedades espectroscópicas (ver tablas 30 y 41) se han demostrado idénticas a las de nuestros derivados platinados. Por ello, consideramos que la estructura molecular de este compuesto es extrapolable a éstos.

Se puede observar la estructura tetranuclear en la que los ligandos, enlazados al metal a través del carbono *orto* del anillo benzal, del nitrógeno imínico y del azufre, actuando como puente, se encuentran enfrentados dos a dos; lo que explica algunas particularidades espectrales de los complejos, como, por ejemplo, el que los protones del grupo $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ aparezcan apreciablemente apantallados (ca. 0.5 ppm) con respecto al caso de los ligandos libres, en razón de que dicho grupo se encuentra situado, precisamente, en la zona de apantallamiento de las corrientes del anillo aromático del ligando que se encuentra enfrente.



Estructura cristalina del compuesto **3k**.

Como se puede ver en el dibujo, el sistema formado por los cuatro átomos de paladio y los cuatro de azufre, forma un anillo de ocho miembros con conformación tipo bote.



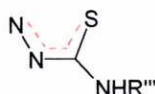
"core" del compuesto **3k**.

Discusión de resultados

Las distancias Pd-S_{puente}, *trans* al nitrógeno, son más cortas que las distancias Pd-S_{quelato}, *trans* al carbono, para cada átomo metálico [Pd(1)-S(4) 2.302(1) Å, Pd(1)-S(1) 2.377(1) Å]; esto refleja la diferente influencia *trans* del átomo de carbono del anillo fenílico y el átomo de nitrógeno del ligando coordinado.

Las distancias Pd(1)-Pd(2) y Pd(3)-Pd(4) de 3.375(9) Å y 3.434(9) Å respectivamente, descartan la existencia de interacción Pd-Pd^[32].

También resulta interesante analizar los valores de las distancias de enlace dentro del grupo -N-C(NR₂)-S- coordinado: tanto la carbono-azufre, C(8)-S(1) 1.790(8) Å, como la carbono-nitrógeno, C(8)-N(2) de 1.31(1) Å, son intermedias entre las que cabe esperar para un enlace doble o sencillo^[33]; lo que concuerda con las conclusiones que se deducían a partir de la espectroscopia IR sobre la deslocalización del doble enlace.

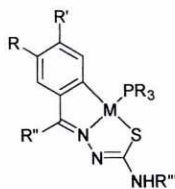


La distancia Pd-C y Pd-N son similares a las encontradas en otros complejos ciclometalados^{[19], [32], [34]}.

Por otra parte, teniendo en cuenta el interés de nuestro grupo en el estudio de compuestos ciclometalados funcionalizados con grupos éter corona, se probó la reacción entre tetracloropaladato potásico y el ligando **n**; reacción que condujo al producto **1n**, muy poco soluble en disolventes orgánicos, y que no ha podido aislarse lo suficientemente puro como para poder caracterizarlo directamente; si bien, como veremos, el aislamiento de su derivado con trifetilfosfina nos demuestra que su estructura ha de ser similar a la de los complejos anteriores.

4.4.2. Complejos monómeros con trifetilfosfina como coligando.

Se han llevado a cabo reacciones entre los compuestos **1h-1n** con trifetilfosfina, con lo que se han obtenido los complejos **2h-2n**, respectivamente. En una reacción similar entre **1h** y tris(4-metoxifenil)fosfina se obtuvo, a su vez, el compuesto **3h**, similar a los anteriores.



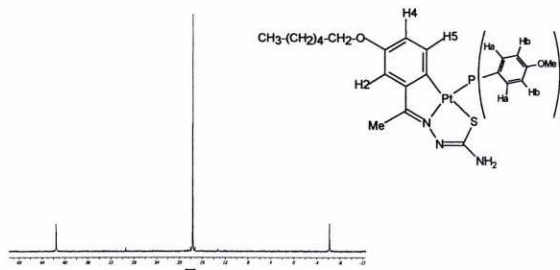
2h-2l, 2n y 3h



2m

En los espectros de masas FAB de los compuestos **2h** y **2n** se han identificado los patrones de señales característicos de los iones [(L-H₂)MPPh₃H]⁺, donde (L-H₂) representa al ligando doblemente desprotonado. La ausencia de señales a valores de *m/z* superiores nos hace pensar que se trata de los iones moleculares; de modo que estos complejos serían especies monoméricas.

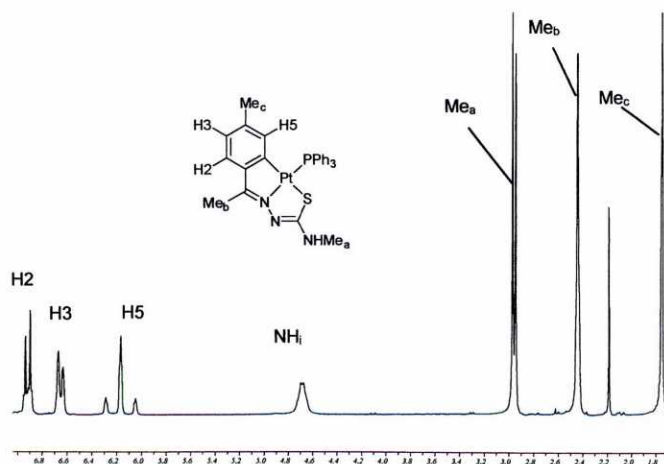
La coordinación de la fosfina al metal queda demostrada por los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, que muestran un único singlete, entre 39.5 y 17.6 ppm, que en el caso de los derivados de platino presenta los satélites correspondientes al acoplamiento con el ^{195}Pt [$^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})=4106.8\text{-}3769.5\text{ Hz}$].



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3h**.

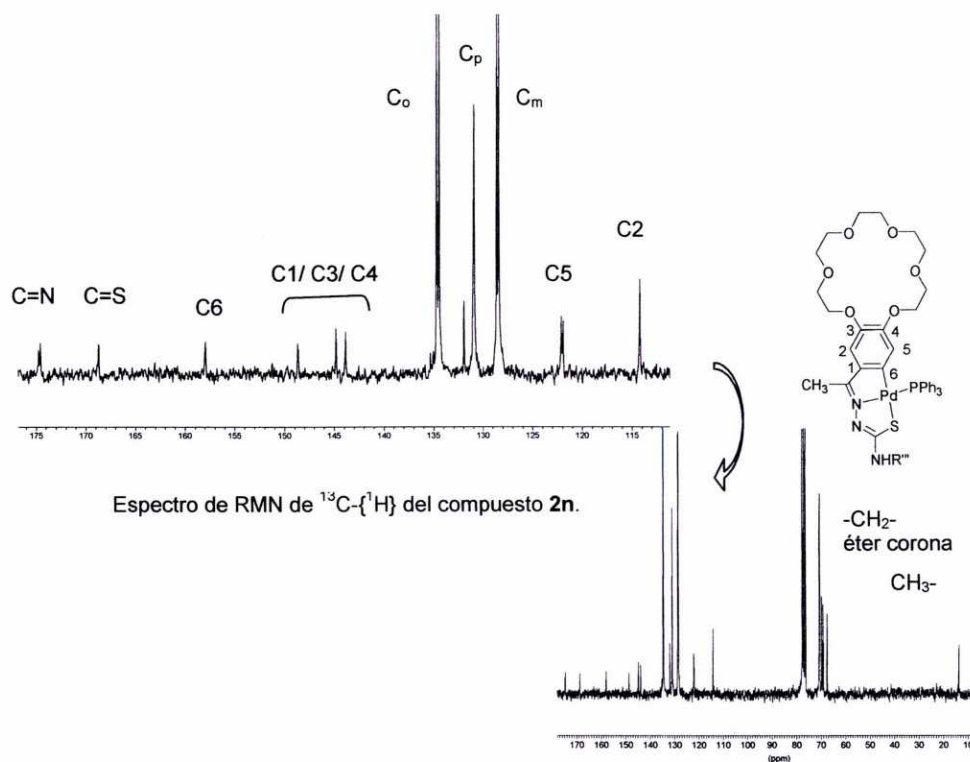
En cuanto al modo de coordinación de los ligandos tiosemicarbazona, la similitud entre los espectros de IR y RMN de ^1H de estos compuestos y los de los tetrámeros de partida no dejan lugar a dudas: se sigue manteniendo la coordinación [C,N,S]; de modo que la entrada de la fosfina provoca exclusivamente la rotura del puente azufre. La fosfina se sitúa en *trans* al nitrógeno, tal y como se demuestra, por una parte, por el apantallamiento de H5 y, en su caso, del sustituyente 4-metilo, por las corrientes de anillo de los sustituyentes fenilo, y, por otra parte, el acoplamiento de H5 con el ^{31}P , o los acoplamientos de este núclido con diferentes átomos de carbono en los RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos **2h** y **2n**.

Otra diferencia significativa desde el punto de vista estructural es que las señales de los sustituyentes del grupo imino, que en el tetrámero se encontraban a campo apreciablemente más alto que en los espectros de los ligandos libres, vuelven a sus posiciones iniciales, ya que en los monómeros ha desaparecido la causa de tal apantallamiento.



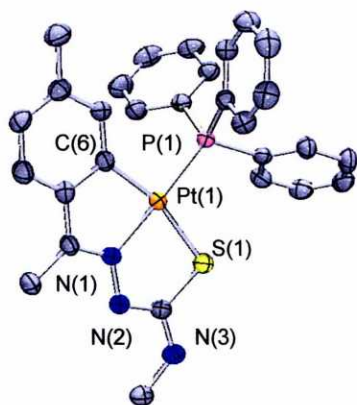
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2i**.

Discusión de resultados

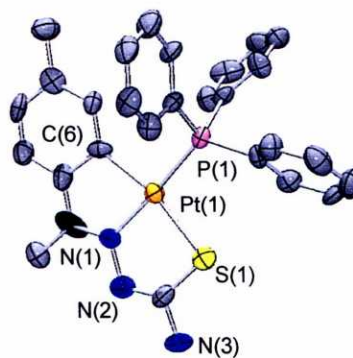


A partir de disoluciones en cloroformo, se obtuvieron monocristales de los compuestos **2i** y **2j**, lo que nos permitió resolver sus estructuras mediante difracción de rayos X de monocristale. En ambos casos, la unidad asimétrica del cristal contiene una molécula del complejo.

En ella, el átomo metálico se encuentra en coordinación planocuadrada, unido al carbono C(6) del anillo fenílico metalado, al átomo de nitrógeno N(1) del grupo imino, al átomo de azufre S(1) del grupo tioamida y al átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina.



Estructura cristalina del compuesto **2i**.



Estructura cristalina del compuesto **2j**.



La suma de los ángulos en torno al paladio es, aproximadamente, de 360°; pero el ángulo C(6)-Pt(1)-N(1) es apreciablemente menor que 90°: 80.7(1)° en **2i** y 77.9(6)° en **2j**. También el ángulo N(1)-Pt(1)-S(1) es considerablemente menor que el ideal de 90° [82.6(1)° en **2i** y 83.7(4)° en **2j**] debido a las demandas geométricas del anillo quelato inorgánico.

En cuanto a las distancias de enlace entre el metal y los cuatro átomos que constituyen su entorno de coordinación (aproximadamente Pt-C, 2.03; Pt-N, 2.03; Pt-S, 2.33 y Pt-P, 2.23 Å), resultan ser concordantes con las encontradas en compuestos parecidos^{[42], [43], [44]}.

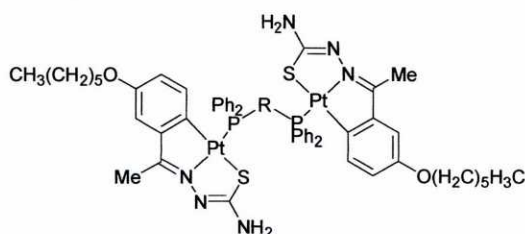
En la celda unidad de **2j** las moléculas se encuentran unidas dos a dos a través de enlaces de hidrógeno entre el átomo de azufre S(1) y el grupo amina primaria [d_o S(1)---N(3)= 3.44(3) Å; d_o S(1)---H(3a)-N(3)= 2.57 Å].

En su momento, se ha comentado que no nos ha sido posible caracterizar directamente el producto **1n**. Sin embargo, éste reacciona, como hemos visto, con la trifenilfosfina para dar lugar a **2n**, de estructura semejante al resto de los monómeros discutidos en este apartado, incluida la tricoordinación del ligando tiosemicarbazona. En consecuencia, cabe pensar que la naturaleza de **1n** no debe ser esencialmente diferente a la de los tetrámeros **1h-1m**.

Quizás la elevada insolubilidad de este producto esté relacionada, simplemente, con un mayor grado de polimerización en el mismo.

4.4.3. Complejos dímeros con fosfinas bidentadas puente.

Se ha llevado a cabo la reacción entre compuesto tetranuclear **1h** y las difosfinas dppm, dppe, dppp, dppb, dpppe, dpbh y dppf en relación molar tetrámero:difosfina 1:2, obteniéndose los compuestos **4h-10h** para los que proponemos la estructura indicada, sobre la base de los siguientes hechos experimentales:



4h-10h

En primer lugar, tanto en el espectro de masas FAB de **5h** como en el de **10h** el conjunto de señales a *m/z* más alto que se observa, corresponde con el patrón isotópico correspondiente a la fórmula $[(L-H_2)_2Pt_2(\text{fosfina})]H^+$, donde (L-H₂) representa al ligando **h** doblemente desprotonado, y fosfina a la dppe y a la dppf, respectivamente. Además, se observan distintos grupos de señales resultantes de la fragmentación del anterior; en particular las correspondientes a la pérdida de un átomo de platino junto con el ligando unido al mismo.

⁴²E. Ceci, R. Cini, J. Konopa, L. maresca, G. natile, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 876.

⁴³D. Hedden, D. M. Roundhill, W. C. Fultz, A. L. Reingold, *Organometallics*, **5** (1986) 336.

⁴⁴Tsz-Chun Cheung, Kung-Kai Cheung, Shie-Ming Peng, Chi-Ming Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996) 1645.

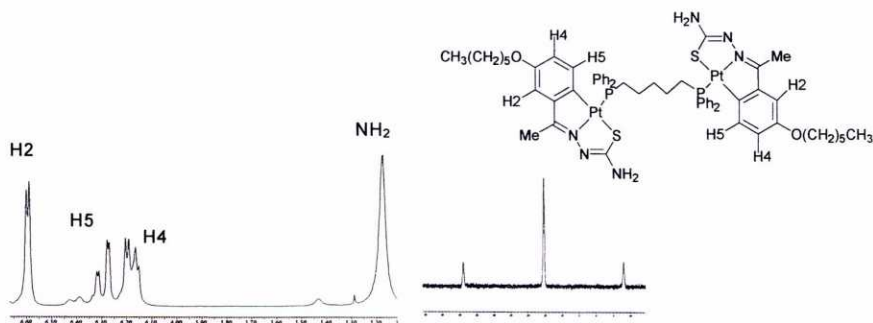
Discusión de resultados

También en el espectro de masas del compuesto **7h** se pueden observar las señales correspondientes al fragmento $[(L-H_2)Pt(dppb)]^+$.

Por otra parte, los espectros de RMN de ^{31}P muestran, en todos los casos, una única señal singlete en el intervalo 13.3-17.7 ppm; señal que viene flanqueada por los satélites debidos al acoplamiento con el ^{195}Pt (con constantes de acoplamiento comprendidas en el intervalo 3813-3943 Hz). Por lo tanto, ambos átomos de fósforo se encuentran coordinados al platino de forma equivalente (de acuerdo con los valores de los desplazamientos químicos, en *trans*- al nitrógeno), indicando que las difosfinas actúan como ligandos bidentados puente.

En cuanto a sus espectros de IR, el desplazamiento observado en las bandas $\nu(C=N)$ ($5-10\text{ cm}^{-1}$) y $\nu(C=S)$ ($10-30\text{ cm}^{-1}$), con respecto al caso de los ligandos libres, muestran que los ligandos tiosemicarbazona mantienen su coordinación al metal a través del átomo de nitrógeno del grupo imino y del átomo de azufre del grupo tioamida.

Por lo que se refiere a los espectros de RMN de 1H , la señal asignada a H5 aparece entre 6.29 y 6.00 ppm, como un doblete, acoplada, por un lado, con H4 y, por otro, con el átomo de ^{31}P , si bien el valor de la constante $^4J(PH_5)$ es anormalmente baja (entre 1.9-1.5 Hz) y, en el caso de **4h** y **10h**, no se llega a apreciar. Lo que sí se observa en todos los casos son los satélites debidos al acoplamiento con el ^{195}Pt : [$^3J(^{195}PtH_5)=39-57\text{ Hz}$], lo que confirma la existencia del enlace M-C.



Espectro de RMN de 1H y ^{31}P - $\{^1H\}$ del compuesto **8h**.

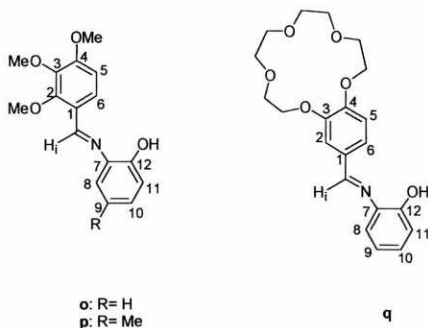
Se realizó de modo representativo el espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1H\}$ del compuesto **7h** y, de nuevo, se puede apreciar un desplazamiento a campo bajo de los carbonos C=N, C1 y C6 con respecto a su posición en el ligando libre, así como el acoplamiento con el átomo de fósforo del carbono imínico [$J(PC)=9.9\text{ Hz}$] y C6 [$J(PC)=7.1\text{ Hz}$].

Como vemos una vez más, la reacción con ligandos en este caso difosfina sólo provoca la rotura del puente de azufre, pero no la salida de este átomo de la esfera de coordinación del metal. Incluso cuando se emplea un exceso de dppe, fosfina cuyo "bite" es muy adecuado para actuar como ligando bidentado quelatante, y que actúa como tal en muchos compuestos ciclotmetalados, en el caso de los derivados de tiosemicarbazonas, solamente llega a actuar como bidentado puente, prueba evidente de la estabilidad de la interacción M-S en estos compuestos.



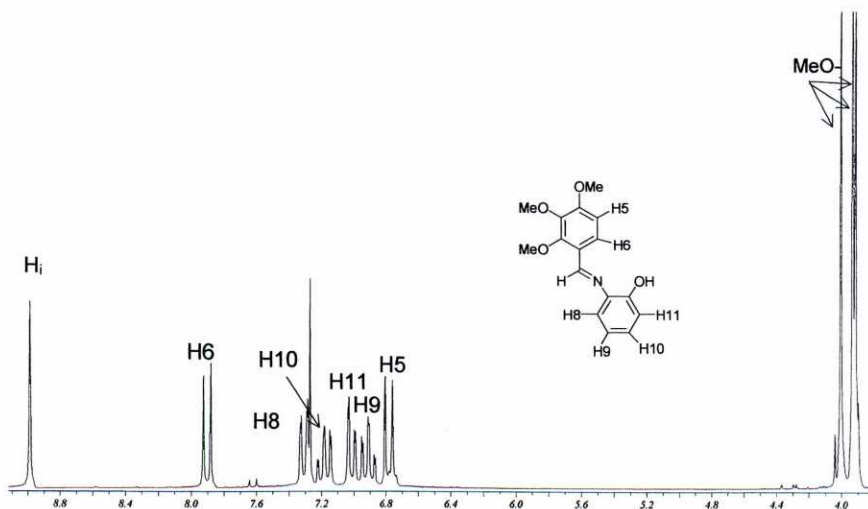
4.5. ESTUDIOS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS **o-q**.

La condensación de Schiff de entre 2,3,4-trimetoxibenzaldehído o 4-formilbenzo-15-corona-5 y 2-aminofenol ó 2-amino-*p*-cresol en cloroformo dio lugar a los ligandos **o-q**.



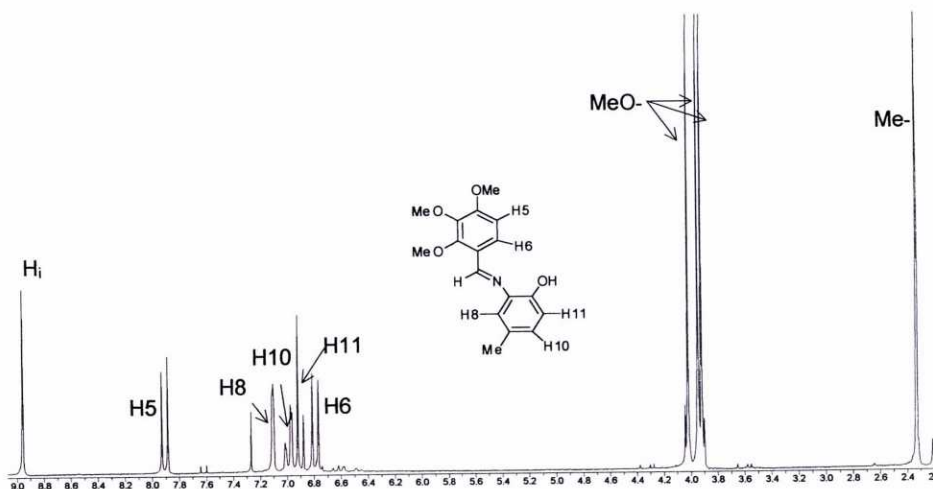
En los espectros de IR de estos compuestos se puede observar la banda de la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ entre 3450 y 3400 cm^{-1} , así como la correspondiente a la $\nu(\text{C}=\text{N})$, que aparece entre 1612 y 1620 cm^{-1} .

En cuanto a las señales de más interés para nosotros en sus espectros de RMN de ^1H , tenemos la correspondiente al protón imínico, entre 8.48 y 8.95 ppm ; la de H6, como doblete a 7.90 ppm en **o** y **p** y como parte de un multiplete centrado a 7.20 ppm en **q**; H5, doblete en torno a 6.78 (**o** y **p**) y a 6.86 ppm (**q**) y H2 de **q**, también como doblete, en 7.50 ppm . Los protones de los sustituyentes metoxilo dan lugar a tres singletes en el intervalo 3.91 - 4.02 ppm . Y la del grupo $-\text{OH}$ (señal tomada espectros en $\text{DMSO-}d^6$) se observa a 8.76 (**o**), 8.65 (**p**) y 8.71 ppm (**q**).

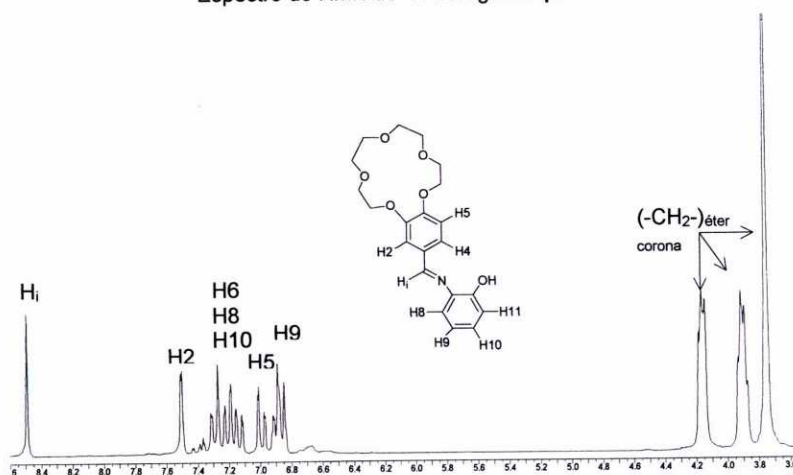


Espectro de RMN de ^1H del ligando **o**.

Discusión de resultados

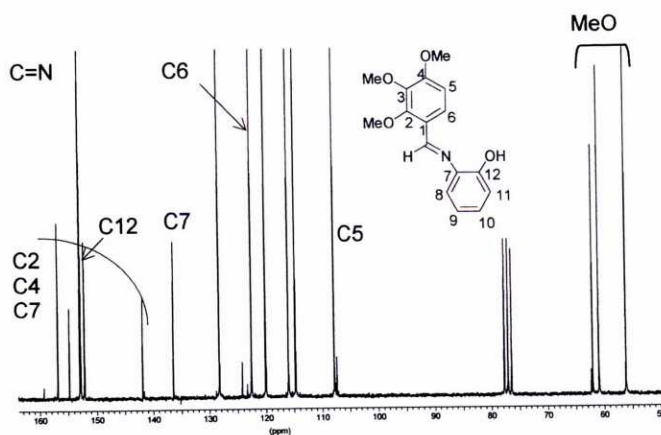


Espectro de RMN de ^1H del ligando **p**.



Espectro de RMN de ^1H del ligando **q**.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ destacaremos la señal del carbono imínico, en torno a 152-157 ppm; la del C12 (C-OH), alrededor de 149-152 ppm; C6 en 122.5 ppm (**o** y **p**) y en el intervalo 111-128 ppm (**q**), y C5 en 108 (**o** y **p**) y en el intervalo 111-128 ppm (**q**).



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **o**.

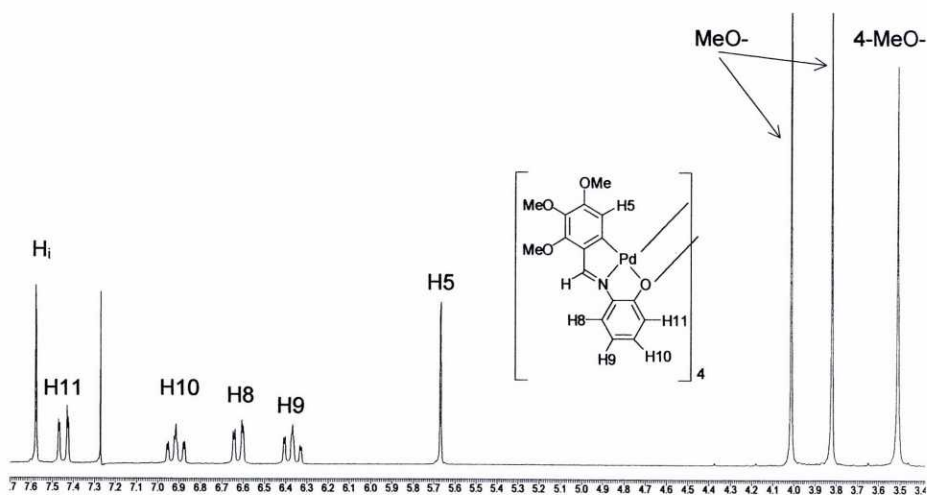


4.5.1. Complejos tetranucleares tipo [C,N,O].

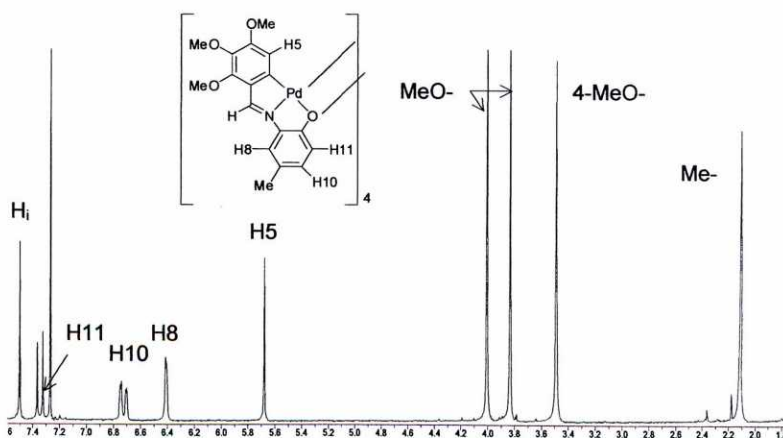
Los tres ligandos anteriores reaccionan con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro dando lugar a los complejos **1o-1q**, en los que las siguientes evidencias muestran que se ha formado el anillo ciclometalado:

La banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ se observa desplazada entre 23 y 40 cm^{-1} hacia números de onda menores que en los ligandos, lo que muestra la coordinación a través del par solitario del nitrógeno. En cuanto al fuerte desplazamiento, entre 1.5 y 2 ppm, a campo alto observado en la señal del protón imínico al pasar de los ligandos a los complejos, tiene una interpretación que se dará más adelante.

La formación del enlace Pd-C6 viene demostrada por la desaparición de la señal de H6 en los espectros de RMN de ^1H de los complejos, así como por la simplificación del patrón de acoplamiento del resto de los protones del anillo benzal; en particular H5, que pasa a observarse como singlete entre 5.92 y 5.67 ppm.

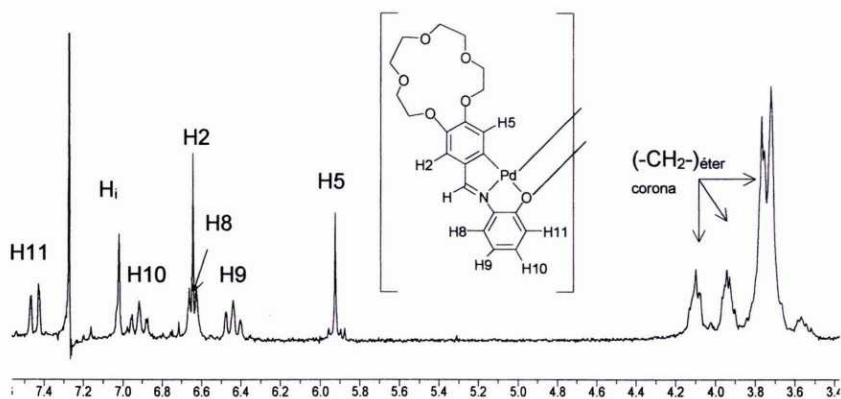


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1o**.



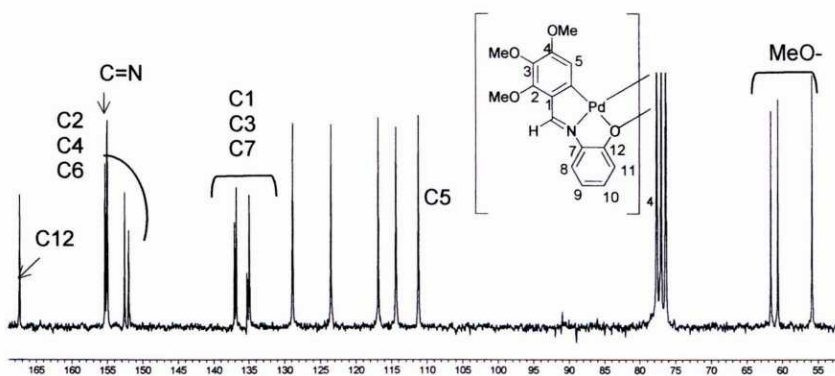
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1p**.

Discusión de resultados



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1q**

También concuerdan en esta línea los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, ya que C6 se desplaza apreciablemente a campo bajo respecto al caso de los ligandos. Igualmente a campo bajo, se desplaza la señal del carbono azometínico, lo que corrobora la coordinación del nitrógeno.



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **o**.

Dada la gran tendencia del Pd(II) a formar complejos planocuatros nos quedarían dos posiciones de coordinación aún por asignar. Una posibilidad a tener en cuenta sería la existencia de acetatos puente en una estructura dinuclear, tal como es común en la ciclometalación con acetato de paladio; pero ni el análisis elemental, ni los espectros de IR o los RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, detectan la presencia de tal ligando. Además, tampoco se detecta la presencia de cualquier otra especie, aparte del paladio y del ligando.

Teniendo en cuenta la posibilidad que tiene éste para actuar como tridentado, formando un tercer enlace a expensas de un par solitario del oxígeno, aun nos restaría una posición de coordinación por ocupar.

Si volvemos ahora a los espectros de nuestros complejos, hemos de concluir que el grupo fenol se ha desprotonado, ya que ha desaparecido tanto la señal de dicho hidrógeno en los RMN de ^1H , como la banda asignada a la vibración de tensión del grupo $-\text{OH}$ en los IR.



De acuerdo con eso, cabe la posibilidad de que el oxígeno, ahora aniónico, esté actuando como bidentado puente entre dos subunidades (L-H₂)Pd, tal como se comporta el azufre en los derivados de las tiosemicarbazonas.

Y, en efecto, los espectros de masas FAB de estos tres productos muestran su naturaleza tetranuclear, ya que en los de **1o** y **1q** se observan los patrones de señales correspondientes a los iones moleculares [(L-H₂)Pd]₄⁺ (L-H₂ representa al ligando doblemente desprotonado) y en el de **1p** el correspondiente al ión pseudomolecular [{"(L-H₂)Pd}₄H]⁺ (ver tablas 54-56).

Estos tetrámeros presentarán, probablemente, una estructura similar a la observada en los derivados de tiosemicarbazonas, en la que los ligandos ciclometalados de las subunidades se situaban paralelos dos a dos, tal como se muestra en la figura.

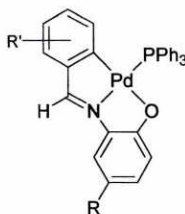


Esto justifica el fuerte desplazamiento hacia campo alto que, como ya se ha dicho, se observa en las señales de los protones H_i en sus espectros, ya que el grupo imino de cada subunidad queda sometido al efecto de las corrientes de anillo del ligando de la subunidad que está situada enfrente. Este mismo efecto se observaba ya, aunque de modo menos marcado, en las señales de los protones de los sustituyentes del grupo imina en los derivados de tiosemicarbazonas.

Por todo lo anterior, nos atrevemos a concluir, aún sin clara evidencia directa de la existencia del enlace Pd-O, ya que los desplazamientos químicos observados en la señal correspondiente a C12 (C-O⁻) podrían ser consecuencia de la desprotonación y no de la coordinación, que estos ligandos actúan como tricoordinados tipo [C,N,O] y que el oxígeno se encuentra como ligando puente entre los núcleos de paladio de dos subunidades del tetrámero.

4.5.2. Complejos monoméricos tipo [C,N,O] con fosfina terminal.

La reacción de los compuestos **1o-1q** con trifenilfosfina nos ha permitido obtener los compuestos **2o-2q**.



2o-2q

La formulación que para ellos proponemos se sustenta en los siguientes datos experimentales.

En primer lugar, los espectros de masas FAB de **2o** y **2q** muestran los patrones de señales de los iones moleculares correspondientes a la fórmula indicada, sin que se observen señales a relaciones m/z superiores a los de éstos iones.

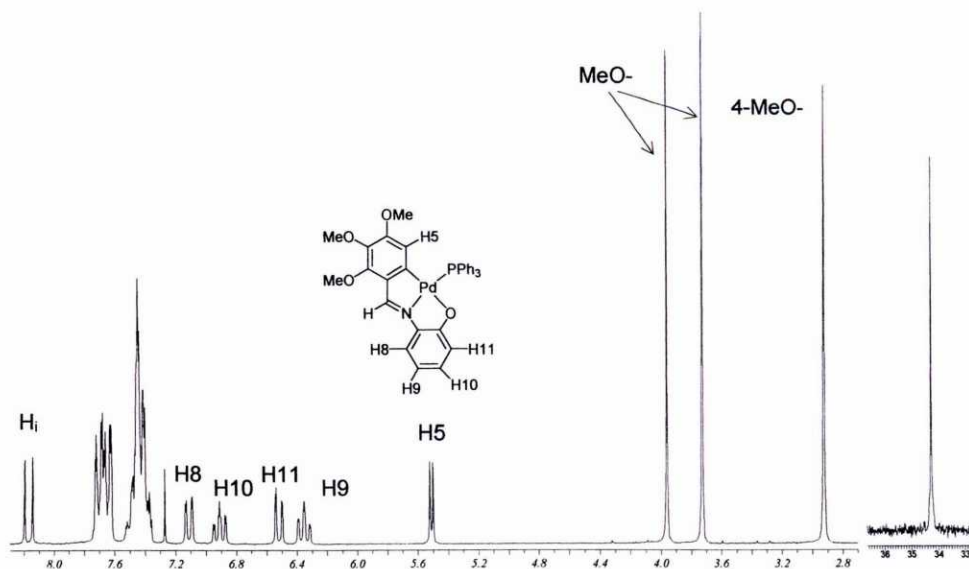
Discusión de resultados

La posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ en sus espectros de IR de los compuestos nos muestra que se mantiene el enlace Pd-N, hecho que se ve confirmado por la posición de la señal del protón imínico, tanto porque se observa que está acoplada al ^{31}P [$^4J(\text{PH}_i) \approx 10$ Hz] como por encontrarse desplazada entre 0.66 y 0.83 ppm respecto a su posición en los ligandos libres. Por otro lado, la nueva posición de esta señal muestra que ha desaparecido el apantallamiento que se observaba en los tetrámeros de partida (*vide supra*), lo que concuerda con la naturaleza monomérica que se deduce de los espectros de masas.

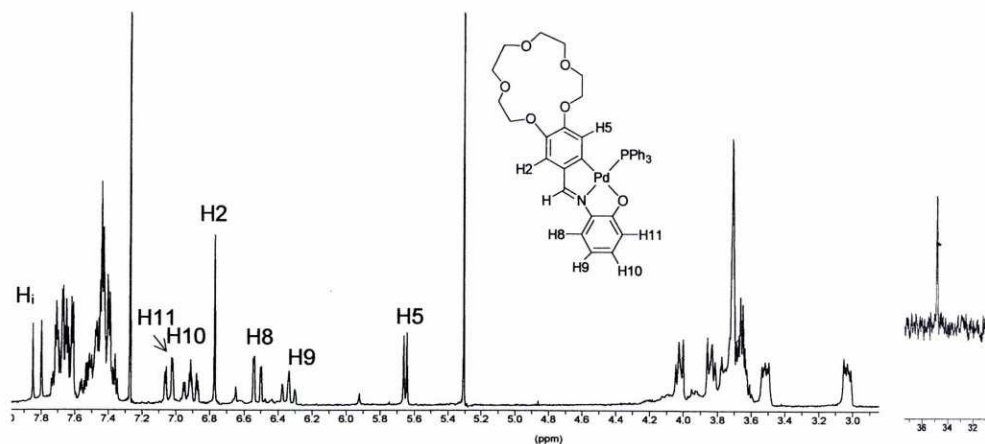
También H5 se encuentra acoplado al fósforo [$^4J(\text{PH}_5) \approx 4$ Hz], lo que prueba que también se mantiene el enlace M-C6. Además, el apantallamiento que experimentan tanto este protón en los tres compuestos como los grupos 4-OMe en **2o** y **2p**, nos muestran que la fosfina se encuentra coordinada en *cis* al carbono; coordinación que también queda reflejada en los valores de los desplazamientos químicos de la señal de la fosfina en el espectro de ^{31}P , en torno a 34-35 ppm.

En cuanto a si se mantiene la coordinación del átomo de oxígeno, hemos de considerar que tanto los espectros de IR como los de RMN de ^1H nos muestran la ausencia del hidrógeno fenólico, lo que de nuevo, sin constituir en sí una prueba irrefutable de tal coordinación, la hacen más que probable.

En resumen: que podemos afirmar que la fosfina ha provocado simplemente la rotura de los puentes oxígeno en los tetrámeros de partida, dando lugar a monómeros en los que el ligando doblemente desprotonado sigue actuando como tricoordinado tipo [C,N,O], completándose la esfera de coordinación del Pd(II) con la unión al átomo de fósforo que se sitúa una vez más en *trans* al nitrógeno.

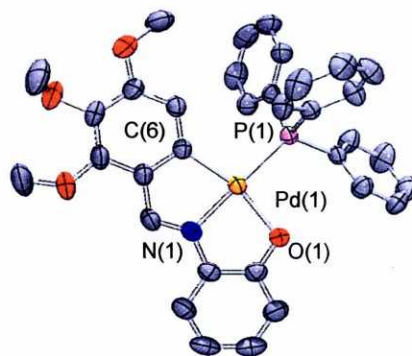


Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **2o**.

Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2q**.

El crecimiento de monocristales de **2o** a partir de su disolución en cloroformo nos ha permitido estudiar su estructura mediante difracción de rayos X.

La unidad asimétrica del cristal está formada por una molécula del complejo, en la que el átomo de paladio se encuentra unido al carbono C(6) del anillo fenílico, al átomo de nitrógeno N(1) del grupo imino, al átomo de oxígeno O(1) del grupo fenol y al átomo de fósforo P(1) del ligando trifenilfosfina en una disposición aproximadamente planocuadrada.

Estructura cristalina del compuesto **2o**.

La suma de los ángulos en torno al paladio es de 359.9° , si bien la geometría del ligando impone un valor de $81.75(1)^\circ$ para el ángulo C(6)-Pd(1)-N(1) y de $80.90(9)^\circ$ para el N(1)-Pd(1)-O(1). Las distancias de enlace, Pd-N(1), 2.012(2) Å; Pd-C(6), 2.021(3) Å; Pd-O(1), 2.098(2) Å, y Pd-P(1) 2.262 Å, son las comunes en compuestos de este tipo^{[35], [45], [46], [47], [48], [49]}.

Una característica del ligando coordinado es el acortamiento de la distancia de enlace O(4)-C(12) en comparación con otros valores encontrados para fenoles no coordinados^[50].

⁴⁵J. M. Vila, M^a. T. Pereira, J. M. Ortiueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, 556 (1998) 21.

⁴⁶S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, 488 (1995) 79.

⁴⁷B.F. Hoskins, R. Robson, G.A. Williams, J.C. Wilson, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4160.

⁴⁸A. Yoneda, M. Ouchi, T. Hakushi, G.R. Newkome, F.R. Fronczek, *Chem. Lett.*, (1993) 709.

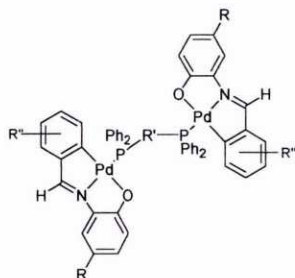
⁴⁹A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *Organometallics*, 13 (1994) 4912-4918.

⁵⁰Y. Elerman, A. Elmali, O. Atakol e I. Svoboda, *Acta Crystallog., Sect. C*, 51 (1995) 2344.

Discusión de resultados

4.5.3. Complejos dinucleares tipo [C,N,O] con difosfinas bidentadas puente.

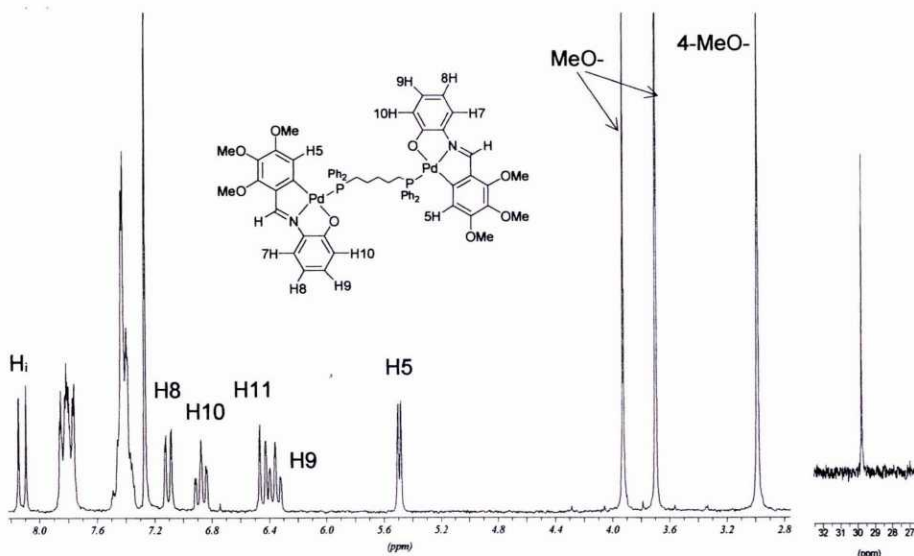
La reacción de los compuestos **1o**, **1p** y **1q** con difosfinas terciarias, dppm, dppp, dppb, dpppe, y dppf, en relación molar tetramero:difosfina 1:2, dio lugar a los productos **3o-7o**, **3p-5p** y **3q-5q**, cuya estructura molecular resulta ser la indicada:

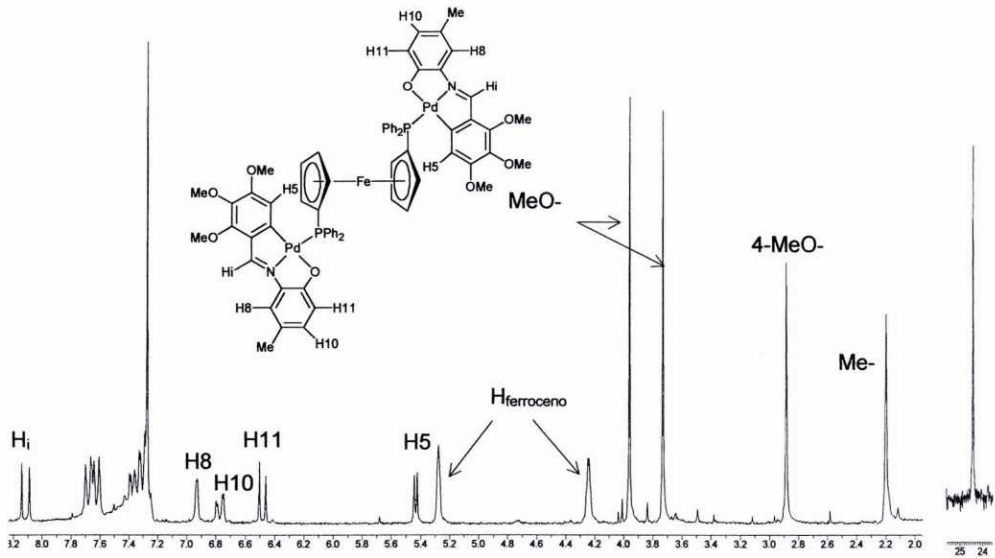


Los espectros de masas concuerdan con dicha formulación, ya que en los de los compuestos **3o**, **4o** y **6o**, y **3q** y **4q** se observan las señales correspondientes al ión pseudomolecular, $[(L-H_2)_2Pd_2Y]^+$ (donde Y representa la correspondiente fosfina), en los de **5o** y **7o**, y **3p-5p** las del ión molecular $[(L-H_2)_2Pd_2Y]^+$, y para el compuesto **5q** el patrón de fragmentación correspondiente a la pérdida de uno de los ligandos $[(L-H_2)Pd_2 dppf]^+$.

Los espectros de RMN de $^{31}P\{-H\}$ muestran todos un único singlete, indicando que las difosfinas se encuentran coordinadas como bidentadas puente, dispuestas en *trans* al nitrógeno.

En cuanto a la coordinación de los ligandos fenolato, los espectros de IR y RMN de 1H , muy similares a los de los derivados con trifenilfosfina, nos demuestran que los ligandos continúan actuando como tridentados tipo [C,N,O].



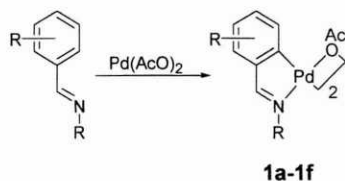
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5p**.

Este hecho se ve también confirmado a través de los espectros de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, en aquellos casos en los que se han registrado (compuestos **3o** y **5o**), puesto que no sólo muestran un desplazamiento a campo bajo de las señales de los carbonos C=N, C1 y C6 con respecto a su posición en los espectros del ligando libre, sino también acoplamiento con el átomo de fósforo ^{31}P del carbono C=N.

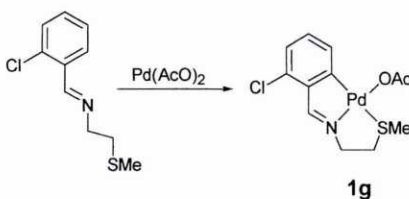
De nuevo, vemos que como en el caso de los derivados con los ligandos tiosemicarbazona, también desprotonados en el transcurso de la reacción, la coordinación del heteroátomo, aquí oxígeno, allí azufre, es muy resistente al desplazamiento por parte de otros ligandos: ni siquiera el empleo de un exceso de bis(difenilfosfino)etano, que habría de dar un quelato particularmente estable con el Pd(II), logra romper el sistema [C,N,O], conformándose la fosfina con su papel de ligando puente.

5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

- Los ligandos imino **a-f**, incluyendo los potencialmente tridentados **a** y **b**, reaccionan con acetato de paladio (II) dando lugar a complejos dimeros con ligandos puente acetato **1a-1f**, en los que los ligandos actúan como bidentados [C, N] a través del carbono *orto*-(C6) del anillo benzal y del nitrógeno imínico. Estos dímeros presentan estructura de “libro semiabierto” en la que los ligandos se encuentran enfrentados en disposición cuasi paralela.

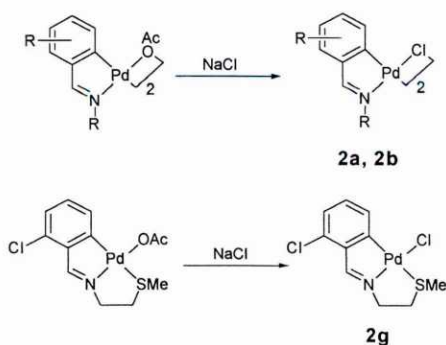


- A diferencia de los anteriores, el ligando **g** interactúa con el acetato de paladio para dar lugar a un monómero en el que el ligando se comporta como tridentado [C, N, S] uniéndose al metal a través del carbono *orto*-(C6) del anillo benzal, del nitrógeno imínico y del átomo de azufre. La cuarta posición de coordinación del paladio se encuentra ocupada por el acetato que actúa como ligando terminal.

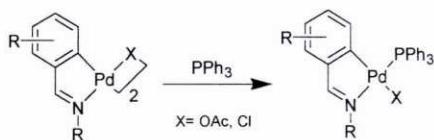


- En las disoluciones de los complejos dimeros derivados de **1b** se observa un equilibrio termodinámico entre las formas *sin* (C_s) y *anti* (C_{2v}), siendo ésta última la mayoritaria. La proporción de equilibrio varía con el disolvente, pero depende muy poco de otros factores como la temperatura o la concentración. El estudio comparativo de la proporción de ambos isómeros en las disoluciones de los complejos **1c-1f** muestra que tal proporción es sensible a factores de tipo estérico, relacionados con la proximidad de ambos ligandos en la estructura del dímero.

- El Ligando acetato, tanto si se encuentra actuando como bidentado puente (complejos de tipo [C, N]) como monodentado (complejo de tipo [C, N, S]) se sustituye con facilidad por un ligando cloro, que, en los primeros actúa también como bidentado puente, si bien la estructura del dímero resultante pasa a ser plana.

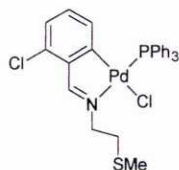


- ↳ La adición de trifetilfosfina a los complejos anteriores no afecta al anillo ciclometalado, aunque sí provoca la rotura del puente halógeno o acetato en los dímeros



1a y 1b

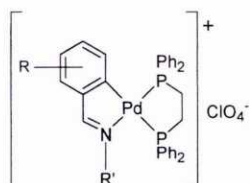
y la del enlace Pd-S en el monómero **2g**.



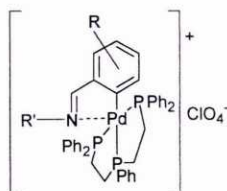
El átomo de fósforo se sitúa siempre en disposición *trans* al nitrógeno imínico.

Del mismo modo se comportan las difosfinas terciarias añadidas en proporción difosfina: Pd, 1:2; si bien ahora los complejos resultantes son dímeros con la fosfina actuando como bidentada puente.

En cambio, el empleo de la difosfina dppe en exceso da lugar a monómeros ciclometalados en los que ésta actúa como bidentada quelatante, expulsando al cloro, y en su caso al azufre, de la esfera de coordinación del metal, con lo que los complejos pasan a ser catiónicos.

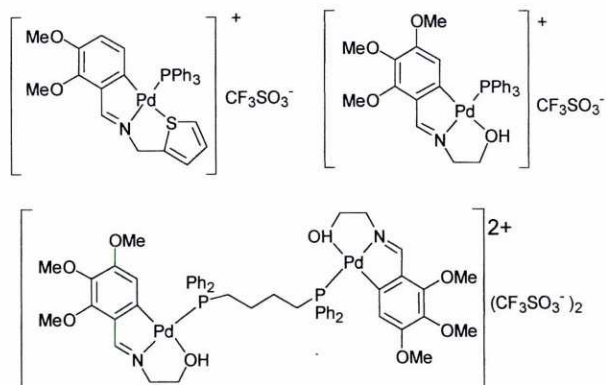


- ↳ La adición de bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (trifos), da lugar a complejos en los que esta fosfina se encuentra actuando como ligando tridentado quelatante, expulsando de la esfera de coordinación a los ligandos cloro y en su caso al azufre. En cambio, se siguen manteniendo el enlace M-C y M-N, aunque éste último se ve muy debilitado, por lo que estamos ante complejos pentacoordinados de Pd(II).

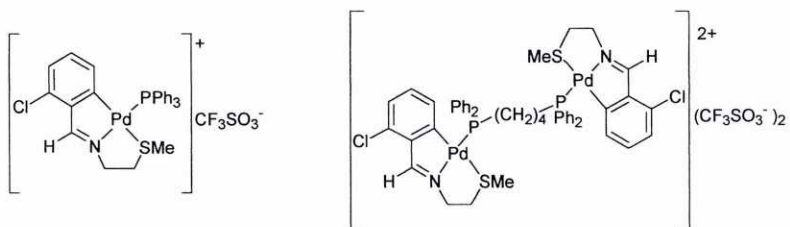


↪ La estructura de éstos, intermedia entre la bipirámide trigonal y la pirámide de base cuadrada, puede racionalizarse como el resultado del “agostamiento” de la reacción de sustitución del grupo imino por el tercer átomo de fósforo de la trifos en un hipotético complejo plano-cuadrado.

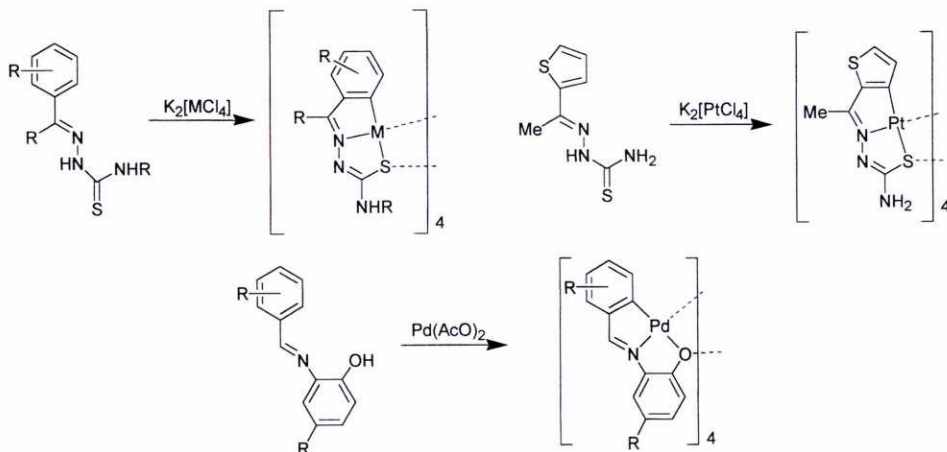
↪ Aunque los ligandos **a** y **b**, potencialmente tridentados, no se comportan como tales en la reacción con acetato de paladio, si que lo hacen tras la extracción del ligando cloro de la esfera de coordinación del paladio mediante la adición de una sal de plata a los complejos con monofosfina o difosfina puente antes mencionados.



↪ También es posible preparar complejos ciclometalados con fosfinas, en los cuales el ligando **g** actúa como tridentado [C, N, S], por tratamiento de **2g** con triflato de plata y posterior adición de la correspondiente fosfina.



- ↳ Tanto los ligandos tiosemicarbazona, **h-n**, como las bases de Schiff derivadas de 2-aminofenoles, **o-q**, sufren una doble desprotonación en la reacción con Pt(II), y Pd(II) respectivamente, pasando a actuar como ligandos tridentados [C, N, Y] (Y= S, O respectivamente). Tanto la ausencia de un ligando que pueda ocupar la cuarta posición de coordinación del metal, como las evidencias espectroscópicas, nos muestran que el heteroátomo se encuentra actuando como puente en un tetrámero que contiene un anillo M_4Y_4 y en el que los ligandos ciclometalados se encuentran enfrentados dos a dos.



- ↳ A diferencia de lo que sucede en los compuestos tipo [C, N, S] derivados del ligando **g**, el sistema bicíclico [M-, C, N, Y] sobrevive intacto al ataque tanto de mono- como de difosfinas terciarias, que sólo afecta al enlace puente M-Y-M, rompiendo el anillo de ocho miembros. La reacción con las primeras dan lugar a monómeros, mientras que con las segundas producen los dímeros con puentes fosfina.

**APÉNDICE:
TABLAS Y ESQUEMAS**

Tabla 1.- Composición de los compuestos ciclometalados derivados del ligando **a**.

	C(%) ^a	H(%) ^a	N(%) ^a	Fórmula molecular
1a	45.2 (45.1)	4.0 (4.0)	3.3 (3.3)	C ₃₂ H ₃₄ N ₂ S ₂ O ₈ Pd ₂
2a	41.4 (41.8)	3.7 (3.5)	3.4 (3.5)	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ S ₂ O ₄ Pd ₂ Cl ₂
3a	57.9 (57.8)	4.5 (4.4)	1.9 (2.1)	C ₃₂ H ₂₉ NSO ₂ Pd ₂ CIP
4a	56.9 (56.7)	4.5 (4.6)	2.5 (2.5)	C ₅₃ H ₅₀ N ₂ S ₂ O ₄ Pd ₂ Cl ₂ P ₂
5a	54.7 (54.3)	4.5 (4.5)	2.5 (2.3)	C ₅₅ H ₅₄ N ₂ S ₂ O ₄ Pd ₂ Cl ₂ P ₂
6a	54.2 (54.6)	4.7 (4.6)	2.1 (2.3)	C ₅₆ H ₅₆ N ₂ S ₂ O ₄ Pd ₂ Cl ₂ P ₂
7a	57.6 (57.4)	4.7 (4.2)	1.4 (1.5)	C ₄₈ H ₄₇ N ₂ SO ₆ PdCIP ₃
8a	50.4 (50.1)	3.7 (3.8)	2.1 (1.8)	C ₃₃ H ₂₉ NS ₂ O ₅ PdPF ₃

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 2.- Composición de los compuestos ciclometalados derivados del ligando **b**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	Fórmula molecular
1b	40.9 (41.6)	4.8 (4.7)	3.6 (3.5)	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₁₂ Pd ₂
2b	37.7 (37.9)	4.8 (4.2)	3.6 (3.4)	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₈ Pd ₂ Cl ₂
3b	57.6 (57.7)	4.8 (5.1)	2.3 (2.1)	C ₃₂ H ₃₄ NO ₆ PPd
4b	54.0 (53.4)	4.9 (5.1)	2.4 (2.3)	C ₅₃ H ₆₀ N ₂ O ₁₂ P ₂ Pd ₂
5b	54.3 (54.1)	5.1 (5.3)	2.4 (2.3)	C ₅₅ H ₆₄ N ₂ O ₁₂ P ₂ Pd ₂
6b	54.2 (54.5)	5.0 (5.4)	2.7 (2.3)	C ₅₆ H ₆₆ N ₂ O ₁₂ P ₂ Pd ₂
7b	56.6 (56.1)	4.5 (4.9)	2.1 (2.2)	C ₃₀ H ₃₁ NO ₄ CIPPd
8b	50.6 (49.2)	3.7 (4.1)	2.0 (1.8)	C ₃₁ H ₃₁ NO ₇ F ₃ SPPd
9b	53.3 (52.2)	5.1 (5.0)	2.6 (2.4)	C ₅₁ H ₅₈ N ₂ O ₈ Cl ₂ P ₂ Pd ₂
10b	52.7 (52.6)	5.3 (5.1)	2.1 (2.4)	C ₅₂ H ₆₀ N ₂ O ₈ Cl ₂ P ₂ Pd ₂
11b	52.7 (53.0)	5.0 (4.6)	2.3 (2.1)	C ₅₈ H ₆₀ N ₂ O ₈ Cl ₂ P ₂ FePd ₂
12b	51.0 (51.4)	5.1 (4.8)	2.7 (2.4)	C ₄₉ H ₅₄ N ₂ O ₈ Cl ₂ P ₂ Pd ₂
13b	45.7 (45.9)	4.3 (4.3)	2.0 (2.0)	C ₅₄ H ₆₀ N ₂ O ₁₄ F ₆ S ₂ P ₂ Pd ₂
14b	53.9 (54.2)	4.6 (4.8)	1.7 (1.7)	C ₃₈ H ₄₀ NO ₈ CIP ₂ Pd ₂
15b	56.4 (56.9)	5.0 (4.6)	1.4 (1.5)	C ₄₆ H ₄₉ NO ₈ CIP ₃ Pd

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 3.- Composición de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos **c-f**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	Fórmula molecular
1c	41.6 (41.8)	4.8 (4.6)	3.9 (3.7)	C ₂₆ H ₃₄ N ₂ O ₁₀ Pd ₂
1d	42.8 (43.4)	4.8 (4.9)	3.5 (3.6)	C ₂₈ H ₃₈ N ₂ O ₁₀ Pd ₂
1e	45.4 (44.9)	4.9 (5.3)	3.7 (3.5)	C ₃₀ H ₄₂ N ₂ O ₁₀ Pd ₂
1f	46.6 (6.2)	5.3 (5.6)	3.5 (3.4)	C ₃₂ H ₄₆ N ₂ O ₁₀ Pd ₂

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 4.- Composición de los compuestos ciclotmetalados derivados del ligando **g**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	Fórmula molecular
1g	38.5 (38.1)	3.4 (3.7)	3.6 (3.76)	C ₁₂ H ₁₄ NO ₂ SClPd
2g	38.7 (38.9)	3.1 (3.1)	4.0 (3.9)	C ₁₀ H ₁₁ NSCl ₂ Pd
3g	54.0 (54.5)	3.9 (4.2)	2.0 (2.3)	C ₂₈ H ₂₆ NPSCl ₂ Pd
4g	47.3 (46.9)	3.7 (3.9)	2.3 (2.4)	C ₄₅ H ₄₄ N ₂ P ₂ S ₂ Cl ₄ Pd ₂ .CH ₂ Cl ₂
5g	50.7 (50.8)	4.4 (4.3)	2.3 (2.5)	C ₄₈ H ₅₀ N ₂ P ₂ S ₂ Cl ₄ Pd ₂
6g	51.2 (51.3)	4.4 (4.0)	2.3 (2.2)	C ₅₄ H ₅₀ N ₂ P ₂ S ₂ Cl ₄ FePd ₂
7g	48.5 (47.7)	3.7 (3.6)	1.7 (1.9)	C ₂₉ H ₂₆ NO ₃ F ₃ PS ₂ ClPd
8g	44.2 (44.1)	3.7 (3.6)	1.9 (2.1)	C ₅₀ H ₅₀ N ₂ O ₆ F ₆ P ₂ S ₄ Cl ₂ Pd ₂
9g	51.3 (51.0)	4.4 (4.2)	1.5 (1.6)	C ₃₆ H ₃₅ NO ₄ P ₂ SCl ₂ Pd.0.5CH ₂ Cl ₂
10g	52.3 (52.0)	4.4 (4.5)	1.5 (1.3)	C ₄₄ H ₄₄ NO ₄ P ₃ SCl ₂ Pd.CH ₂ Cl ₂

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 5.- Composición de los compuestos ciclotmetalados derivados de los ligandos **h-m**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	S(%) ^a	Fórmula molecular
1h	36.6 (37.0)	8.6 (8.6)	4.3 (4.3)	5.7 (6.0)	C ₆₀ H ₆₄ N ₁₂ O ₄ S ₄ Pt ₄
2h	52.9 (52.9)	5.7 (5.6)	4.7 (4.8)	4.2 (4.3)	C ₃₃ H ₃₆ N ₃ OSPtP
3h	51.5 (51.5)	5.2 (5.0)	5.2 (5.0)	3.9 (3.8)	H ₄₂ N ₃ O ₄ SPtP
4h	48.5 (48.7)	6.0 (6.2)	4.7 (4.7)	4.9 (4.7)	C ₅₅ H ₆₄ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂
5h	48.7 (49.0)	6.6 (6.1)	4.7 (4.8)	4.6 (4.7)	C ₅₆ H ₆₆ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂
6h	49.4 (49.4)	6.2 (6.1)	4.7 (4.9)	4.5 (4.5)	C ₅₇ H ₆₈ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂
7h	50.0 (49.8)	6.0 (6.0)	5.3 (5.0)	4.7 (4.6)	C ₅₈ H ₇₀ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂
8h	49.9 (50.1)	5.9 (5.9)	5.1 (5.1)	4.7 (4.5)	C ₅₉ H ₇₂ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂
9h	50.2 (50.5)	6.1 (5.9)	5.1 (5.2)	4.5 (4.5)	C ₆₀ H ₇₄ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂
10h	49.9 (50.3)	5.4 (5.5)	4.6 (4.6)	4.4 (4.2)	C ₆₄ H ₇₀ N ₆ O ₂ S ₂ Pt ₂ P ₂ Fe
1i	30.0 (31.0)	9.4 (10.0)	2.8 (3.0)	6.9 (7.2)	C ₄₄ H ₅₂ N ₁₂ S ₄ Pt ₄
2i	51.5 (51.5)	6.2 (6.2)	4.2 (4.2)	4.6 (4.6)	C ₂₉ H ₂₈ N ₃ SPTP
1j	28.7 (30.0)	10.7 (10.5)	2.7 (2.7)	8.3 (8.0)	C ₄₀ H ₄₄ N ₁₂ S ₄ Pt ₄
2j	50.5 (50.7)	6.5 (6.3)	4.0 (3.9)	4.7 (4.8)	C ₂₈ H ₂₆ N ₃ SPTP
1k	30.0 (30.0)	10.5 (10.5)	2.6 (2.7)	7.9 (8.0)	C ₄₀ H ₄₄ N ₁₂ S ₄ Pt ₄
2k	50.5 (50.7)	6.6 (6.3)	4.2 (3.9)	4.7 (4.8)	C ₂₈ H ₂₆ N ₃ SPTP
3k	38.4 (38.5)	13.5 (13.5)	3.7 (3.6)	10.2 (10.3)	C ₄₀ H ₄₄ N ₁₂ S ₄ Pd ₄
1l	40.0 (41.0)	8.0 (7.9)	5.2 (5.5)	5.6 (5.9)	C ₇₆ H ₁₁₆ N ₁₂ S ₄ Pt ₄
2l	57.0 (57.1)	5.4 (5.4)	4.0 (4.1)	4.1 (4.1)	C ₃₇ H ₃₄ N ₃ SPTP
1m	19.7 (20.2)	9.6 (10)	1.5 (1.8)	14.7 (15.1)	C ₂₈ H ₂₈ N ₁₂ S ₈ Pt ₄
2m	45.9 (45.8)	6.3 (6.4)	3.4 (3.4)	9.7 (9.8)	C ₂₅ H ₂₂ N ₃ S ₂ PtP

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 6. - Composición de los compuestos ciclometalados derivados del ligando **o**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	Fórmula molecular
1o	48.5 (49.1)	3.8 (3.8)	3.4 (3.6)	C ₆₄ H ₆₀ N ₄ O ₁₆ Pd ₄
2o	60.0 (62.4)	4.5 (4.6)	2.0 (2.1)	C ₃₄ H ₃₀ NO ₄ PPd
3o	58.1 (58.6)	4.4 (4.5)	2.3 (2.4)	C ₅₇ H ₅₂ N ₂ O ₈ P ₂ Pd ₂
4o	60.0 (59.3)	4.5 (4.7)	2.1 (2.3)	C ₅₉ H ₅₆ N ₂ O ₈ P ₂ Pd ₂
5o	59.6 (59.6)	4.8 (4.8)	2.2 (2.3)	C ₆₀ H ₅₈ N ₂ O ₈ P ₂ Pd ₂
6o	62.0 (59.9)	5.0 (4.9)	2.2 (2.3)	C ₆₁ H ₆₀ N ₂ O ₈ P ₂ Pd ₂
7o	59.6 (59.2)	4.3 (4.4)	2.1 (2.1)	C ₆₆ H ₅₈ N ₂ O ₈ P ₂ FePd ₂

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 7. - Composición de los compuestos ciclometalados derivados del ligando **p**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	Fórmula molecular
1p	50.4 (60.3)	4.5 (4.6)	3.3 (3.1)	C ₆₈ H ₆₈ N ₄ O ₁₆ Pd ₄
2p	62.0 (62.9)	4.7 (4.8)	2.0 (2.1)	C ₃₅ H ₃₂ NO ₄ PPd
3p	60.0 (59.9)	4.7 (4.9)	2.1 (2.3)	C ₆₁ H ₆₀ N ₂ O ₈ P ₂ Pd ₂
4p	59.4 (60.1)	4.9 (5.0)	2.1 (2.3)	C ₆₂ H ₆₂ N ₂ O ₈ P ₂ Pd ₂
5p	59.0 (59.3)	4.4 (4.4)	2.1 (2.1)	C ₆₈ H ₆₂ N ₂ O ₈ P ₂ FePd ₂

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 8. - Composición de los compuestos ciclometalados derivados del ligando **q**.

	C(%) ^a	N(%) ^a	H(%) ^a	Fórmula molecular
1q	51.0 (51.3)	2.6 (2.8)	4.9 (4.7)	C ₈₄ H ₉₂ N ₄ O ₂₄ Pd ₄
2q	62.0 (62.1)	1.8 (1.8)	5.2 (5.0)	C ₃₉ H ₃₈ NO ₄ PPd
3q	60.0 (59.9)	2.2 (2.0)	4.9 (5.1)	C ₆₈ H ₇₀ N ₂ O ₁₂ P ₂ Pd ₂
4q	59.4 (59.6)	2.0 (1.9)	5.1 (5.2)	C ₇₀ H ₇₄ N ₂ O ₁₂ P ₂ Pd ₂
5q	59.3 (59.3)	1.7 (1.8)	4.7 (4.8)	C ₇₆ H ₇₄ N ₂ O ₁₂ P ₂ FePd ₂

^acontenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos).

Tabla 9. Asignación de las bandas IR del ligando **a^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	Otras
a	1637f	-	
1a	1609f	28	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1583\text{m}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1416\text{f}$ $\Delta^d=167$
2a	1603f	34	
3a	1617f	20	
4a	1619f	18	
5a	1614s	23	
6a	1617f	20	
7a	1613f	24	
8a	1615f	22	

Tabla 10. Asignación de las bandas IR del ligando **b^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{OH})$	Otras
b	1642f	-	3402	
1b	1604h, m	38	3384m	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1563\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1421\text{m}$ $\Delta^d=142$
2b	1605f	37	3487m	
3b	1613f	29	3400m	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1570\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1290\text{m}$ $\Delta^d=280$
4b	1619f	23	3365m	
5b	1614h, m	28	3377m	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1573\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1286\text{f}$ $\Delta^d=287$
6b	1612h, m	30	3385m	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1573\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1284\text{f}$ $\Delta^d=289$
7b	1614h, m	28	3399m	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1573\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1286\text{f}$ $\Delta^d=287$
8b	1613f	29	3441m	
9b	1613f	29	3420m	
10b	1614f	28	3426m	
11b	1614f	28	3399m	
12b	1606f	38	3555m	
13b	1615f	27	3501m	
14b	1625f	17	3245m	
15b	1619f	23	3350m	

^a valores en cm^{-1} .^b f, fuerte; m, media; h, hombro; d, débil.^c desplazamiento de la banda con respecto a la base libre.^d separación entre las dos bandas.

Tabla 11. Asignación de las bandas IR de los ligandos **c-f**^a y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	Otras
c	1644f	-	
1c	1610h, m	34	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1572\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1413\text{f}$ $\Delta^d=159$
d	1638f	-	
1d	1604h, m	34	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1566\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1413\text{f}$ $\Delta^d=153$
e	1638f	-	
1e	1606h, m	32	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1558\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1415\text{f}$ $\Delta^d=143$
f	1636f	-	
1f	1601h, m	35	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1570\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1413\text{f}$ $\Delta^d=157$

Tabla 13. Asignación de las bandas IR del ligando **h**^a y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
h	1610h, m	-	1320m	-	780f	-
1h	1620f	-10	1290f	30	720m	60
2h	1620f	-10	1295f	25	695f	85
3h	1615f	-5	1290f	30	720d	60
4h	1620h, m	-10	1290h, m	30	715h, d	65
5h	1620h, m	-10	1300h, m	20	710h, m	70
6h	1620f	-10	1305h, m	15	700h, f	80
7h	1620hf	-10	1300m	20	700f	80
8h	1620hf	-10	1310h, m	10	715h, m	65
9h	1620hf	-10	1310h, m	10	715h, f	65
10h	1615h, m	-5	1300h, f	20	690h, f	90

^a valores en cm^{-1} .

^b f, fuerte; m, media; h, hombro; d, débil.

^c desplazamiento de la banda con respecto a la base libre.

^d separación entre las dos bandas.

Tabla 12. Asignación de las bandas IR del ligando **g**^a y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	Otras
g	1635f	-	
1g	1613f	22	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1571\text{f}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1328\text{m}$ $\Delta^d=243$
2g	1612f	23	
3g	1617f	18	
4g	1616f	19	
5g	1615f	20	
6g	1622f	13	
7g	1628f	7	
8g	1626f	9	
9g	1607f	28	
10g	1615f	20	

Tabla 14. Asignación de las bandas IR del ligando **i**^a y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
i	1620m	-	1315m	-	825f	-
1i	1615f	35	1275m	35	800h, m	25
2i	1610h, m	42	1305m	10	755f	70

Tabla 15. Asignación de las bandas IR del ligando **j^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
j	1615h, m	-	1312m	-	817f	-
1j	1610h, m	10	1300h, m	12	800h, m	17
2j	1605h, f	1	1307m	5	755m	62

Tabla 17. Asignación de las bandas IR del ligando **l^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
l	1620h, m	-	1310h, m	-	830m	-
1l	1610f	10	1300h, f	10	720f	110
2l	1605f	20	1305m	5	700f	130

Tabla 19. Asignación de las bandas IR del ligando **n^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
n	1615h, m	-	1342m	-	838f	-
2n	1604f	11	1307m	35	748f	90

Tabla 21. Asignación de las bandas IR del ligando **p^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	Otras
p	1612h	-	$\nu(\text{OH})=3450\text{f}$
1p	1572f	40	
2p	1572f	40	
3p	1572f	40	
4p	1572f	40	
5p	1571f	39	

^a valores en cm^{-1} .

^b f, fuerte; m, media; h, hombro; d, débil.

^c desplazamiento de la banda con respecto a la base libre.

^d separación entre las dos bandas.

Tabla 16. Asignación de las bandas IR del ligando **k^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
k	1620f	-	1325f	-	770f	-
1k	1610h, f	16	1295m	30	720f	50
2k	1580f	21	1290m	35	708m	62
3k	1590f	30	1296f	29	715	45

Tabla 18. Asignación de las bandas IR del ligando **m^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	$\nu(\text{NCS})^b$	Δ^c	$\nu(\text{C}=\text{S})^b$	Δ^c
m	1620f	-	1290h, f	-	835f	-
1m	1610f	10	1285m	5	800f	35
2m	1605f	15	1280m	10	695f	140

Tabla 20. Asignación de las bandas IR del ligando **o^a** y de sus compuestos derivados.

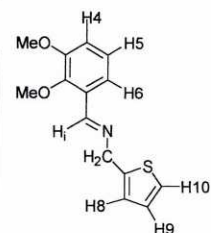
	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	Otras
o	1612h	-	$\nu(\text{OH})=3428\text{f}$
1o	1589h	23	
2o	1571f	41	
3o	1573f	39	
4o	1572f	40	
5o	1573f	39	
6o	1571f	41	
7o	1573f	39	

Tabla 22. Asignación de las bandas IR del ligando **q^a** y de sus compuestos derivados.

	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$	Δ^c	Otras
q	1620f		$\nu(\text{OH})=3410$
1q	1588f	32	
2q	1583f	37	
3q	1585f	35	
4q	1582f	39	

Tabla 23.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **a** y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_4)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{H}_8)$	$\delta(\text{H}_9)$	$\delta(\text{H}_{10})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{MeO})$	Otras señales
a	8.79s	$\delta(\text{H}_5)=7.10\text{t}$ $\delta(\text{H}_9)=7.25\text{dd}$ $\delta(\text{H}_4, \text{H}_8, \text{H}_{10})=6.98\text{m}$					5.01s	3.88s 3.90s	$\delta(\text{H}_6)=7.65\text{dd}$
1a	7.55t	$\delta(\text{H}_9)=6.96\text{dd}$ $\delta(\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8, \text{H}_{10})=6.75\text{m}, 7.27\text{m}$					4.10dd 4.71dd	3.75s 3.82s	$\delta(\text{OAc})=2.17\text{s}$
2a	8.08s	6.70d 6.98d		7.17d	7.03dd	7.32dd	5.03s	3.80s 3.83s	-
3a	8.43d	6.19d	5.96dd	7.18d	7.03dd	-	5.42a	3.63s 3.80s	$\delta(\text{P})=42.9\text{s}$
4a	8.26d	6.15d	5.69dd	-	7.08dd	-	5.29s	3.62s 3.76s	$\delta(\text{P})=30.4\text{s}$
5a	8.36d	6.20d	5.96dd	7.18d	7.01dd	-	5.37s	3.62s 3.77s	$\delta(\text{P})=33.5\text{s}$
6a	8.38d	6.22d	5.97dd	7.17d	7.01dd	-	5.39s	3.63s 3.77s	$\delta(\text{P})=34.5\text{s}$
7a	8.39s	6.29dd	5.69t	-	6.79dd	6.19d	4.47s	3.67s 3.70s	$\delta(\text{P})=90.1\text{t}, 43.3\text{d}^b$
8a	8.46d	6.22d	5.94dd	7.14d	7.05dd	-	5.23a	3.66s 3.88s	$\delta(\text{P})=41.2\text{s}$



	$^3J(\text{H}_4\text{H}_5)$	$^3J(\text{H}_8\text{H}_9)$	$^3J(\text{H}_9\text{H}_{10})$	$^4J(\text{H}_i\text{P})$	$^4J(\text{H}_5\text{P})$	Otras señales
a		2.7	3.6	-	-	$^3J(\text{H}_4\text{H}_6)=1.7$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=7.8$
1a		3.4	4.9	-	-	$^4J(\text{H}_i\text{CH}_2)=1.5$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=8.3$
2a	8.3	2.9	5.4	-	-	$^4J(\text{H}_8\text{H}_{10})=0.9$
3a	8.3	2.4	4.9	6.6	5.9	-
4a	8.8	3.7	5.1	7.8	6.1	-
5a	8.3	3.4	4.9	7.3	5.9	-
6a	8.3	3.4	4.9	7.8	5.9	-
7a	7.8	3.4	4.9	-	7.8	$^5J(\text{H}_4\text{P})=1.9$ $^2J(\text{PP})=27.1$
8a	8.8	3.4	4.9	6.8	5.9	-

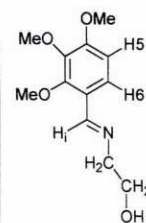
^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; t, triplete; m, multiplete.

^b $\delta(\text{P}_{\text{central}}) > \delta(\text{P}_{\text{terminal}})$.

Tabla 24.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **b**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{MeO})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{P})$	$^4J(\text{H}_5\text{P})$	$^4J(\text{H}_i\text{P})$	Otras señales
b	8.36s	6.50d	3.71s 3.68s 3.67s	4.01a 3.54a	-	-	-	$\delta(\text{H}_6)=7.47\text{d}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.8$ $\delta(\text{OH})=4.58^{\text{d}}$
1b anti	7.60s	6.27s	3.90s 3.85s 3.78s	2.23a	-	-	-	$\delta(\text{OAc})=2.19\text{s}$
1b sin	7.81s	5.99s	3.82s 3.71s 3.68s	-	-	-	-	$\delta(\text{OAc})=2.25\text{s},$ 2.02s $\delta(\text{OH})=4.65^{\text{d}}$
2b	8.08s	7.51s	3.84s 3.76s 3.67s	3.62a 3.31a	-	-	-	$\delta(\text{OH})=4.71\text{a}$
3b	8.31d	5.70d	3.92s 3.70s 2.88s	3.89a 3.74a	40.8s	5.8	7.8	$\delta(\text{OAc})=1.31\text{s}$
4b	8.38d	5.74d	3.95s 3.70s 2.82s	4.03m	43.0s	6.3	8.3	-
5b	8.19a	5.45a	4.01s 3.63s 2.91s	4.03a 3.75a	32.0s	-	-	$\delta(\text{OAc})=1.65\text{s}$
6b	8.25d	5.73d	3.93s 3.69s 2.99s	3.88a 3.66a	32.3s	5.3	7.3	$\delta(\text{OAc})=1.54\text{s}$
7b	8.25d	5.73d	3.88s 3.68s 2.97s	3.92a 3.71a	32.8s	5.8	7.3	$\delta(\text{OAc})=1.61\text{s}$
8b	8.24s	5.50d	3.91s 3.67s 2.88s	3.99a	30.2s	6.3	8.3	$\delta(\text{PCH}_2\text{P})=4.70\text{m}$
9b	8.26d	5.74d	3.92s 3.67s 2.88s	3.96a	33.4s	6.3	8.3	-
10b	8.32d	5.79d	3.92s 3.70s 2.88s	4.01a	33.9s	5.8	7.8	-
11b	8.36d	5.76d	3.96s 3.74s 2.85s	4.03a	31.7s	6.3	8.3	$\delta(\text{CH}_{\text{ferroc}})=5.22-$ 4.53a
12b	8.50d	5.93dd	3.96s 3.73s 2.97s	3.42a 2.91a	61.0d ^b 43.0d	8.8 5.8	8.3	$^2J(\text{PP})=25.4$
13b	8.40s	5.25dt	3.88s 3.71s 2.80s	3.36a 2.82a	86.0t ^b 44.5d	8.8 2.4	-	$^2J(\text{PP})=26.3$
14b	8.27d	5.62d	3.97s 3.73s 2.91s	4.13a 3.89a	36.1s	4.9	9.8	$\delta(\text{OH})=7.02\text{t}$ $^3J(\text{OHCH}_2)=5.6$
15b	8.24d	5.63d	3.94s 3.70s 2.99s	4.19a 3.87a	30.2s	5.4	9.3	$\delta(\text{OH})=6.89\text{a}$



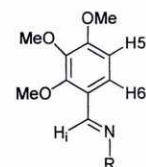
^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; m, multiplete. ^b $\delta(\text{P}_{\text{trans-N}}) > \delta(\text{P}_{\text{trans-C}})$. ^c $\delta(\text{P}_{\text{central}}) > \delta(\text{P}_{\text{terminal}})$.

^d señal tomada de un espectro en DMSO- d^6 .

Tabla 25.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los ligandos **c-f**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{MeO})$	Otras señales
c	8.52s	6.71d	3.92s 3.88s 3.87s	$\delta(\text{H}_6)=7.63\text{d}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.8$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)=3.50\text{s}$
1c anti	7.27s	6.34s	3.86s 3.83s 3.73s	$\delta(\text{OAc})=2.13\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)=2.88\text{s}$
1c sin	7.73s	5.99s	3.78s 3.69s	$\delta(\text{OAc})=2.23\text{s}, 2.05\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)=3.28\text{s}$
d	8.29s	6.44d	3.66s 3.60s 3.59s	$\delta(\text{H}_6)=7.43\text{d}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.8$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3)=3.37\text{q}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3)=1.04\text{t}$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=7.3$
1d anti	7.44s	6.32s	3.84s 3.81s 3.74s	$\delta(\text{OAc})=2.01\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3)=3.19\text{m}, 2.77\text{m}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3)=1.10\text{t}$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=7.3$
1d sin	7.74s	5.99s	3.77s 3.68s 3.65s	$\delta(\text{OAc})=2.21\text{s}, 1.99\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3)=0.85\text{t}$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=7.3$
e	8.47s	6.67d	3.88s 3.83s	$\delta(\text{H}_6)=7.64\text{d}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.8$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)=0.79\text{t}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2)=1.67\text{m}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2)=3.51\text{t}$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=7.3$
1e anti	7.41s	6.32s	3.84s 3.81s 3.75s	$\delta(\text{OAc})=2.01\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)=0.76\text{t}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2)=1.60\text{m}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2)=3.13\text{m}, 2.55\text{m}$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=7.3$
1e sin	7.69s	5.98s	3.77s 3.67s 3.65s	$\delta(\text{OAc})=2.20\text{s}, 1.98\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)=0.90\text{t}$ $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)=7.3$
f	8.42s	6.56d	3.79s 3.73s	$\delta(\text{H}_6)=7.56\text{d}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.8$ $\delta(\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)=1.15\text{s}$
1f anti	7.79s	6.13s	3.86s 3.72s 3.66s	$\delta(\text{OAc})=2.04\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)=1.10\text{s}$
1f sin	8.00s	6.02s	3.95s 3.77s 3.67s	$\delta(\text{OAc})=1.98\text{s}, 1.94\text{s}$ $\delta(\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)=1.18\text{s}$

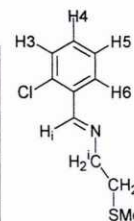


c: R= -CH₃
d: R= -CH₂CH₃
e: R= -CH₂CH₂CH₃
f: R= -C(CH₃)₃

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; m, multiplete; t, triplete; q, quintuplete.

Tabla 26.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **g**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_4)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_2)^i$	$\delta(\text{CH}_2)^j$	$\delta(\text{Me})$	Otras señales
g	8.73t	7.70m			3.88dt	2.85t	2.16s	$\delta(\text{H}_6)=8.02\text{dd}$
1g	8.34s	7.00dd	7.15t	7.25d	3.94a	2.94t	2.64s	$\delta(\text{OC}(\text{Me})\text{O})=2.11\text{s}$
2g	8.23t	6.96dd	7.11t	7.64dd	4.02dt	3.11t	2.57s	-
3g	8.64s	6.87d	6.49t	6.28d	4.19t	3.10t	2.18s	$\delta(\text{P})=42.3\text{s}$
4g	8.44s	6.79d	6.43t	5.90m	4.05a	3.04t	2.19s	$\delta(\text{PCH}_2\text{P})=4.70\text{t}$ $\delta(\text{P})=30.1\text{s}$
5g	8.49d	6.83d	6.42t	6.27dd	4.12a	3.08t	2.20s	$\delta(\text{P})=34.0\text{s}$
6g	8.57a	6.88d	6.51a	6.21m	4.16a	3.07a	2.17s	$\delta(\text{CH}_{\text{ferroc}})=5.06\text{a}, 4.50\text{a}$ $\delta(\text{P})=31.1\text{s}$
7g	8.69d	6.99d	6.73dt	6.55q	3.51a	2.65a	1.89s	$\delta(\text{P})=62.5\text{d}, 44.6\text{d}^b$
8g	8.35s	6.86d	6.38dt	5.84t	3.32t	2.69t	1.85s	$\delta(\text{P})=90.1\text{t}, 45.4\text{d}^c$
9g	8.76s	6.95dd	6.63t	6.28dd	4.40t	3.22t	1.81s	$\delta(\text{P})=37.8\text{s}$
10g	8.69d	6.95d	6.74t	6.40dd	4.24a	3.23t	1.98s	$\delta(\text{P})=32.5\text{s}$



	$^3J(\text{H}_3\text{H}_4)$	$^3J(\text{H}_4\text{H}_5)$	$^3J(\text{H}_5\text{H}_3)$	$^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$^4J(\text{H}_i\text{P})$	$^4J(\text{H}_5\text{P})$	Otras señales
g	-	-	-	6.3	-	-	$^3J(\text{H}_6\text{H}_5)=6.9$ $^4J(\text{H}_6\text{H}_4)=2.3$ $^4J(\text{H}_i\text{CH}_2)=1.5$
1g	7.8	7.8	1.0	6.1	-	-	-
2g	7.8	7.8	1.0	6.1	-	-	$^3J(\text{H}_i\text{CH}_2)=1.7$
3g	7.8	7.8	-	6.6	-	-	-
4g	7.6	7.6	-	5.6	-	-	-
5g	7.8	7.8	-	6.3	7.8	5.4	-
6g	7.3	-	-	-	-	-	-
7g	7.8	7.8	-	-	6.8	7.8	$^5J(\text{H}_4\text{P})=2.9$ $^2J(\text{PP})=27.1$
8g	7.8	7.8	-	6.8	-	7.8	$^2J(\text{H}_4\text{P})=2.3$ $^2J(\text{PP})=26.3$
9g	7.8	7.8	1.0	6.3	-	-	-
10g	7.8	7.8	-	6.3	7.8	5.5	-

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

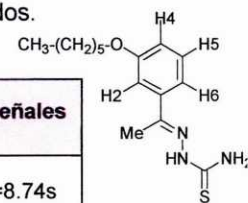
a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; t, triplete; dt, doblete de triplete; q, quintuplete; m, multiplete.

^b $\delta(\text{P}_{\text{trans-N}}) > \delta(\text{P}_{\text{trans-C}})$.

^c $\delta(\text{P}_{\text{central}}) > \delta(\text{P}_{\text{terminal}})$.

Tabla 27.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **h**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H4})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{Me})$	Otras señales
h	$\delta(\text{CH4})=6.95\text{dt}$ $\delta(\text{CH2}), \delta(\text{CH5}), \delta(\text{CH6})=7.28\text{m}$			7.4a y 6.4a	0.92t	3.99t	2.26s	$\delta(\text{NH})=8.74\text{s}$
1h	6.33d	6.66dd	7.44d	5.3a	0.86t	3.89t	1.87s	-
2h	6.63d	6.11dd	6.21dd	5.0a	0.90t	3.79t	2.41s	-
3h	6.61d	6.14dd	6.24dd	5.1a	0.88t	3.79t	2.38s	$\delta(\text{H}_a)^b=7.57\text{dd}$ $\delta(\text{H}_b)^b=6.88\text{dd}$
4h	6.41d	5.90dd	6.00dd	5.2a	0.89t	3.70t	2.31s	-
5h	6.64d	6.13dd	6.22d	5.1a	0.89t	3.80t	2.41s	-
6h	6.61d	6.17dd	6.26dd	5.0a	0.89t	3.79t	2.38s	-
7h	6.61d	6.18dd	6.27dd	5.0a	0.89t	3.78t	2.38s	-
8h	6.60d	6.18dd	6.29dd	5.2a	0.87t	3.77t	2.36s	-
9h	6.60d	6.17dd	6.29dd	5.0a	0.88t	3.79t	2.37s	-
10h	6.63d	6.16m		5.1a	0.89t	3.80t	2.41s	$\delta(\text{CH})_{\text{ferroceno}}=5.0-4.3\text{a}$



	$^3\text{J}(\text{H4H5})$	$^4\text{J}(\text{H4H2})$	$^3\text{J}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$^3\text{J}(\text{CH}_3\text{CH}_2)$	$^3\text{J}(\text{PtH5})$	$^4\text{J}(\text{PH5})$	$^1\text{J}(\text{PtP})$	$\delta(\text{P})$	Otras señales
h	7.3	2.9	6.3	6.6	-	-	-	-	-
1h	8.3	2.9	6.3	5.3	46.4	-	-	-	-
2h	8.3	2.4	6.6	6.3	43.5	1.9	3880.0	22.7s	-
3h	8.3	2.4	6.6	6.3	44.4	1.9	3868.9	17.6s	$^3\text{J}(\text{PH}_a)=11.2$ $^4\text{J}(\text{PH}_b)=1.7$ $^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=8.8$
4h	8.3	2.4	6.6	6.3	56.4	-	3942.7	11.6s	-
5h	8.3	2.6	6.3	6.3	43.9	1.9	3843.2	17.7s	-
6h	8.3	2.6	6.6	6.3	39.6	1.5	3941.0	13.3s	-
7h	8.3	2.4	6.6	6.1	45.9	1.5	3813.0	15.2s	-
8h	8.3	2.4	6.6	6.6	45.4	1.9	3819.0	15.4s	-
9h	8.3	2.4	6.6	6.6	45.7	1.7	3814.7	15.2s	-
10h	-	-	6.6	6.6	-	-	3869.9	13.4s	-

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; t, triplete; dt, doblete de triplete; m, multiplete.

^b señal de los protones del anillo benzal de la fosfina.

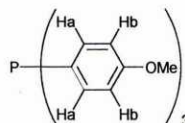
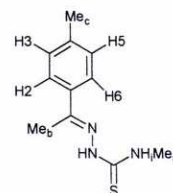


Tabla 28.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **i**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{NH}_i)$	$\delta(\text{Me}_a)$	$\delta(\text{Me}_b)$	$\delta(\text{Me}_c)$	Otras señales
i	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_6)=7.59\text{d}$ $\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_5)=7.19\text{d}$			7.6a	3.25d	2.36s, 2.22s		$\delta(\text{NH})=8.70\text{s}$
1i	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)=6.73\text{m}$		7.39s	5.2a	3.06d	1.72s	2.36s	-
2i	6.91d	6.65d	6.17d	4.7a	2.96d	2.44s	1.75s	$\delta(\text{P})=21.7\text{s}$

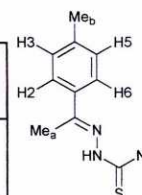


	$^3J(\text{H3H2})$	$^3J(\text{MeH})$	$^4J(\text{H5H3})$	$^4J(\text{PH5})$	$^3J(\text{PtH5})$	$^1J(\text{PtP})$
i	8.5	4.9	-	-	-	-
1i	-	4.9	-	-	45.9	-
2i	7.7	4.9	1.2	1.5	48.3	4106.8

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); a, ancha; s, singlete; d, doblete.

Tabla 29.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **j**^a y de sus compuestos derivados.

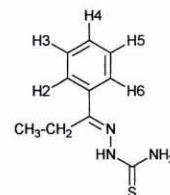
	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{Me}_a)$	$\delta(\text{Me}_b)$	$^3J(\text{H3H2})$	$^3J(\text{PtH5})$	$^1J(\text{PtP})$	Otras señales
j	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_6)=7.60\text{d}$ $\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_5)=7.21\text{d}$		7.4a 6.8a	2.36s, 2.27s		8.3	-	-	$\delta(\text{NH})=8.9\text{s}$	
1j	6.71d	6.60d	7.40s	5.2a	1.80s	2.35s	7.6	50.7	-	-
2j	6.88d	6.63d	6.13s	4.9a	2.39s	1.73s	7.6	48.4	3853.7	$\delta(\text{P})=23.0\text{s}$



^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); a, ancha; s, singlete; d, doblete.

Tabla 30.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **k**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H4})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	Otras señales
k ^b	7.70m y 7.41m				7.0a	1.19t	2.74q	$\delta(\text{NH})=9.1\text{a}$
1k	6.68d	7.02t	6.89t	7.60d	5.3a	0.96t	2.62m 1.76m	-
2k	7.01dd	6.85td	6.52td	6.39dt	4.9a	1.25t	2.86q	$\delta(\text{P})=22.8\text{s}$
3k	6.62d	6.93t	6.84t	7.48d	5.1a	0.96t	2.66dq 1.76dq	-



	$^3J(\text{H3H2})$	$^3J(\text{H4H3})$	$^3J(\text{H5H4})$	$^3J(\text{CH}_3\text{CH}_2)$	$^4J(\text{H4H2})$	$^4J(\text{H5H3})$	$^4J(\text{PH5})$	$^3J(\text{PtH5})$	$^1J(\text{PtP})$
k	-	-	-	7.6	-	-	-	-	-
1k	6.8	6.6	7.4	7.7	-	-	-	61.5	-
2k	7.6	7.6	7.6	7.8	1.2	1.4	1.4	47.4	3856.8
3k	7.2	7.2	7.4	7.6	0.9	0.7	-	-	-

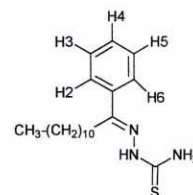
^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; td, triplete de doblete; t, triplete; dt, doblete de triplete; q, quintuplete; m, multiplete.

^b la señal de uno de los protones del grupo NH_2 está solapada con las de los protones del anillo fenílico.

Tabla 31.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **l**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H4})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$	Otras señales
l ^b	7.1-7.7m				7.0a	2.70t	$\delta(\text{NH})=9.0\text{s}$
1l	6.66d	7.00t	6.88t	7.59d	5.2a	2.60m y 1.60m	-
2l	6.99d	6.83td	6.51td	6.38dd	4.9a	2.81t	$\delta(\text{P})=21.7\text{s}$



	$^3J(\text{H3H2})$	$^3J(\text{H4H3})$	$^3J(\text{H5H4})$	$^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$^4J(\text{H4H2})$	$^4J(\text{H5H3})$	$^4J(\text{PH5})$	$^3J(\text{PtH5})$	$^1J(\text{PtP})$
l	-	-	-	7.8	-	-	-	-	-
1l	7.3	7.3	6.3	7.8	-	-	-	48	-
2l	7.8	7.3	7.8	7.8	1.5	1.1	1.7	46.9	4070.7

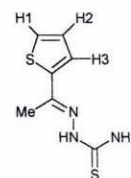
^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; td, triplete de doblete; t, triplete; m, multiplete.

^b la señal de uno de los protones del grupo NH_2 está solapada con las de los protones del anillo fenílico.

Tabla 32.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **m**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H1})$	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{Me})$	$^3J(\text{H2H1})$	$^3J(\text{PtH1})$	$^3J(\text{PtH2})$	$^1J(\text{PtP})$	Otras señales
m ^b	$\delta(\text{CH1})$. $\delta(\text{CH3})=$ 7.29m y 7.32m		6.8a	2.31s	-	-	-	-	$^3J(\text{HH})=$ 3.9 y 5.1 $\delta(\text{NH})=8.9\text{s}$
1m ^c	7.79d	8.23d	5.0a	1.84s	5.1	-	32.9	-	-
2m	6.86d	5.73d	5.0a	2.42s	4.6	16.3	10.5	3769.5	$\delta(\text{P})=19.5\text{s}$



^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

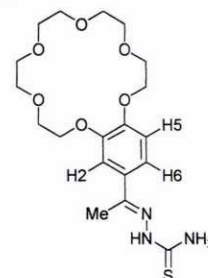
a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; m, multiplete.

^b la señal de uno de los protones del grupo NH_2 está solapada con las de los protones del anillo fenílico

^c espectro realizado en DMSO-d^6 .

Tabla 33.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **n**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{Me})$	$^4J(\text{H2H6})$	$^3J(\text{H5H6})$	$^4J(\text{H5P})$	Otras señales
n	7.31d	6.83d	7.5a 6.5a	2.24s	2.4	8.3	-	$\delta(\text{NH})=8.66\text{s}$ $\delta(\text{H6})=7.23\text{d}$
2n	6.71s	5.81d	4.9a	2.29s	-	-	4.4	$\delta(\text{P})=39.5\text{s}$

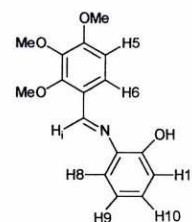


^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete.

Tabla 34.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **o**^a y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{H}_8)$	$\delta(\text{H}_9)$	$\delta(\text{H}_{10})$	$\delta(\text{H}_{11})$	$\delta(\text{OMe})$	Otras señales
o	8.98s	6.78d	7.30dd	6.91dt	7.18dt	7.01dd	4.00s 3.93s 3.91s	$\delta(\text{OH})^b=8.76\text{s}$ $\delta(\text{H}_6)=7.90\text{d}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.8$
1o	7.57s	5.67s	6.62dd	6.37dt	6.91dt	7.44d	4.02s 3.82s 3.51s	-
2o	8.17d	5.51d	7.11dd	6.37dt	6.91td	6.52dd	3.96s 3.73s 2.92s	$\delta(\text{P})=34.3$
3o	8.11d	5.39d	7.10dd	6.41t	6.98td	6.52dd	3.93s 3.69s 2.90s	$\delta(\text{P})=26.1$
4o	8.12d	5.45d	7.13dd	6.41t	6.95td	6.55dd	3.93s 3.64s 2.96s	$\delta(\text{P})=27.7$
5o	8.11d	5.51d	7.09d	6.34m	6.86t	6.34m	3.92s 3.70s 2.98s	$\delta(\text{P})=29.9$
6o	8.12d	5.49d	7.10dd	6.36t	6.88td	6.44dd	3.93s 3.69s 2.98s	$\delta(\text{P})=29.8$
7o	8.16d	5.44d	7.14dd	6.36t	6.95td	6.57dd	3.96s 3.73s 2.88s	$\delta(\text{CH}_{\text{ferroc}})=5.26\text{a}-4.25\text{a}$ $\delta(\text{P})=24.5$



	$^4J(\text{H}_i\text{P})$	$^4J(\text{H}_5\text{P})$	$^3J(\text{H}_8\text{H}_9)$	$^3J(\text{H}_9\text{H}_{11})$	$^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11})$	$^4J(\text{H}_8\text{H}_{10})$	$^4J(\text{H}_9\text{H}_{11})$
o	-	-	7.8	7.8	7.8	1.5	1.5
1o	-	-	7.5	7.5	7.5	1.5	1.5
2o	10.2	3.9	7.6	7.6	7.6	1.5	0.9
3o	10.2	3.9	7.6	7.6	7.6	1.5	1.5
4o	10.7	3.9	7.6	7.6	7.6	1.5	0.9
5o	10.7	3.9	7.6	-	7.8	-	-
6o	10.3	3.9	7.6	7.6	7.6	1.5	1.2
7o	10.8	4.4	7.6	7.6	7.6	1.5	-

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; dt, doblete de triplete; m, multiplete; t, triplete; td, triplete de doblete.

^b señal tomada de un espectro en DMSO- d^6 .

Tabla 35.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **p^a** y de sus compuestos derivados.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{H8})$	$\delta(\text{H10})$	$\delta(\text{H11})$	$\delta(\text{Me})$	$\delta(\text{OMe})$	$^4\text{J}(\text{HIP})$	$^4\text{J}(\text{H5P})$	$^4\text{J}(\text{H8H11})$	$^3\text{J}(\text{H10H11})$	Otras señales
p	8.95s	6.79d	7.10s	7.00dd	6.89d	2.33s	4.02s 3.94s 3.92s	-	-	1.5	8.3	$\delta(\text{OH})^b=8.65\text{s}$ $\delta(\text{H6})=7.90\text{d}$ $\text{J}(\text{H5H6})=8.8$
1p	7.49s	5.67s	6.41d	6.72dd	7.34d	2.11s	4.00s 3.83s 3.48s	-	-	1.5	8.3	-
2p	8.12d	5.50d	6.89s	6.72dd	6.42d	2.17s	3.96s 3.72s 2.92s	10.7	3.9	2.2	8.3	$\delta(\text{P})=34.1$
3p	8.07d	5.94s	6.91s	6.78d	6.46d	2.21s	3.93s 3.64s 2.96s	10.7	4.0	-	7.8	$\delta(\text{P})=27.6$
4p	8.07d	5.50s	6.88s	6.69dd	6.27d	2.18s	3.93s 3.70s 2.98s	10.7	4.0	1.5	8.3	$\delta(\text{P})=29.8$
5p	8.11d	5.44s	6.93s	6.77dd	6.48d	2.19s	3.96s 3.73s 2.88s	11.2	4.0	2.0	8.3	$\delta(\text{C}_{\text{Hferroc}})=5.43\text{-}4.24\text{a}$ $\delta(\text{P})=24.4$

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete.

^b señal tomada de un espectro en DMSO-*d*₆.

Tablas

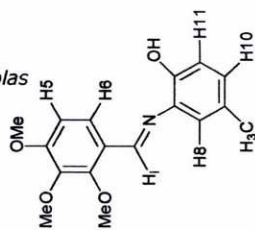
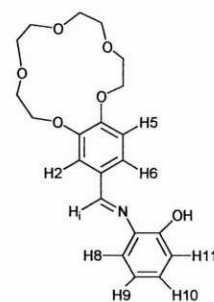


Tabla 36.- Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **q** y de sus compuestos derivados

	$\delta(\text{H}_1)$	$\delta(\text{H}_2)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{H}_8)$	$\delta(\text{H}_9)$	$\delta(\text{H}_{10})$	$\delta(\text{H}_{11})$	$\delta(\text{P})$	Otras señales
q	8.48s	7.50d	6.86d	-	6.87dt	-	6.98dd	-	$\delta(\text{OH})^b=8.71\text{s}$ $\delta(\text{H}_6/\text{H}_{10}/\text{H}_8)=7.2\text{m}$ $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8.3$ $^4J(\text{H}_2\text{H}_6)=1.9$
1q	7.02s	6.64s	5.92s	6.64d	6.43t	6.91t	7.45d		-
2q	7.82d	6.77s	5.65d	7.04dd	6.34t	6.92dt	6.51dd	34.7	-
3q	oc	6.73s	5.56s	7.07dd	6.38t	6.96t	6.57d	35.8	-
4q	oc	6.72s	5.64d	7.02d	6.33m	6.87t	6.33m	30.4	-
5q	7.81d	6.76s	5.57d	7.07dd	6.36t	6.92d	6.58d	24.8	$\delta(\text{CH})_{\text{ferroceno}}=5.5-4.2\text{a}$



	$^4J(\text{H}_1\text{P})$	$^4J(\text{H}_5\text{P})$	$^3J(\text{H}_8\text{H}_9)$	$^3J(\text{H}_9\text{H}_{10})$	$^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11})$	$^4J(\text{H}_8\text{H}_{10})$	$^4J(\text{H}_9\text{H}_{11})$
q	-	-	7.6	-	8.0	-	1.3
1q	-	-	7.3	7.3	7.3	-	-
2q	10.3	3.9	7.8	7.8	7.8	1.5	1.5
3q	-	-	7.8	7.8	7.8	1.5	-
4q	-	3.4	7.8	-	7.8	-	-
5q	10.7	3.9	7.8	7.8	7.8	1.2	-

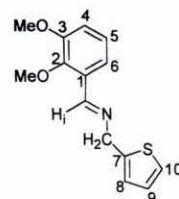
^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$);

a, ancha; s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; t, triplete; dt, doblete de triplete; oc, ocluida.

^b señal tomada de un espectro en $\text{DMSO}-d^6$.

Tabla 37.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **a**^a y de sus compuestos derivados.

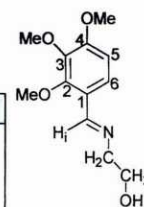
	C=N	C1 C2 C3 C7	C4 C8 C9 C10	C5	C6	-CH ₂ -	MeO
a	158.3	152.7 149.5 142.3 129.6	126.9 124.8 124.6 124.2	114.6	119.0	59.7	61.8 55.8



	C=N	C1 C6	C2 C3 C7	C4	C8 C9 C10	C5	-CH ₂ -	MeO	Otras señales
1a	168.6	138.7 136.2	149.2 147.8 144.5	115.1	127.3 126.7 126.6	128.7	55.1	61.9 56.2	$\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=24.4$ $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=181.2$
3a	172.4d	141.1 138.9	148.7 148.2 147.8	115.1d	128.3 127.2 126.1	133.1d	55.1	61.9 55.6	$^4J(\text{PC}=\text{N})=4.3$ $^5J(\text{PC}4)=6.4$ $^4J(\text{PC}5)=10.6$
5a	171.9d	140.1 139.0	148.7 148.2 147.6	115.2d	127.9 127.0 126.1	132.5d	54.9	61.9 55.6	$^4J(\text{PC}=\text{N})=3.5$ $^5J(\text{PC}4)=5.7$ $^4J(\text{PC}5)=11.4$
6a	171.8d	140.1 139.0	148.7 148.2 147.4	115.1d	128.1 127.1 126.1	132.4d	54.8	61.8 55.7	$^4J(\text{PC}=\text{N})=2.5$ $^5J(\text{PC}4)=5.9$ $^4J(\text{PC}5)=11.3$
8a	173.1	140.7 138.5	149.7 149.0 $\delta(\text{C}7)=141.8$	115.3d	127.7 127.2 125.8	133.2d	57.5	62.0 55.6	$^5J(\text{PC}4)=6.4$ $^4J(\text{PC}5)=7.1$

	C _i	C _o	C _m	C _p	$^1J(\text{C}_i\text{P})$	$^2J(\text{C}_o\text{P})$	$^3J(\text{C}_m\text{P})$	$^4J(\text{C}_p\text{P})$
3a	131.1d	135.4d	127.6d	130.6d	49.7	12.0	10.6	2.8
5a	130.4d	134.0d	128.4d	130.7	35.4	12.1	10.6	2.13
6a	130.3d	134.3d	128.4d	130.6d	46.7	11.3	9.9	1.42
8a	129.1d	135.0d	128.8d	131.6	46.8	11.3	9.9	-

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

Tabla 38.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **b**^a y de sus compuestos derivados.

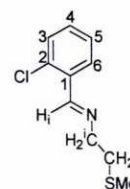
	C=N	C1	C2	C4	C3	C5	C6	CH ₂	MeO	Otras señales
b	158.6	122.4	155.9 153.8		141.7	107.7	122.1	63.5 62.3	61.8 60.8 55.9	-
1b anti	170.6	130.7	154.4 151.3 151.0			110.2	137.9	61.6	61.7 61.3 55.9	$\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=24.4$ $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=181.5$
1b sin	171.2	130.3	154.1 151.3 150.9			110.6	137.3	-	61.6 60.6 55.5	$\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=24.4, 24.1$ $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=182.2, 180.9$
4b	173.1d	133.3	154.0 152.0 137.5			118.0d	154.4d	62.9 61.8	61.8 60.7 55.2	$^4J(\text{PC}=\text{N})=2.8$ $^4J(\text{PC}5)=12.1$ $^2J(\text{PC}6)=5.4$
10b	172.6d	133.2d	153.7 152.1 137.5			117.4d	154.5d	62.6 60.4	61.8 60.7 55.1	$^4J(\text{PC}=\text{N})=4.2$ $^3J(\text{PC}1)=1.4$ $^4J(\text{PC}5)=12.1$ $^2J(\text{PC}6)=6.5$
12b	179.4d	138.0d	164.0 161.6 153.6			117.5d	156.0dd	63.6 59.3	62.1 60.8 55.5	$^4J(\text{PC}=\text{N})=4.5$ $^3J(\text{PC}1)=1.4$ $^4J(\text{PC}5)=12.1, 3.5$ $^2J(\text{PC}6)=12.0, 5.6$
13b	167.3d	-	163.3 161.1 154.1			116.3	154.0	62.8 61.6	62.1 60.9 54.8	$\delta(\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P})=32.3, 25.9$ $^4J(\text{PC}=\text{N})=5.7$
14b	169.3d	135.9	155.0 155.1 152.8			117.6d	144.4d	67.7 56.8	61.9 60.8 55.5	$^4J(\text{PC}=\text{N})=4.2$ $^4J(\text{PC}5)=10.6$ $^2J(\text{PC}6)=5.7$
15b	170.2d	138.2	155.1 154.9 156.6			117.1d	146.7d	66.3 57.5	61.9 60.7 55.4	$^4J(\text{PC}=\text{N})=2.8$ $^4J(\text{PC}5)=11.3$ $^2J(\text{PC}6)=2.8$ $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2)=27.4\text{d}, J(\text{PC})=29.1$ $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2)=26.2\text{d}, J(\text{PC})=17.1$

	C _i	C _o	C _m	C _p	$^1J(\text{C}_i\text{P})$	$^2J(\text{C}_o\text{P})$	$^3J(\text{C}_m\text{P})$	$^4J(\text{C}_p\text{P})$
4b	130.1d	135.4d	128.6d	130.8	50.4	12.1	11.3	2.1
10b	130.0d	133.9d	128.6d	130.8	46.8	12.1	10.1	-
12b	127.3d	134.1d	129.9d	132.5d	36.9	12.1	10.6	2.8
	126.2d	133.4	129.8d	132.7d	50.4	12.7	11.3	
14b	-	134.5d	129.1d	134.5d	46.8	12.1	10.6	2.9
15b	-	133.8d	129.1d	131.6d	-	12.1	10.6	2.1

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

Tabla 39.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **g**^a y de sus compuestos derivados.

	C=N	C1	C2	C6	C3	C4	C5	CH ₂ ⁱ	CH ₂ ^j	Me	Otras señales
g	158.6	135.0	133.0		131.5 128.3	129.7 126.9		61.1	34.9	15.9	-
1g	172.4	145.6	131.0	161.4	132.3	130.0	125.5	56.5	37.3	18.1	$\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=23.4$ $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O})=178.4$
2g	172.4	146.3	131.1	162.1	132.6	132.5	125.4	56.8	38.6	18.4	-



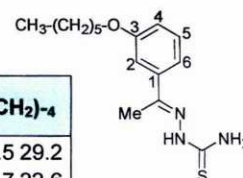
	C=N	C1	C2	C6	C3	C4	C5	CH ₂ ⁱ	CH ₂ ^j	Me
5g	174.0	144.5	132.1	160.0	132.9	131.5	125.0	58.7	34.9	16.0
8g	172.3	145.6	132.4	157.6	135.5	129.3	125.5	58.1	36.1	22.7

	C _i	C _o	C _m	C _p	¹ J(C _i P)	² J(C _o P)	³ J(C _m P)
5g	129.9d	133.9d	128.6d	130.9	46.1	12.0	10.6
8g	129.8d	133.7d	128.8d	131.2d	46.8	10.6	9.2

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

Tabla 40.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **h**^a y de sus compuestos derivados

	C=S	C=N	C1	C3	C6	C2	C4	C5	CH ₃ -CH ₂ - CH ₂ -C=N	-(CH ₂)-O	-(CH ₂)-4	
h	179.3	159.3	147.9	138.6		129.5 115.6	118.7 112.9		13.9 13.7	68.1	31.5 29.2 25.7 22.6	
1h	168.7	165.3	154.9	149.6	145.4		139.9	115.3	113.0	14.2 13.5	67.6	31.4 29.2 25.6 22.5
2h	171.9	176.4d	151.9	155.5	144.5d	115.7	114.7	135.9d		13.9 13.2	67.8	31.5 29.3 25.7 22.5
7h	171.6	176.8d	152.1	155.5	144.4d	115.5	114.8	134.9d		13.9 13.2	67.8	31.5 29.3 25.7 22.5

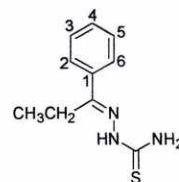


	C _i	C _o	C _m	C _p	¹ J(C _i P)	² J(C _o P)	³ J(C _m P)	⁴ J(C _p P)	Otras señales
2h	-	128.1d	128.2d	131.3d	-	12.1	10.6	2.1	⁴ J(PC=N)=9.8 ⁴ J(PC5)=10.2 ² J(PC5)=6.4
7h	130.9d	133.5d	128.3d	130.6	55.3	11.2	10.6	-	⁴ J(PC=N)=9.9 ⁴ J(PC5)=10.5 ² J(PC5)=7.1

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

Tabla 41.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **k**^a y de sus compuestos derivados.

	C=S	C=N	C1	C2	C3	C4	C5	C6	-CH ₂ -	CH ₃ -
k	179.3	152.9	136.2	126.5 128.7 126.8 129.8 130.0					20.4	10.7
3k	172.0	167.2	166.5	127.4 125.2 123.3			132.7	148.5	20.1	11.4



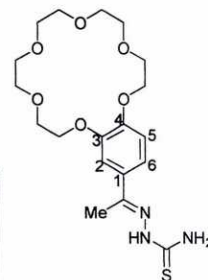
^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$).

Tabla 42.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **n**^a y de sus compuestos derivados.

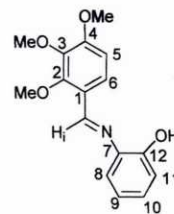
	C=S	C=N	C1	C3	C4	C2	C5	C6	Me-
n	179.0	151.0	148.7	120.5 112.9 147.7 130.2					13.3

	C=S	C=N	C2	C1	C3	C4	C5	C6	Me-	Otras señales
2n	168.7	174.6d	114.2	157.9 144.8 146.8			122.0d	158.6d	13.7	⁴ J(PC=N)=9.2 ⁴ J(PC5)=9.9 ² J(PC6)=4.9

	C _o	C _m	C _p	¹ J(C _o P)	² J(C _m P)	³ J(C _p P)
2n	134.6d	128.5d	131.0d	12.7	10.6	2.1



^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

Tabla 43.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **o**^a y de sus compuestos derivados.

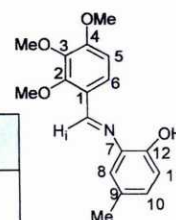
	C=N	C1	C2 C4 C3	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	MeO
o	152.8	122.6	156.8 154.7 141.8	107.9	122.5	136.4	116.0	120.0	128.3	114.7	152.1	62.1 60.9 56.1

	C=N	C1 C3 C7	C2 C4 C6	C5	C8	C9	C10	C11	C12	MeO	Otras señales
1o	155.0	137.1 136.8 134.9	151.9 152.6 155.3	111.2	116.9	123.5	128.9	114.4	167.3	61.7 60.6 55.8	-
3o	153.4d	139.4 137.7 136.5d ^b	154.3d ^c 153.7d ^d 152.3	117.3d	115.6	120.9	130.6	113.6	172.3	61.7 60.6 55.2	-
5o	153.4d	139.7 137.8 135.9d ^e	154.4d ^f 153.2d ^g 152.5	117.3d	115.5	121.1	130.6	113.5	173.3d	61.7 60.6 55.2	$\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2)=27.4\text{d}$ $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2)=26.0\text{d}$

	⁴ J(PC=N)	⁴ J(C5P)	³ J(C12P)	Otras señales
3o	4.2	8.5	3.5	^b J(CP)=2.1 ^c J(CP)=3.5 ^d J(CP)=7.8
5o	4.2	9.2	3.5	^e J(CP)=2.1 ^f J(CP)=3.5 ^g J(CP)=8.5 J(PCH ₂ CH ₂)=28.4 J(PCH ₂ CH ₂)=14.9

	C _i	C _o	C _m	C _p	¹ J(C _i P)	² J(C _o P)	³ J(C _m P)	⁴ J(C _p P)
3o	129.4d	135.4d	128.2d	131.0	46.1	14.2	10.6	-
5o	130.2d	134.0d	128.6d	130.9d	44.7	12.1	10.6	2.1

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

Tabla 44.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **p**^a y de sus compuestos derivados.

	C=N	C1	C2 C3 C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	Me	MeO
p	152.5	122.6	156.8 154.7 141.8	107.9	122.5	136.4	116.0	120.0	128.3	114.7	149.9	20.7	62.1 60.9 56.1

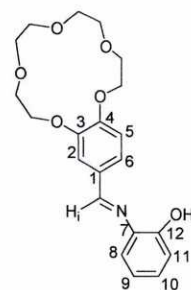
	C=N	C1 C3 C7	C2 C4 C6	C5	C8	C9	C10	C11	C12	Me	MeO
1p	154.3	137.2 136.4 135.0	155.0 152.6 151.9	111.1	123.1	126.0	129.8	114.6	165.3	20.8	61.6 60.8 55.5

^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$).

Tabla 45.- Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **q**^a y de sus compuestos derivados.

	C=N	C3 C4	C12	C7	C1	C2 C5 C6 C8 C9 C10 C11
q	157.3	152.4 151.9	149.3	136.2	129.2	128.2 124.8 120.1 116.2 128.3 114.9 112.4 111.6

	C=N	C3 C4	C12	C1 C6 C7	C2 C5 C8 C9 C10 C11
1q	157.2	152.6 150.7	167.2	145.2 141.7 136.4	129.0 124.1 117.2 116.2 115.9 115.2



^a Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$).

Tabla 46. Datos de las conductividades molares de los compuestos derivados del ligando **a**^a.

	Λ_m^b
1a	2.2
2a	3.5
3a	8.4
4a	84.4
5a	6.4
6a	5.6
7a	150.5
8a	145.1

Tabla 47. Datos de las conductividades molares de los compuestos derivados del ligando **b**^a.

	Λ_m^b
5b	56.4
6b	21.8
8b	175.0
9b	15.9
12b	142.8
13b	125.9
14b	116.2
15b	237

Tabla 48. Datos de las conductividades molares de los compuestos derivados del ligando **g**^a.

	Λ_m^b
1g	6.7
3g	102.2
4g	104.3
5g	108.1
6g	59.8
9g	122.3
10g	266.0

^amedidas hechas en disolución de acetonitrilo

^bvalor de conductividad molar en $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$

Tabla 49. Datos de espectrometría de masas-FAB de los compuestos derivados del ligando **a**.

	$[(L-H)PdY]^+$	$[(L-H)Pd]^+$	Otras señales
1a	-	366	$[(L-H)_2Pd_2(OAc)_2]^+ = 852$
2a	-	366	$[(L-H)_2Pd_2Cl]^+ = 765$
3a	-	366	$[(L-H)Pd(PPh_3)Cl]^+ = 665$
7a	902 (Y= trifos)	-	-
8a	628 (Y= PPh ₃)	-	-

(L-H representa al correspondiente ligando desprotonado en C6).

Tabla 50. Datos de espectrometría de masas-FAB de los compuestos derivados del ligando **b**.

	$[(L-H)PdY]^+$	Otras señales
1b	404 (Y= OAc)	$[(L-H)_2Pd_2(OAc)_2]^+ = 808$ $[(L-H)Pd]^+ = 344$
2b	-	$[(L-H)_2Pd_2(Cl)_2Na]^+ = 785$
3b	606 (Y= OAc)	$[\{(L-H)Pd(PPh_3)(OAc)\}H]^+ = 666$
4b	606 (Y= PPh ₃)	-
5b	728 (Y= dppm)	$[(L-H)_2Pd_2(dppm)]^+ = 1073$
6b	756 (Y= dppp)	-
7b	769 (Y= dppb)	-
8b	1109 (Y= dppm)	$[(L-H)_2Pd_2(dppm)Cl]^+ = 1109$
9b	756 (Y= dppp)	$[(L-H)_2Pd_2(dppp)Cl]^+ = 1136$
10b	770 (Y= dppb)	-
11b	898 (Y= dppf)	-
12b	742 (Y= dppe)	-
13b	877 (Y= trifos)	$[(L-H)Pd(trifos)(ClO_4)]^+ = 979$
14b	606 (Y= PPh ₃)	-
15b	770 (Y= dppb)	$[(L-H)_2Pd_2(dppb)(CF_3SO_3)]^+ = 1265$

(L-H representa al correspondiente ligando desprotonado en C6).

Tabla 51. Datos de espectrometría de masas-FAB de los compuestos derivados del ligando **g**.

	$[(L-H)_2Pd_2Y]^+$	$[(L-H)PdY]^+$	Otras señales
1g	697 (Y= OAc)	-	$[(L-H)Pd]^+ = 320$
2g	-	355 (Y= Cl)	$[(L-H)Pd]^+ = 320$
3g	-	582 (Y= PPh ₃)	-
4g	1021 (Y= dppm)	704 (Y= dppm)	$[(L-H)_2Pd_2(dppm)Cl]^+ = 1052$
5g	1064 (Y= dppb)	746 (Y= dppb)	$[(L-H)_2Pd_2(dppb)Cl]^+ = 1101$
6g	-	874 (Y= dppf)	-
7g	-	718 (Y= dppe)	-
8g	-	854 (Y= trifos)	-
10g	-	746 (Y= dppb)	$[(L-H)_2Pd_2(dppb)(CF_3SO_3)]^+ = 1213$

Tabla 52. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos **1h-1m**.

	$[[(\text{L-H}_2)\text{Pt}]\text{H}]^+$	$3/4[[(\text{L-H}_2)\text{Pt}]\text{H}]^+$	$1/2[[(\text{L-H}_2)\text{Pt}]\text{H}]^+$	$[[(\text{L-H}_2)\text{Pt}]\text{H}]^+$
1h	1946	-	-	-
1i	1657	1243	828	414
1j	1600	-	-	-
1k	1600	-	-	-
1l	2106	-	-	-
1m	1569	-	-	-

(L-H₂ representa al correspondiente ligando desprotonado en C6 y C=N-NH-, en el caso de los compuestos **1h-1k** y **1m**, y en el C3 y C=N-NH-) en el caso del compuesto **1l**).

Tabla 53. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos derivados del ligando **1h**.

	$[[(\text{L-H}_2)_2\text{Pt}_2\text{Y}]\text{H}]^+$	$[[(\text{L-H}_2)\text{PtY}]^+$	$[[(\text{L-H}_2)\text{Pt}]^+$	Otras señales
2h	-	-	-	$[[(\text{L-H}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)]\text{H}]^+ = 748$
5h	1371 (Y= dppe)	884 (Y= dppe)	485	-
7h	-	913 (Y= dppb)	-	-
10h	1527 (Y= dppf)	1041 (Y= dppf)	-	$[(\text{L-H}_2)\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}\}]^+ = 790$

(L-H₂ representa al correspondiente ligando desprotonado en C6 y en C=N-NH-).

Tabla 54. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos derivados del ligando **o**.

	$[[(\text{L-H}_2)_2\text{Pd}_2\text{Y}]\text{H}]^+$	$[(\text{L-H}_2)_2\text{Pd}_2\text{Y}]^+$	$[(\text{L-H}_2)\text{PdY}]^+$	$[(\text{L-H}_2)\text{Pd}]^+$	Otras señales
1o	-	-	-	391	$[(\text{L-H}_2)\text{Pd}]_4^+ = 1566$
2o	-	-	653 (Y= PPh ₃)	-	-
3o	1168 (Y= dppm)	-	776 (Y= dppm)	-	$[(\text{L-H}_2)\text{Pd}_2(\text{dppm})]^+ = 882.7$
4o	1197 (Y= dppp)	-	790 (Y= dppp)	391	-
5o	-	1210 (Y= dppb)	-	-	-
6o	1225 (Y= dpppe)	-	-	391	-
7o	-	1332 (Y= dppf)	944 (Y= dppf)	-	$[(\text{L-H}_2)\text{Pd}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}\}]^+ = 696$

(L-H₂ representa al correspondiente ligando desprotonado en C6 y en C12-OH).

Tabla 55. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos derivados del ligando **p**.

	$[(L-H_2)_2Pd_2Y]^+$	$[(L-H_2)PdY]^+$	$[(L-H_2)Pd]H]^+$	Otras señales
1p	-	-	406	$[(L-H_2)Pd_4]H]^+ = 1623$
3p	1225 (Y= dppp)	813 (Y= dppp)	406	$[(L-H_2)Pd\{P(C_6H_5)_2(CH_2)_3\}] = 628$
4p	1238 (Y= dppb)	827 (Y= dppb)	-	$[(L-H_2)Pd\{P(C_6H_5)_2(CH_2)_4\}] = 642$
5p	1366 (Y= dppf)	-	-	-

(L-H₂ representa al correspondiente ligando desprotonado en C6 y en C12-OH).

Tabla 56. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos derivados del ligando **q**.

	$[(L-H_2)_2Pd_2Y]H]^+$	$[(L-H_2)Pd_2Y]^+$	$[(L-H_2)PdY]^+$	Otras señales
1q	-	-	-	$[(L-H_2)Pd]_4^+ = 1967$ $[(L-H_2)Pd]_2^+ = 984$ $[(L-H_2)Pd]^+ = 491$
2o	-	-	753 (Y= PPh ₃)	-
3q	1383 (Y= dppe)	-	-	-
4q	1411 (Y= dppb)	1025 (Y= dppb)	918 (Y= dppb)	-
5q	-	1046 (Y= dppf)	-	-

(L-H₂ representa al correspondiente ligando desprotonado en C6 y en C12-OH).

Tabla 57. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **1a**, **3a** y **6a**.

	1a	3a	6a
Fórmula Empírica	C ₃₂ H ₃₄ N ₂ O ₈ Pd ₂ S ₂	C ₃₂ H ₂₉ ClNO ₂ PPdS	C ₅₈ H ₆₀ ClNO ₄ P ₂ Pd ₂ S ₂
Peso Fórmula	851.53	664.44	1400.64
Temperatura/ K	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P-1	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 13.1847(7) b = 14.2594(8) c = 18.1395(10) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.3710(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 8.798(2) b = 15.871(4) c = 21.401(6) $\alpha = 89.970(4)^\circ$ $\beta = 89.888(5)^\circ$ $\gamma = 78.526(4)^\circ$	a = 10.668(1) b = 12.124(1) c = 13.123(1) $\alpha = 74.865(2)^\circ$ $\beta = 74.475(2)^\circ$ $\gamma = 70.299(2)^\circ$
Volumen/ Å ³	3364.8(3)	2928.4 (13)	1512.3(3)
Z	4	4	1
Densidad (calculada)/ Mg/m ³	1.681	1.507	1.538
Coefficiente de Absorción/ mm ⁻¹	1.245	0.881	1.028
F(000)	1712	1352	710
Tamaño del cristal/ mm ³	0.45 x 0.15 x 0.10	0.37 x 0.27 x 0.19	0.42 x 0.24 x 0.08
Rango θ para la Adquisición de Datos	1.78 a 28.27°	1.90 to 28.29°.	1.64 a 28.33°.
Reflexiones Recogidas	22847	18321	10335
Reflexiones Independientes	8285 [R _(int) = 0.0306]	13071 [R _(int) = 0.0155]	7276 [R _(int) = 0.0540]
Max. y Min. Transmisión	0.8856 y 0.6042	0.8505 y 0.7363	0.9223 y 0.6720
Datos/ Restricciones/ Parámetros	8285 / 55 / 440	13071 / 143 / 744	7276 / 0 / 345
S	0.999	1.006	1.005
Indices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0320, wR ₂ = 0.0734	R ₁ = 0.0296, wR ₂ = 0.0664	R ₁ = 0.0588, wR ₂ = 0.1178
Indices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0566, wR ₂ = 0.0836	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0714	R ₁ = 0.1093, wR ₂ = 0.1305
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/ eÅ ⁻³	0.489 y -0.539	0.603 y -0.478	1.532 y -1.035

Tabla 58. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **1b**, **4b**, **10b**, **12b**, **13b** y **14b**.

	1b	4b	10b
Fórmula Empírica	C ₂₈ H ₄₂ N ₂ O ₁₄ Pd ₂	C ₃₀ H ₃₁ ClNO ₄ PPd	C ₅₄ H ₆₆ Cl ₈ NO ₄ PPd
Peso Fórmula	843.44	642.38	1461.43
Temperatura/ K	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /a	P-1	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.5517(9) Å b = 28.406(2) Å c = 12.173(1) Å α = 90° β = 109.814(2)° γ = 90°	a = 9.6307(6) b = 10.174(6) c = 15.029(9) α = 94.623(1)° β = 107.72(1)° γ = 95.514(1)°	a = 10.521(1) b = 11.474(1) c = 13.236(1) α = 86.848(2)° β = 89.618(2)° γ = 70.981(2)°
Volumen/ Å ³	3432.7(5)	1386.9(1)	1508.2(2)
Z	4	2	1
Densidad (calculada)/ Mg/m ³	1.632	1.538	1.609
Coefficiente de Absorción/ mm ⁻¹	1.144	0.860	1.060
F(000)	1712	656	742
Tamaño del cristal/ mm ³	0.30 x 0.25 x 0.20	0.35 x 0.25 x 0.15	0.32 x 0.20 x 0.20
Rango θ para la Adquisición de Datos	1.43 a 25.00°	1.43 a 29.14°	1.88 a 28.29°
Reflexiones Recogidas	18957	10056	9533
Reflexiones Independientes	6053 [R _(int) = 0.1951]	6786 [R _(int) = 0.0379]	6741 [R _(int) = 0.0225]
Max. y Min. Transmisión	0.8079 y 0.7310	0.8819 y 0.7529	0.8159 y 0.7278
Datos/ Restricciones/ Parámetros	6053 / 0 / 415	6786 / 0 / 347	6741 / 0 / 367
S	0.978	1.095	1.021
Indíces R Finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0776, wR ₂ = 0.1291	R ₁ = 0.0460, wR ₂ = 0.1427	R ₁ = 0.0474, wR ₂ = 0.1201
Indíces R (todos los datos)	R ₁ = 0.2055, wR ₂ = 0.1690	R ₁ = 0.0701, wR ₂ = 0.1992	R ₁ = 0.0662, wR ₂ = 0.1294
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/ eÅ ⁻³	0.582 y -0.715	0.910 y -1.328	2.184 y -1.093

	12b	13b	14b
Fórmula Empírica	C ₃₈ H ₄₀ ClNO ₈ P ₂ Pd	C ₄₆ H ₄₉ ClNO ₈ P ₃ Pd	C ₃₁ H ₃₁ F ₃ NO ₇ PPdS
Peso Fórmula	842.50	978.62	756.00
Temperatura/ K	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	ortorrómbico	Monoclínico	Triclinico
Grupo Espacial	Pbca	P2 ₁ /n	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 17.267(2) b = 18.250(2) c = 24.162(3) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 11.397(2) b = 21.492(4) c = 19.189(4) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.739(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 9.280(1) b = 10.860(1) c = 17.5112(1) $\alpha = 99.472(1)^\circ$ $\beta = 104.640(1)^\circ$ $\gamma = 106.296(1)^\circ$
Volumen/ Å ³	7614(15)	4501.0(15)	1508.2(2)
Z	8	4	2
Densidad (calculada)/ Mg/m ³	1.470	1.444	1.584
Coefficiente de Absorción/ mm ⁻¹	0.693	0.632	0.767
F(000)	3456	2016	768
Tamaño del cristal/ mm ³	0.44 x 0.12 x 0.07	0.30 x 0.26 x 0.06	0.50 x 0.50 x 0.50
Rango θ para la Adquisición de Datos	1.69 a 28.32°	1.46 a 26.45°	2.02 a 28.32°
Reflexiones Recogidas	45948	27871	11258
Reflexiones Independientes	9254 [R _(int) = 0.0722]	9253 [R _(int) = 0.0285]	7716 [R _(int) = 0.0175]
Max. y Min. Transmisión	0.9531 y 0.7501	0.9631 y 0.8331	0.7004 y 0.7004
Datos/ Restricciones/ Parámetros	9254 / 0 / 466	9253 / 36 / 564	7716 / 0 / 413
S	0.996	0.994	1.050
Indices R Finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0412, wR ₂ = 0.0863	R ₁ = 0.0466, wR ₂ = 0.0724	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0750
Indices R (todos los datos)	R ₁ = 0.1158, wR ₂ = 0.1137	R ₁ = 0.1148, wR ₂ = 0.0829	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0776
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/ eÅ ⁻³	0.736 y -0.734	0.484 y -0.469	0.302 y -0.763

Tabla 59. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **2g** y **9g**.

	2g	10g
Fórmula Empírica	$C_{10}H_{11}Cl_2NPdS$	$C_{50}H_{50}Cl_2F_6N_2O_6P_2Pd_2S_4$
Peso Fórmula	354.56	1362.80
Temperatura/ K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclinico
Grupo Espacial	$P2_1/n$	P-1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8.24110(10)$ $b = 15.2287(2)$ $c = 19.36720(10)$ $\alpha = 90$ $\beta = 90.2070(10)^\circ$ $\gamma = 90$	$a = 10.3501(15)$ $b = 11.1288(16)$ $c = 12.7800(19)$ $\alpha = 74.691(3)^\circ$ $\beta = 82.642(3)^\circ$ $\gamma = 82.434(3)^\circ$
Volumen/ Å^3	2430.59(5)	1400.7(4)
Z	8	1
Densidad (calculada)/ Mg/m^3	1.938	1.616
Coefficiente de Absorción/ mm^{-1}	2.103	1.012
F(000)	1392	686
Tamaño del cristal/ mm^3	0.40 x 0.35 x 0.20	0.45 x 0.30 x 0.25
Rango θ para la Adquisición de Datos	1.70 a 28.27° .	1.66 a 28.30° .
Reflexiones Recogidas	16370	9629
Reflexiones Independientes	5963 $[R_{(int)} = 0.0395]$	6726 $[R_{(int)} = 0.0414]$
Max. y Min. Transmisión	0.6784 y 0.4867	0.7860 y 0.6588
Datos/ Restricciones/ Parámetros	5963 / 0 / 273	6726 / 0 / 334
S	1.037	0.994
Indíces R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0372$, $wR_2 = 0.0754$	$R_1 = 0.0515$, $wR_2 = 0.1207$
Indíces R (todos los datos)	$R_1 = 0.0646$, $wR_2 = 0.0856$	$R_1 = 0.0992$, $wR_2 = 0.1513$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/ $e\text{Å}^{-3}$	0.946 y -0.982	0.832 y -1.403

Tabla 60. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **2i**, **2j** y **3k**.

	2i	2j	3k
Fórmula Empírica	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ PPtS	C ₂₈ H ₂₆ N ₃ PPtS	C ₄₂ H ₄₉ N ₁₂ OPd ₄ S ₄
Peso Fórmula	675.66	662.64	1291.77
Temperatura/ K	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclinico
Grupo Espacial	P-1	P-1	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.965(1) b = 11.506(1) c = 12.670(1) α = 93.134(1)° β = 108.284(1)° γ = 108.045(1)°	a = 10.036(9) b = 11.152(7) c = 12.489(11) α = 91.52(6)° β = 105.91(7)° γ = 110.03(7)°	a = 12.086() b = 30.040() c = 17.695() α = 90° β = 108.701(1)° γ = 90°
Volumen/ Å ³	1292.8(2)	1252(2)	6084.9(2)
Z	2	2	4
Densidad (calculada)/ Mg/m ³	1.736	1.758	1.410
Coefficiente de Absorción/ mm ⁻¹	5.593	5.775	1.338
F(000)	662	648	2564
Tamaño del cristal/ mm ³	0.21 x 0.11 x 0.10	0.66 x 0.43 x 0.22	50 x 45 x 20
Rango θ para la Adquisición de Datos	1.72 to 28.27°	1.96 a 22.50°	1.36 a 25.00°
Reflexiones Recogidas	8213	3430	25325
Reflexiones Independientes	5813 [R _(int) = 0.0249]	2930 [R _(int) = 0.1488]	10690 [R _(int) = 0.0497]
Max. y Min. Transmisión	0.6047 y 0.3863	0.8856 y 0.6042	1.0000 y 0.6121
Datos/ Restricciones/ Parámetros	5813 / 0 / 319	2930 / 0 / 168	10690 / 0 / 571
S	1.022	1.069	1.093
Indíces R Finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0673	R ₁ = 0.0957, wR ₂ = 0.2382	R ₁ = 0.0576, wR ₂ = 0.1561
Indíces R (todos los datos)	R ₁ = 0.0342, wR ₂ = 0.0699	R ₁ = 0.1035, wR ₂ = 0.2550	R ₁ = 0.0728, wR ₂ = 0.1622
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/ eÅ ⁻³	1.144 y -2.021	3.900 y -5.851	1.893 y -2.137

Tabla 61. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos 2o.

	2o
Fórmula Empírica	C ₃₄ H ₃₀ NO ₄ PPd
Peso Fórmula	653.96
Temperatura/ K	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 27.408(1) b = 12.0131(1) c = 18.325(1) $\alpha = 90^\circ$. $\beta = 103.171(8)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volumen/ Å ³	5875.0(5) 5875.0(5)
Z	8
Densidad (calculada)/ Mg/m ³	1.479
Coefficiente de Absorción/ mm ⁻¹	0.726
F(000)	2.672
Tamaño del cristal/ mm ³	0.50 x 0.20 x 0.20
Rango θ para la Adquisición de Datos	1.53 a 28.27°.
Reflexiones Recogidas	20437
Reflexiones Independientes	7230 [R_{int}] = 0.0424]
Max. y Min. Transmisión	0.8685 y 0.7130
Datos/ Restricciones/ Parámetros	7230 / 0 / 370
S	0.994
Indíces R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.0807$
Indíces R (todos los datos)	$R_1 = 0.0780$, $wR_2 = 0.0922$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales/ eÅ ⁻³	0.439 y -0.688

Tabla 62. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **1a**

Pd(1)-Pd(2)	2.876(3)	Pd(2)-C(20)	1.964(3)
Pd(1)-C(6)	1.967(3)	Pd(2)-N(2)	2.014(2)
Pd(1)-N(1)	2.023(2)	Pd(2)-O(6)	2.146(2)
Pd(1)-O(5)	2.051(2)	Pd(2)-O(8)	2.029(2)
Pd(1)-O(7)	2.132(2)	C(15)-C(20)	1.417(4)
C(6)-C(1)	1.405(4)	C(15)-C(21)	1.448(49)
C(1)-C(7)	1.451(4)	N(2)-C(21)	1.277(3)
N(1)-C(7)	1.288(4)		

C(1)-Pd(1)-N(1)	81.5(1)	C(19)-Pd(2)-N(2)	81.4(1)
C(1)-Pd(1)-O(3)	91.4(1)	C(19)-Pd(2)-O(6)	92.2(1)
N(1)-Pd(1)-O(3)	172.92(9)	N(2)-Pd(2)-O(6)	172.99(9)
C(1)-Pd(1)-O(5)	177.7(1)	C(19)-Pd(2)-O(4)	175.2(1)
N(1)-Pd(1)-O(5)	96.41(9)	N(2)-Pd(2)-O(4)	94.24(9)
O(3)-Pd(1)-O(5)	90.67(9)	O(6)-Pd(2)-O(4)	91.02(9)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 63. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3a**

Pd(1)-C(6)	2.033(2)	Pd(1)-N(1)	2.098(2)
Pd(1)-P(1)	2.2430(7)	Pd(1)-Cl(1)	2.364(8)
C(6)-C(1)	1.417(3)	C(6)-C(7)	1.449(3)
N(1)-C(7)	1.277(3)		

C(6)-Pd(1)-N(1)	81.20(9)	C(6)-Pd(1)-P(1)	92.51(7)
N(1)-Pd(1)-P(1)	173.0(1)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	171.0(1)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.3(1)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.16(5)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 64. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **6a**

Pd(1)-C(6)	2.025(5)	Pd(1)-N(1)	2.115(4)
Pd(1)-P(1)	2.263(1)	Pd(1)-Cl(1)	2.387(1)
C(6)-C(1)	1.418(7)	C(1)-C(7)	1.455(7)
N(1)-C(7)	1.283(6)		
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.2(2)	C(6)-Pd(1)-P(1)	92.2(1)
N(1)-Pd(1)-P(1)	173.0(1)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	171.9(1)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.0(1)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.52(4)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 65. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **1b**

Pd(1)-Pd(2)	2.851(1)	Pd(2)-C(18)	1.96(1)
Pd(1)-C(6)	1.97(1)	Pd(2)-N(2)	2.012(9)
Pd(1)-N(1)	2.018(9)	Pd(2)-O(10)	2.064(8)
Pd(1)-O(9)	2.084(7)	Pd(2)-O(12)	2.130(8)
Pd(1)-O(11)	2.131(7)	C(13)-C(18)	1.38(1)
C(6)-C(1)	1.396(15)	C(13)-C(19)	1.42(1)
C(1)-C(7)	1.43(1)	N(2)-C(19)	1.30(1)
N(1)-C(7)	1.28(1)		
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.9(4)	C(18)-Pd(2)-N(2)	82.1(4)
C(6)-Pd(1)-O(9)	93.3(4)	C(18)-Pd(2)-O(10)	95.0(4)
N(1)-Pd(1)-O(9)	175.1(4)	N(2)-Pd(2)-O(10)	175.8(3)
C(6)-Pd(1)-O(11)	178.6(4)	C(18)-Pd(2)-O(12)	176.0(4)
N(1)-Pd(1)-O(11)	97.7(4)	N(2)-Pd(2)-O(12)	94.8(4)
O(9)-Pd(1)-O(11)	87.2(3)	O(10)-Pd(2)-O(12)	88.2(3)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 66. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **4b**

Pd(1)-C(6)	2.061(5)	Pd(1)-N(1)	2.093(4)
Pd(1)-P(1)	2.2443(13)	Pd(1)-Cl(1)	2.4263(15)
C(6)-C(1)	1.407(7)	C(1)-C(7)	1.482(8)
N(1)-C(7)	1.285(7)		
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.9(2)	C(6)-Pd(1)-P(1)	92.6(1)
N(1)-Pd(1)-P(1)	171.4(1)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	171.4(1)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.7(1)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	94.5(1)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 67. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **10b**.

Pd(1)-C(6)	2.007(4)	Pd(1)-N(1)	2.105(3)
Pd(1)-P(1)	2.263(1)	Pd(1)-Cl(1)	2.396(1)
C(6)-C(1)	1.415(5)	C(1)-C(7)	1.447(5)
N(1)-C(7)	1.283(5)		
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.2(1)	C(6)-Pd(1)-P(1)	94.8(1)
N(1)-Pd(1)-P(1)	171.8(1)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	171.9(1)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.0(1)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.52(4)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 68. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **12b**.

Pd(1)-C(6)	2.052(4)	Pd(1)-N(1)	2.108(3)
Pd(1)-P(1)	2.256(1)	Pd(1)-P(2)	2.333(1)
C(6)-C(1)	1.409(5)	C(1)-C(7)	1.447(5)
N(1)-C(7)	1.279(5)		
C(6)-Pd(1)-N(1)	80.6(1)	C(6)-Pd(1)-P(2)	176.8(1)
N(1)-Pd(1)-P(1)	175.22(9)	P(2)-Pd(1)-P(1)	84.52(4)
C(6)-Pd(1)-P(1)	95.9(1)	P(1)-Pd(1)-N(1)	98.78(9)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 69. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **13b**.

Pd(1)-C(6)	2.064(4)	Pd(1)-N(1)	2.480(3)
Pd(1)-P(1)	2.289(1)	Pd(1)-P(2)	2.277(1)
Pd(1)-P(3)	2.324(1)	C(6)-C(1)	1.387(5)
C(1)-C(7)	1.456(5)	N(1)-C(7)	1.274(4)
P(2)-Pd(1)-P(1)	84.24(4)	P(2)-Pd(1)-P(3)	85.01(4)
P(1)-Pd(1)-P(3)	155.43(4)	P(2)-Pd(1)-N(1)	109.69(9)
N(1)-Pd(1)-P(3)	90.61(9)	P(1)-Pd(1)-N(1)	113.81(9)
C(6)-Pd(1)-P(2)	173.7(1)	C(6)-Pd(1)-P(3)	92.4(1)
C(6)-Pd(1)-P(1)	95.9(1)	C(6)-Pd(1)-N(1)	76.0(1)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 70. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **14b**.

Pd(1)-C(6)	1.997(2)	Pd(1)-N(1)	2.028(2)
Pd(1)-P(1)	2.2751(5)	Pd(1)-O(1)	2.208(1)
C(6)-C(1)	1.411(3)	C(1)-C(7)	1.448(3)
N(1)-C(7)	1.271(3)		
C(6)-Pd(1)-N(1)	82.31(7)	C(6)-Pd(1)-P(1)	99.85(5)
N(1)-Pd(1)-P(1)	177.29(5)	C(6)-Pd(1)-O(1)	159.33(7)
N(1)-Pd(1)-O(1)	77.46(6)	P(1)-Pd(1)-O(1)	100.19(4)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 71. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2g**.

2g₁		2g₂	
Pd(1)-C(6)	1.999(4)	Pd(2)-C(16)	2.005(4)
Pd(1)-N(1)	1.989(3)	Pd(2)-N(2)	1.985(3)
Pd(1)-S(1)	2.413(1)	Pd(2)-S(2)	2.422(1)
Pd(1)-Cl(2)	2.314(1)	Pd(2)-Cl(4)	2.314(1)
C(6)-C(1)	1.420(5)	C(16)-C(11)	1.423(5)
C(1)-C(7)	1.447(5)	C(11)-C(17)	1.450(5)
C(7)-N(1)	1.276(5)	C(17)-N(2)	1.279(4)
Cl(1)-C(2)	1.750(4)	Cl(3)-C(12)	1.747(4)
C(6)-Pd(1)-N(1)	80.8(1)	C(16)-Pd(2)-N(2)	81.4(1)
C(6)-Pd(1)-Cl(2)	96.7(1)	C(16)-Pd(2)-Cl(4)	96.7(1)
C(6)-Pd(1)-S(1)	165.1(1)	C(16)-Pd(2)-S(2)	165.9(1)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	176.9(1)	N(2)-Pd(2)-Cl(4)	179.09(9)
N(1)-Pd(1)-S(1)	84.5(1)	N(2)-Pd(2)-S(2)	84.49(9)
Cl(2)-Pd(1)-S(1)	98.03(4)	Cl(4)-Pd(2)-S(2)	97.34(4)
Pd(1)-C(6)-C(1)	112.1(3)	Pd(2)-C(16)-C(11)	111.0(3)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 72. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **10g**.

Pd(1)-C(6)	2.030(6)	Pd(1)-N(1)	2.044(4)
Pd(1)-S(1)	2.399(2)	Pd(1)-P(1)	2.279(1)
C(6)-C(1)	1.424(7)	C(1)-C(7)	1.456(8)
C(7)-N(1)	1.283(7)	Cl(1)-C(2)	1.745(6)
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.1(2)	C(6)-Pd(1)-P(1)	97.2(1)
C(6)-Pd(1)-S(1)	162.9(1)	N(1)-Pd(1)-P(1)	177.2(1)
N(1)-Pd(1)-S(1)	81.9(1)	P(1)-Pd(1)-S(1)	99.73(5)
Pd(1)-C(6)-C(1)	110.3(4)	C(6)-C(1)-C(7)	116.6(5)
C(7)-N(1)-Pd(1)	115.7(4)		

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 73. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2j**.

Pt(1)-C(6)	2.02(2)	Pt(1)-N(1)	2.03(2)
Pt(1)-P(1)	2.235(5)	Pt(1)-S(1)	2.335(5)
S(1)-C(8)	1.78(2)	N(1)-N(2)	1.45(2)
N(1)-C(7)	1.22(3)	N(3)-C(8)	1.36(3)
C(6)-Pt(1)-N(1)	77.9(6)	C(6)-Pt(1)-P(1)	98.6(5)
N(1)-Pt(1)-P(1)	176.0(4)	C(6)-Pt(1)-S(1)	161.4(5)
N(1)-Pt(1)-S(1)	83.7(4)	P(1)-Pt(1)-S(1)	99.9(2)
C(8)-S(1)-Pt(1)	95.3(7)	C(9)-P(1)-C(15)	102.5(8)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 74. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2i**.

Pt(1)-C(6)	2.034(4)	Pt(1)-N(1)	2.026(3)
Pt(1)-P(1)	2.231(1)	Pt(1)-S(1)	2.334(1)
S(1)-C(8)	1.761(4)	N(1)-N(2)	1.387(5)
N(1)-C(7)	1.309(5)	N(3)-C(8)	1.355(6)
C(6)-Pt(1)-N(1)	80.7(1)	C(6)-Pt(1)-P(1)	98.6(5)
N(1)-Pt(1)-P(1)	177.3(1)	C(6)-Pt(1)-S(1)	163.2(1)
N(1)-Pt(1)-S(1)	82.6(1)	P(1)-Pt(1)-S(1)	98.93(4)
C(8)-S(1)-Pt(1)	94.9(1)	C(9)-P(1)-C(15)	102.5(8)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 75. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **3k**.

Pd(1)-C(6)	1.997(2)	Pd(1)-N(1)	2.004(6)
Pd(1)-S(4)	2.302(1)	Pd(1)-S(1)	2.377(1)
Pd(2)-C(16)	2.005(7)	Pd(2)-N(4)	1.997(6)
Pd(2)-S(3)	2.30(1)	Pd(2)-S(2)	2.38(2)
Pd(3)-C(26)	2.014(7)	Pd(3)-N(7)	2.007(6)
Pd(3)-S(1)	2.316(2)	Pd(3)-S(3)	2.36(2)
Pd(4)-C(36)	2.015(8)	Pd(4)-N(10)	1.994(7)
Pd(4)-S(2)	2.319(2)	Pd(4)-S(4)	2.36(2)
S(1)-C(8)	1.790(8)	N(1)-C(7)	1.31(1)
N81)-N(2)	1.382(8)	N(2)-C(8)	1.31(1)
N(3)-C(8)	1.30(1)	C(6)-C(1)	1.43(1)
C(1)-C(7)	1.45(1)	Pd(3)-Pd(4)	3.439(8)
Pd(1)-Pd(2)	3.375(9)		

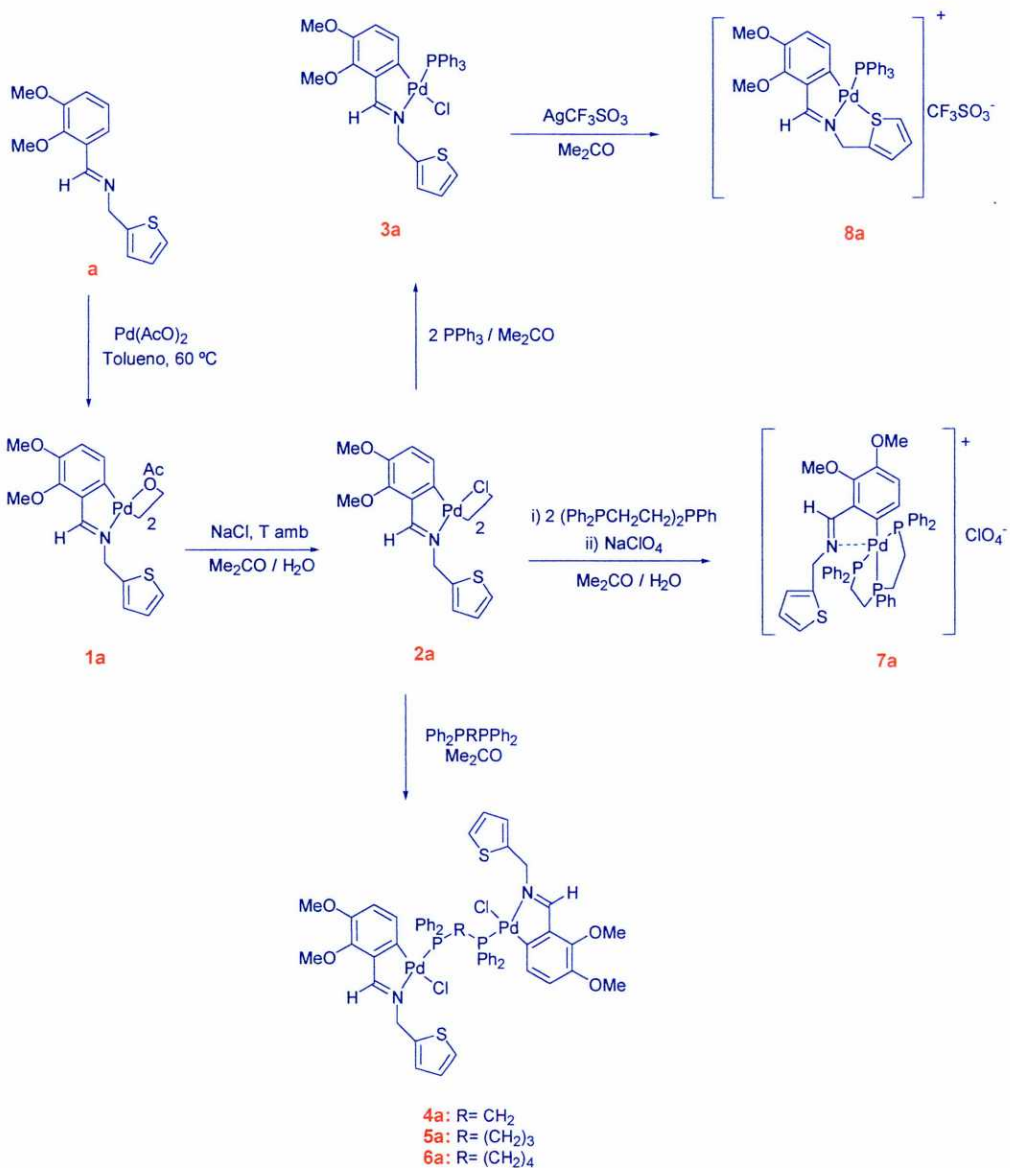
C(6)-Pd(1)-N(1)	81.6(3)	C(6)-Pd(1)-S(4)	94.9(2)
N(1)-Pd(1)-S(4)	176.(1)	C(6)-Pd(1)-S(1)	163.5(2)
N(1)-Pd(1)-S(1)	82.9(1)	S(4)-Pd(1)-S(1)	100.55(7)
C(16)-Pd(2)-N(4)	81.4(3)	C(11)-Pd(2)-S(3)	94.9(2)
N(4)-Pd(2)-S(3)	176.32(2)	C(11)-Pd(2)-S(2)	163.1(2)
N(4)-Pd(2)-S(2)	82.94(2)	S(3)-Pd(2)-S(2)	100.74(7)
C(26)-Pd(3)-N(7)	81.1(3)	C(26)-Pd(3)-S(1)	96.1(2)
N(7)-Pd(3)-S(1)	175.9(1)	C(26)-Pd(3)-S(3)	163.02(2)
N(7)-Pd(3)-S(3)	83.2(1)	S(1)-Pd(3)-S(3)	99.94(7)
C(36)-Pd(4)-N(10)	81.0(3)	C(31)-Pd(4)-S(2)	96.7(3)
N(10)-Pd(4)-S(2)	176.3(2)	C(31)-Pd(4)-S(4)	162.6(3)
N(10)-Pd(4)-S(4)	82.7(1)	S(2)-Pd(4)-S(4)	99.82(7)
C(8)-S(1)-Pd(3)	105.9(3)	C(8)-S(1)-Pd(1)	92.7(3)
Pd(3)-S(1)-Pd(1)	111.9(2)	C(7)-N(1)-Pd(1)	117.5(5)
C(1)-C(6)-Pd(1)	110.9(5)	C(6)-C(1)-C(7)	117.0(7)
N(1)-C(7)-C(1)	112.9(7)		

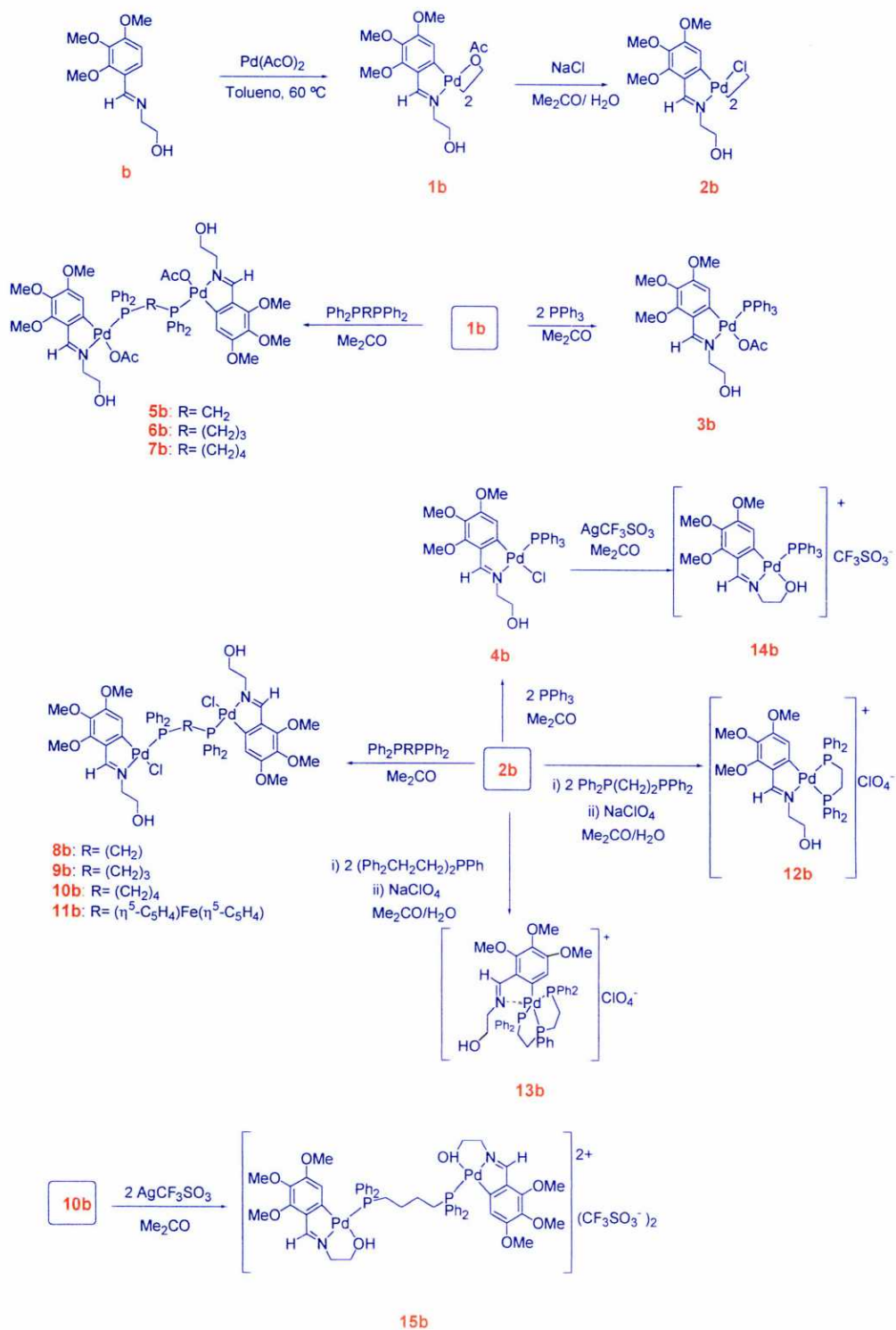
^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 76. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^a del compuesto **2o**.

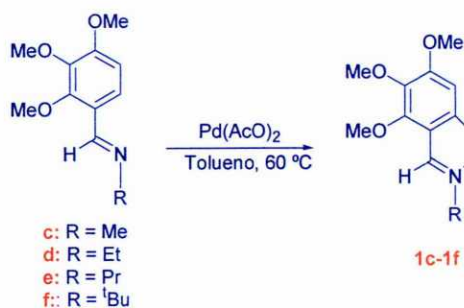
Pd(1)-N(1)	2.012(2)	Pd(1)-C(6)	2.021(3)
Pd(1)-O(4)	2.098(2)	Pd(1)-P(1)	2.262(8)
C(6)-C(1)	1.426(4)	C(1)-C(7)	1.446(5)
N(1)-C(7)	1.278(4)	N(1)-C(8)	1.414(4)
C(8)-C(13)	1.415(4)	O(4)-C(13)	1.321(4)
N(1)-Pd(1)-C(6)	81.75(1)	N(1)-Pd(1)-O(4)	80.90(9)
C(6)-Pd(1)-O(4)	162.6(1)	N(1)-Pd(1)-P(1)	177.35(7)
C(6)-Pd(1)-P(1)	99.44(9)	O(4)-Pd(1)-P(1)	97.91(6)

^a Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados (°).

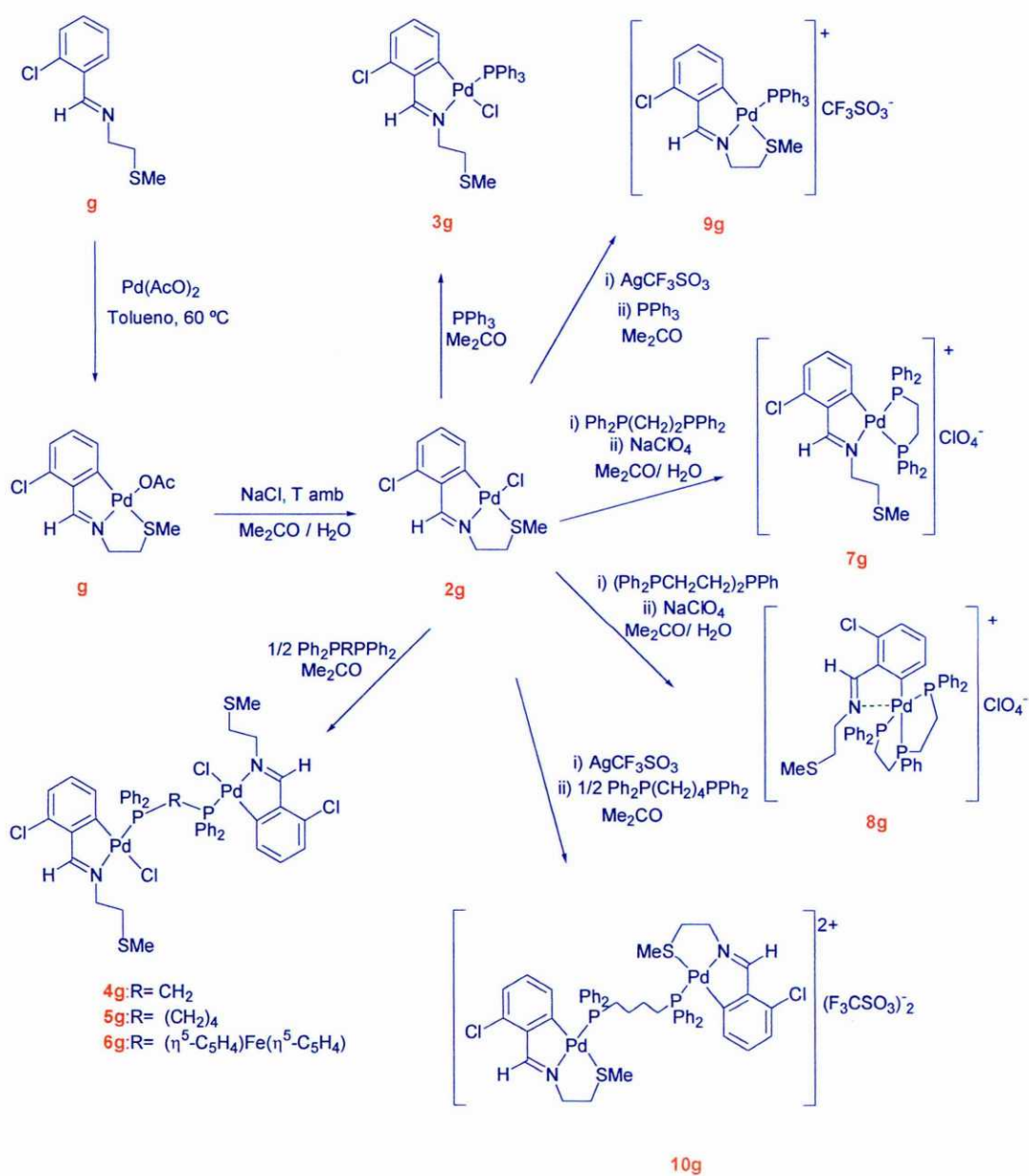




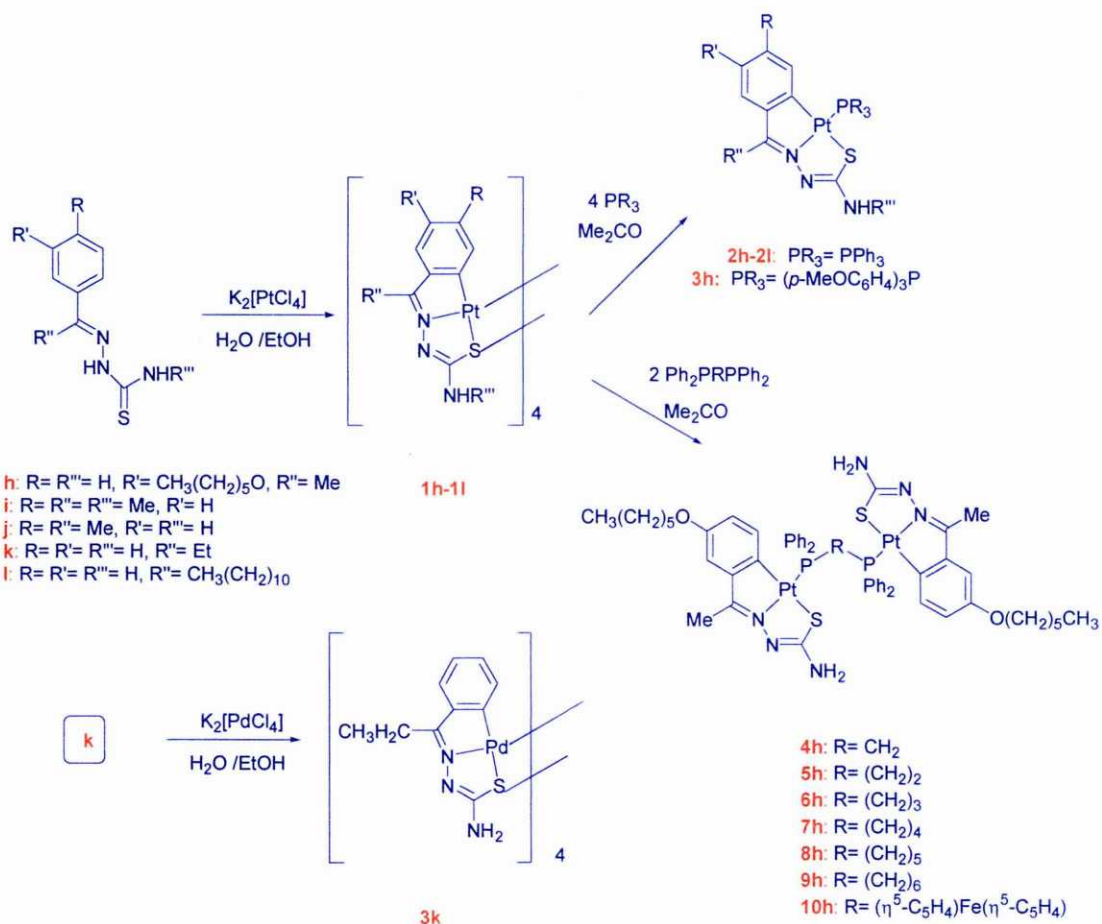
ESQUEMA III



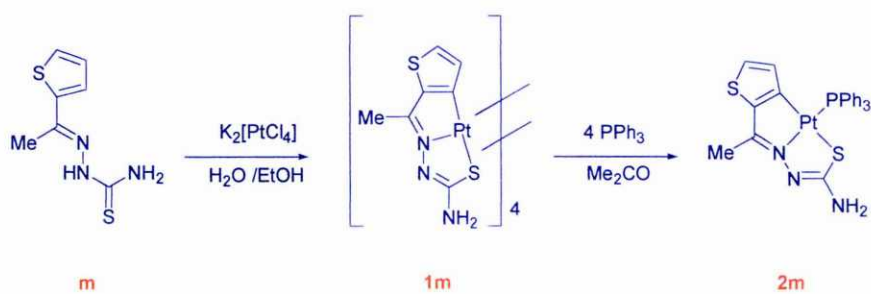
ESQUEMA IV



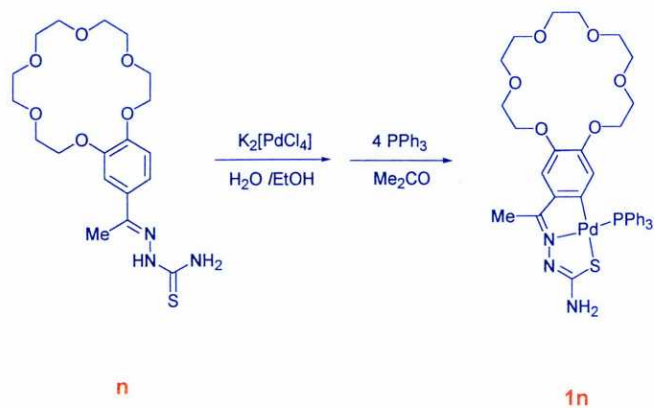
ESQUEMA V



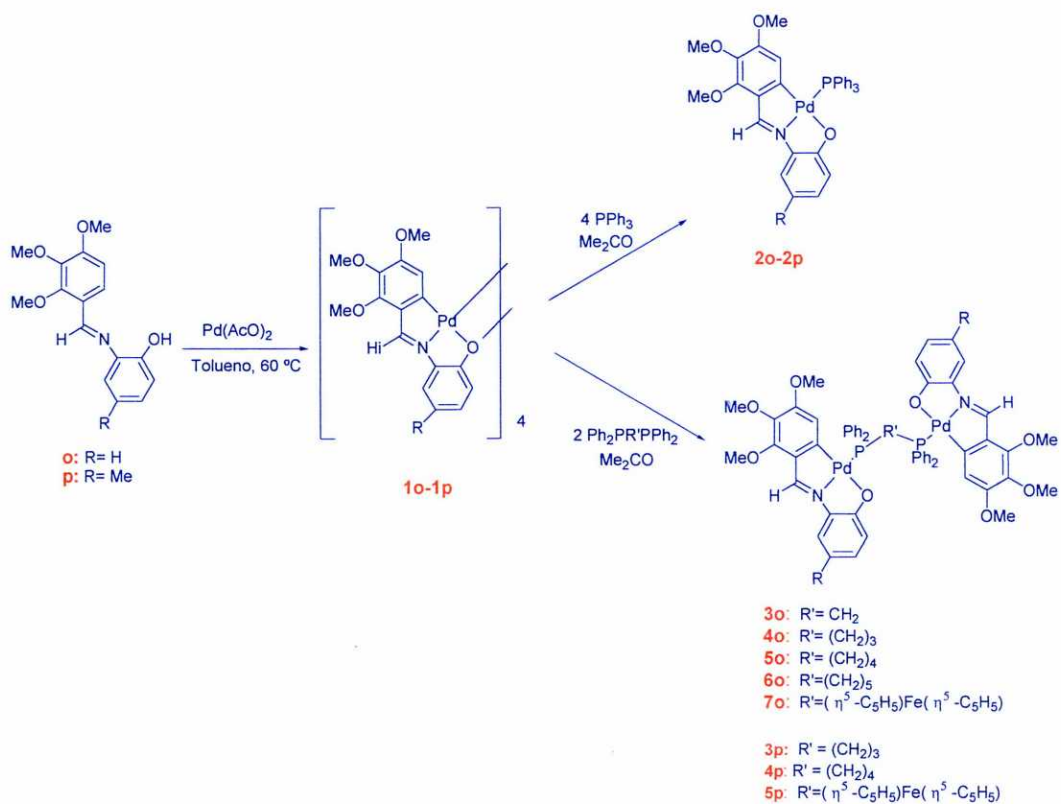
ESQUEMA VI

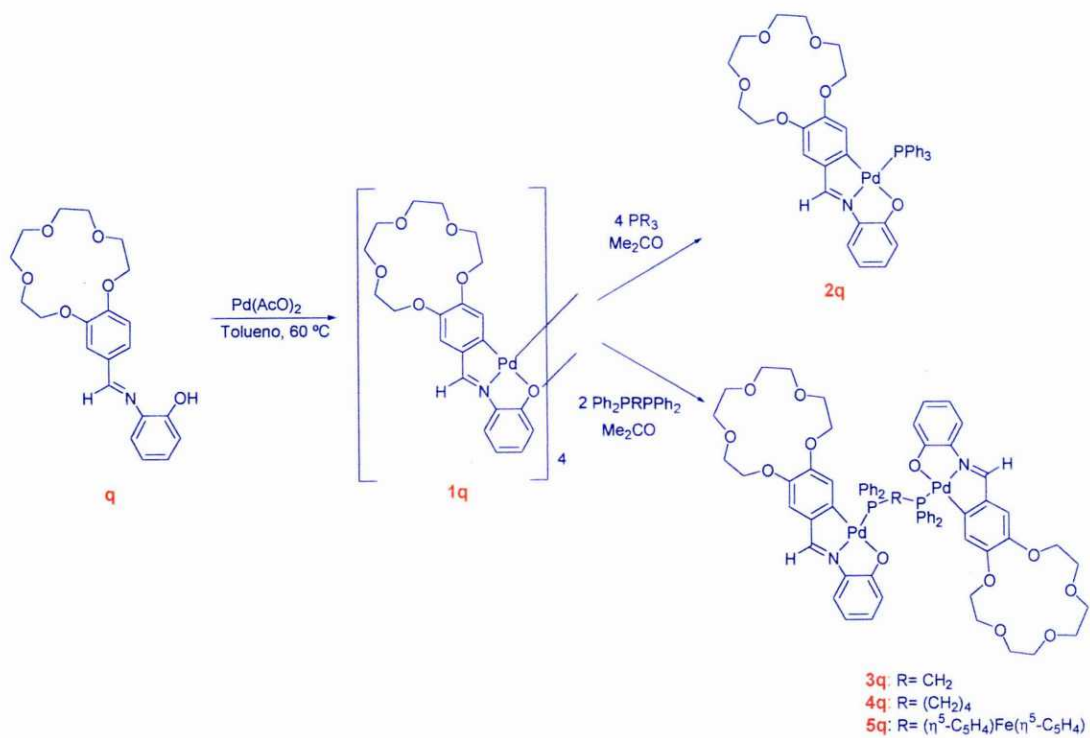


ESQUEMA VII



ESQUEMA VIII





SÍNTESIS Y REACTIVIDAD
DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DERIVADOS DE LIGANDOS POLIDENTADOS

