



CENTRO INTERNACIONAL DE ESTUDOS
DE DOUTORAMENTO E AVANZADOS
DA USC (CIEDUS)

TESE DE DOUTORAMENTO

**DISEÑO, SÍNTESIS Y
CARACTERIZACIÓN DE
METALACICLOS HOMO- Y
HETEROMULTINUCLEARES CON
METALES DE TRANSICIÓN**

Paula Munín Cruz

**ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL
PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN CIENCIA E
TECNOLOXÍA QUÍMICA**

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2019



DECLARACIÓN DA AUTORA DA TESE

Diseño, síntesis y caracterización de metalaciclos homo- y heteromultinucleares con metales de transición

Dna. Paula Munín Cruz

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De selo caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide coa versión enviada en formato electrónico.
- 4) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.

En Santiago de Compostela, 10 de julio de 2019

Asdo: Paula Munín Cruz





AUTORIZACIÓN DOS DIRECTORES DA TESE

Diseño, síntesis y caracterización de metalaciclos homo- y heteromultinucleares con metales de transición

D. Juan Manuel Ortigueira Amor

Dna. M^a Teresa Pereira Lorenzo

D. José Manuel Vila Abad

INFORMAN:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por Dna. Paula Munín Cruz, baixo a miña dirección, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En Santiago de Compostela, 10 de julio de 2019

Asdo: Juan Manuel Ortigueira Amor

Asdo: M^a Teresa Pereira Lorenzo

Asdo: José Manuel Vila Abad



Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis tutores, J.M. Vila, M.T. Pereira y J.M. Ortigueira todo el apoyo recibido durante estos cinco años sin el cual no habría sido posible la realización de este trabajo.

También quiero agradecer a todos mis compañeros de laboratorio por tantos buenos momentos que hemos compartido a lo largo de estos años, Desde mis comienzos en el grupo he podido aprender de uno de los mejores, J. M. Antelo hace ya siete años y junto a mis compañeros de máster Marisa Juanes y Jorge Lado nunca hubo tiempo para el aburrimiento.

Quiero agradecer especialmente a Paula Polo todo su apoyo tanto a nivel profesional como a nivel personal, ya que siempre ha estado pendiente de todos los compañeros. También a la “tercera Paula”, o sea, Fátima Lucio, a quien algún día rebautizaremos. A Francisco Reigosa, que siempre está cuando se le necesita y siempre sabe cómo alegrarme el día. También merecen mención el resto de compañeros, Pabliño, Adolfo, Rodri, Luis, Verónica, Brais, Marcelo y Jaime entre otros que seguro que me olvido. A Marquitos, a nuestro indio Saurabh y a Alfonso por ser buenos súbditos, y a nuestro adoptado del grupo, Julio, que siempre nos viene a pedir cosas pero lo compensa con su alegría.

A Patri y Xiao (para mí, Julián de toda la vida) por ser mis orgánicos favoritos, sin desmerecer a los excelentes Samu y Roi.

A Andrea por todos los cafés.

A Cris y a Juan por su ayuda en todo lo necesario, tanto en el laboratorio como en los trámites realizados, que fueron muchos.

También quiero agradecer a todos los técnicos y responsables de la RIAIDT por los servicios prestados.

Por último pero no menos importante quiero agradecer a mis padres que me hayan brindado la oportunidad de poder continuar con mis estudios y por la confianza que han depositado en mí durante estos años y a Jose, por todo su apoyo durante estos catorce años y los que quedan.



Abreviaturas

dppf: 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno

dppm: bis(difenilfosfina)metano

vdpp: 1,1-bis(bis(difenilfosfina)eteno)

acac: acetilacetato

AcO: acetato

dba: dibencilidenoacetona

exp: experimental

Eq: equivalente

dmsO: dimetilsulfóxido

THF: tetrahidrofrano

δ : Desplazamiento en ppm

ca.: cerca de

IR: Infrarrojo

RMN: Resonancia magnética nuclear

da (en RMN): doblete aparente

ta (en RMN): Triplete aparente

J : Constante de acoplamiento

N : Constante de acoplamiento para un sistema distinto de primer orden

ν_{as} : Vibración asimétrica

ν_s : Vibración simétrica



Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Compuestos ciclometalados	4
1.2.1 Mecanismo de ciclometalación.....	5
1.2.2 Características de los compuestos.....	6
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.....	15
2.1 Antecedentes del grupo	15
2.2 Objetivos	16
3. MATERIALES Y TÉCNICAS.....	23
3.1 Reactivos y disolventes	23
3.1.1 Reactivos.....	23
3.1.2 Disolventes.....	25
3.2 Técnicas de caracterización.....	26
3.2.1 Análisis elemental.....	26
3.2.2 Espectroscopía infrarroja (IR)	27
3.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	35
3.2.4 Difracción de rayos X (RX).....	39
4. TIOSEMICARBAZONAS	41
4.1 Introducción	41
4.1.1 Propiedades	41
4.1.2 Efecto de los sustituyentes	43
4.1.3 Denticidad de los ligandos tiosemicarbazona	43

4.1.4	<i>Tamaño del anillo formado</i>	45
4.2	Estudio de los ligandos.....	46
4.2.1	<i>Síntesis de los ligandos tiosemicarbazona 1a-24a</i>	46
4.2.2	<i>Caracterización de los ligandos tiosemicarbazona</i>	48
4.3	Estudio de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos tiosemicarbazona	71
4.3.1	<i>Síntesis de los compuestos 1b-24b</i>	71
4.3.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados 1b-24b</i>	73
4.4	Reactividad de los compuestos ciclometalados frente a diferentes fosfinas	95
4.4.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppf</i>	96
4.4.2	<i>Estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina dppf</i>	98
4.4.3	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm</i>	123
4.4.4	<i>Estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm</i>	124
4.4.5	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py</i> ..	130
4.4.6	<i>Estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py</i> ..	131
4.4.7	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados derivados de los metaloligandos [P,S] y [N,S]</i>	136
4.4.8	<i>Estudio de los compuestos ciclometalados derivados de los metaloligandos [P,S] y [N,S]</i>	138
4.5	Actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura	148
5.	BASES DE SCHIFF	151
5.1	Introducción	151
5.1.1	<i>Propiedades</i>	151
5.1.2	<i>Ligandos empleados</i>	155
5.2	Estudio de los ligandos.....	156
5.2.1	<i>Síntesis de los ligandos base de Schiff</i>	156

5.2.2	<i>Caracterización de los ligandos base de Schiff</i>	157
5.3	Estudio de los compuestos ciclometalados	161
5.3.1	<i>Síntesis de compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente</i>	161
5.3.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente</i>	163
5.4	Estudio de los compuestos con ligandos halógeno puente.....	170
5.4.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente</i>	170
5.4.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente</i>	171
5.5	Reactividad de los compuestos ciclometalados frente a diferentes fosfinas	176
5.5.1	<i>Síntesis de los compuestos con fosfina dppm</i>	176
5.5.2	<i>Caracterización de los compuestos con fosfina dppm</i>	179
5.5.3	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂</i>	195
5.5.4	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂</i>	196
5.5.5	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp</i>	201
5.5.6	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp</i>	202
5.6	Estudio de los compuestos con acac	206
5.6.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados con acac</i>	206
5.6.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac</i>	207
5.7	Estudio del compuesto 28a y sus derivados	211
5.7.1	<i>Síntesis y caracterización del ligando 28a</i>	211

5.7.2	<i>Síntesis y caracterización del compuesto ciclometalado con ligandos acetato puente 28b</i>	214
5.7.3	<i>Síntesis y caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente (28c y 28d)</i>	216
5.7.4	<i>Síntesis y caracterización de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm (28e y 28e')</i>	219
5.7.5	<i>Síntesis y caracterización del compuesto ciclometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ 28f</i>	222
5.7.6	<i>Síntesis y caracterización del compuesto ciclometalado con acac 28h</i>	224
6.	IMINOFOSFORANOS	227
6.1	Introducción	227
6.1.1	<i>Propiedades</i>	228
6.1.2	<i>Denticidad</i>	230
6.2	Estudio de los ligandos.....	234
6.2.1	<i>Síntesis de las diazidas precursoras</i>	234
6.2.2	<i>Caracterización de las diazidas precursoras</i>	235
6.2.3	<i>Síntesis de los ligandos bisiminofosforano</i>	238
6.2.4	<i>Caracterización de los ligandos bisiminofosforano</i>	239
6.3	Estudio de los compuestos ciclometalados	245
6.3.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente</i>	245
6.3.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente</i>	247
6.4	Estudio de los compuestos con ligandos halógeno puente.....	253
6.4.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente</i>	253
6.4.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente</i>	255

6.5	Reactividad de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente frente a difosfinas.....	261
6.5.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm</i>	261
6.5.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm</i>	264
6.5.3	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con MeN(PPh₂)₂</i>	271
6.5.4	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con MeN(PPh₂)₂</i>	272
6.5.5	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp</i>	277
6.5.6	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp</i>	278
6.6	Estudio de los compuestos con acac	282
6.6.1	<i>Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac</i>	282
6.6.2	<i>Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac</i>	283
7.	CONCLUSIONES	289
7.1	Tiosemicarbazonas	289
7.2	Bases de Schiff	290
7.3	Iminofosforanos	291



Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

La Química Organometálica constituye una rama de la Química Inorgánica la cual se centra en el estudio aquellos compuestos que poseen al menos un enlace directo metal-carbono. La unión entre estas dos partes puede producirse de diferentes maneras, y de este modo, se pueden clasificar los productos resultantes según familias.

A lo largo de los años se han ido documentando diferentes tipos de compuestos organometálicos, los cuales han ido sentando las bases para la clasificación de los posteriores descubrimientos.

El primer compuesto organometálico conocido fue denominado cacodilo debido a su mal olor y sabor (“*Its taste [!!] is similar to its odor*”) descubierto en el año 1760 por el químico francés Louis C. Cadet,¹ sin embargo, no fue hasta el año 1837 cuando Robert W. Bunsen² consiguió aislar el producto.

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

² A. V. Baeyer, *Untersuchungen Uber Die Kakodylreihe*, Leipzig, **1891**.

También en el siglo XIX William C. Zeise³ describe la síntesis del primer compuesto organometálico con un metal de transición que se conocerá como sal de Zeise y en esta época merecen asimismo destacarse los trabajos de E. Frankland con compuestos de Zn.

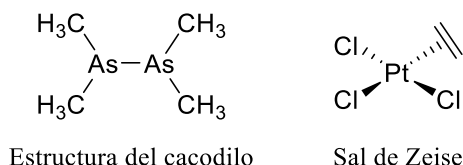


Imagen 1. Primeros compuestos organometálicos conocidos

A principios del siglo XX los magnesianos o reactivos de Grignard⁴ y los compuestos organolíticos⁵ ponen de manifiesto la gran utilidad de la química organometálica en síntesis orgánica, pero es en 1951 cuando gracias a Kealy y Pauso,⁶ y a su descubrimiento del ferroceno, la Química Organometálica pasa a ser considerada una rama independiente en Química.



Imagen 2. Segunda generación de compuestos organometálicos relevantes

El estudio de la estructura del ferroceno por parte de Fischer,⁷ Wilkinson⁸ y Woodward,⁹ aportó una visión diferente de la conocida hasta el momento sobre el enlace π lo cual provocó un creciente interés de esta disciplina. El avance de esta Química contribuyó asimismo a la utilidad de los compuestos organometálicos en procesos catalíticos, como por ejemplo, el proceso oxo de O. Röelen en 1938, denominado

³ W. C. Zeise, *Pogg. Ann. Phys.*, **1827**, 9, 632.

⁴ V. Grignard, *C. r. d. l'Acad. des Sciences*, **1900**, 130, 1322.

⁵ R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 3139.

⁶ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature (London, U. K.)*, **1951**, 168, 1039.

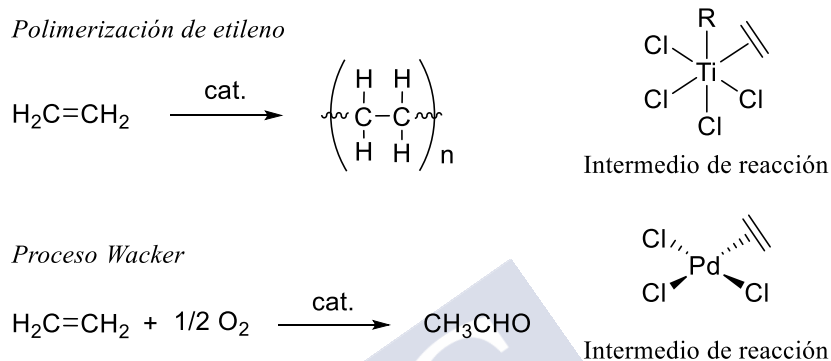
⁷ E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7, 377

⁸ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.

⁹ R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3458.

hidroformilación de olefinas, el proceso de polimerización de olefinas descrito por K. Ziegler y G. Natta¹⁰ en 1955 y posteriormente, el proceso Wacker descrito en 1959¹¹ empleado para la síntesis de acetaldehído.

Los intermedios de reacción que se forman en ambos procesos se asemejan en gran medida a la sal de Zeise en lo relativo al enlace.



Esquema 1. Reacciones de catálisis e intermedios de reacción para cada caso

¹⁰ G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **1955**, *16*, 143.

¹¹ J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **1959**, *71*, 176.

1.2 Compuestos ciclometalados

La utilidad de este tipo de compuestos en procesos industriales despierta gran interés y se comienzan a investigar y descubrir nuevas clases de organometálicos entre los que se encuentran los compuestos ciclometalados. Así, en 1963 Kleiman y Dubeck¹² obtuvieron el primer compuesto ciclometalado haciendo reaccionar níqueloceno con azobenceno; y, posteriormente, en 1965 Cope y Siekman¹³ describieron la síntesis de los primeros compuestos ciclometalados con paladio y platino.

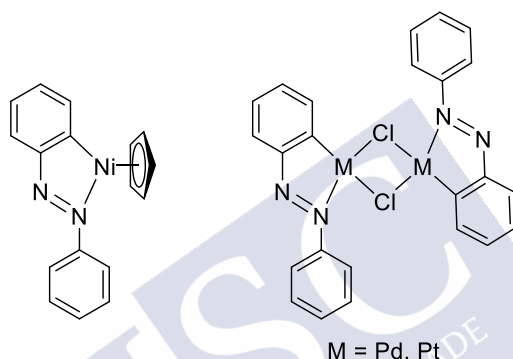


Imagen 3. Primeros compuestos ciclometalados descritos

Posteriormente surgen estudios con diferentes ligandos como, por ejemplo, bencilaminas,¹⁴ fenilpiridinas,¹⁵ anilinas,¹⁶ u oximas,¹⁷ como se muestra en la Imagen 4.

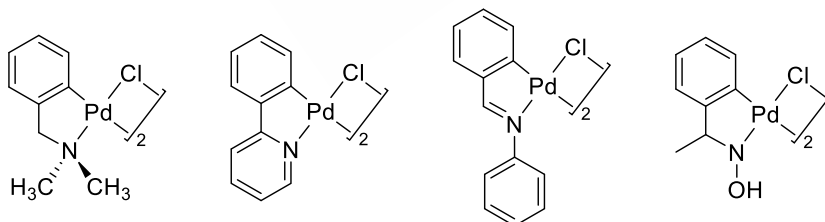


Imagen 4. Ejemplos de compuestos ciclometalados con distintos ligandos

¹² J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

¹³ A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

¹⁴ A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.

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

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

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

A pesar de que el primer compuesto ciclometalado se descubrió en 1963, no fue hasta 1973 cuando gracias a S. Trofimenko¹⁸ se les comenzó a llamar de este modo. Trofimenko definió la reacción de ciclopaladación para las reacciones en las que el metal empleado es paladio y acuñó el término global *ciclometalación* para definir el mismo proceso con cualquier tipo de metal.

De modo que se caracteriza a los compuestos ciclometalados como compuestos en los cuales existe:

- un enlace σ entre un metal y un átomo de carbono
- al menos un enlace covalente coordinado con un heteroátomo
- los tres elementos se encuentran formando un ciclo, es decir, los dos elementos unidos al metal pertenecen a la misma molécula

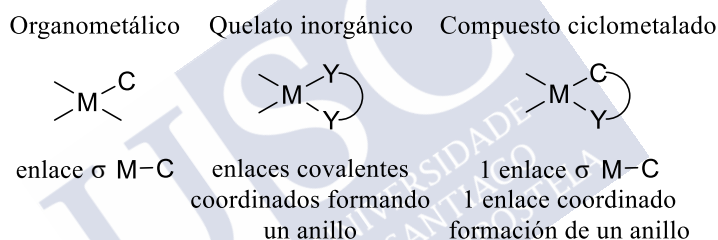
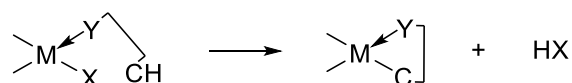


Imagen 5. Características de un compuesto ciclometalado

1.2.1 Mecanismo de ciclometalación

Las primeras reacciones para la síntesis de compuestos ciclometalados se llevaron a cabo mezclando sales metálicas con los compuestos orgánicos como ligandos. A raíz de los resultados se postula el primer mecanismo por el cual transcurre la reacción de ciclometalación.¹⁹



Esquema 2. Mecanismo de ciclometalación propuesto por Dehand y Pfeffer

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

¹⁹ J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 327.

El proceso ocurre en dos etapas, en la etapa inicial un heteroátomo que forma parte del ligando se coordina al centro metálico. Esto activa el enlace C–H haciendo que, en el segundo paso, se forme el enlace entre el centro metálico y el átomo de carbono a la vez que se produce la eliminación del grupo saliente.

Existen diferentes efectos que pueden afectar al proceso de ciclometalación como el tamaño de anillo metalado, la elección del metal, la naturaleza del carbono metalado, y la naturaleza y número de los átomos dadores.

1.2.2 Características de los compuestos

Tamaño del anillo

Existen ejemplos de compuestos ciclometalados con anillos de diferentes tamaños desde anillos de tres miembros,²⁰ hasta anillos de siete miembros.²¹ Sin embargo, los casos más comunes se engloban entre cuatro y seis, siendo los más estables y abundantes los compuestos con anillos de cinco miembros.²²

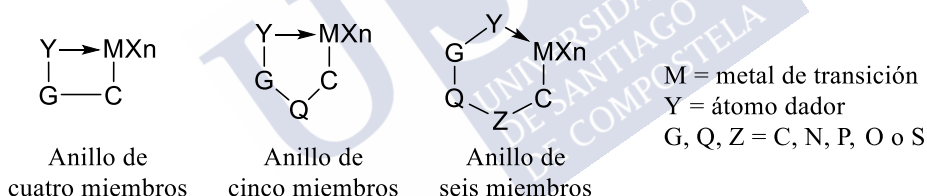


Imagen 6. Compuestos ciclometalados con anillos de diferente tamaño

Elección del metal

Aunque el primer compuesto ciclometalado conocido contiene como centro metálico níquel,²³ rápidamente se profundizó en el estudio de los compuestos ciclometalados con otros metales.²⁴ Se han descrito compuestos ciclometalados con casi todos los metales del bloque *d*.

²⁰ K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 135, 53.

²¹ R. McCrindle, E. C. Alyea, G. Ferguson, S. A. Dias, A. J. McAlees, M. Parvez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 137.

²² I. Omae, *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, 24, 347.

²³ J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

²⁴ A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

De entre todos ellos destacan los compuestos en los cuales el metal posee configuración d^6 o d^8 (en color azul), y dentro de estos, el más destacado es el caso del paladio.

Tabla 1. Parte de la tabla periódica donde se representan los metales del bloque d

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc ²⁵	Ti ²⁵	V ³⁹	Cr ²⁶	Mn ²⁷	Fe ²⁸	Co ²⁹	Ni ³⁰	Cu ³¹	Zn ³²
Y	Zr ³³	Nb ³⁹	Mo ³⁴	Tc	Ru ³⁵	Rh ³⁶	Pd ³⁷	Ag ³⁸	Cd
	Hf	Ta ³⁹	W ³⁹	Re ⁴⁰	Os ⁴¹	Ir ⁴²	Pt ⁴³	Au ⁴⁴	Hg ⁴⁵

²⁵ L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8068.

²⁶ N. A. Hirscher, T. Agapie, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4107.

²⁷ D. Himmelbauer, B. Stoeger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics*, **2018**, *37*, 3475.

²⁸ T. Nakae, M. Hirotsu, H. Nakajima, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 8615.

²⁹ Y. Gao, Q. Chen, X. Leng, L. Deng, *Dalton Trans.*, **2019**, Ahead of Print.

³⁰ Y. B. Dudkina, R. R. Fayzullin, K. A. Lyssenko, A. T. Gubaidullin, K. V. Kholin, A. I. Levitskaya, M. Y. Balakina, Y. H. Budnikova, *Organometallics*, **2019**, *38*, 1254.

³¹ L. Tabrizi, H. Chiniforoshan, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 10972.

³² A. Al-Harbi, Y. Rong, G. Parkin, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14053.

³³ R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2665.

³⁴ Y. Zhang, P. G. Williard, W. H. Bernskoetter, *Organometallics*, **2016**, *35*, 860.

³⁵ D. Schleicher, A. Tronnier, J. Soellner, T. Strassner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, Ahead of Print.

³⁶ L.-i. Rylands, A. Welsh, K. Maepa, T. Stringer, D. Taylor, K. Chibale, G. S. Smith, *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, *161*, 11.

³⁷ P. Frieiro-Gomis, F. Lucio-Martínez, P. Munín-Cruz, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, P. Polo-Ces, D. Vázquez-García, J. M. Vila, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2018**, *54*, 2662.

³⁸ M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 805.

³⁹ M. P. Marshak, D. C. Rosenfeld, W. D. Morris, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, T. R. Cundari, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *2013*, 4056.

⁴⁰ R. Sun, T. Wang, S. Zhang, X. Chu, B. Zhu, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 17063.

⁴¹ E. Ortega, J. G. Yellol, M. Rothemund, F. J. Ballester, V. Rodríguez, G. Yellol, C. Janiak, R. Schobert, J. Ruiz, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2018**, *54*, 11120.

⁴² Q. Wu, Y. Cheng, Z. Xue, X. Gao, M. Wang, W. Yuan, S. Huettner, S. Wan, X. Cao, Y. Tao, W. Huang, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2019**, *55*, 2640.

⁴³ A. M. Ranieri, L. K. Burt, S. Stagni, S. Zacchini, B. W. Skelton, M. I. Ogden, A. C. Bissember, M. Massi, *Organometallics*, **2019**, *38*, 1108.

Además, también existen ejemplos de compuestos ciclometalados con metales de los grupos principales tales como: Li,⁴⁶ Mg,⁴⁷ Al,⁴⁸ Ga,⁴⁹ In,⁵⁰ Ge,⁵¹ Sn,⁵¹ Pb⁵² y Sb.⁵³

Naturaleza del carbono metalado

La naturaleza del átomo de carbono unido al metal varía enormemente en función de la hibridación del mismo y de su entorno.⁵⁴ El caso más estudiado es el referente a átomos de carbono con hibridación sp^2 pertenecientes a sistemas aromáticos.

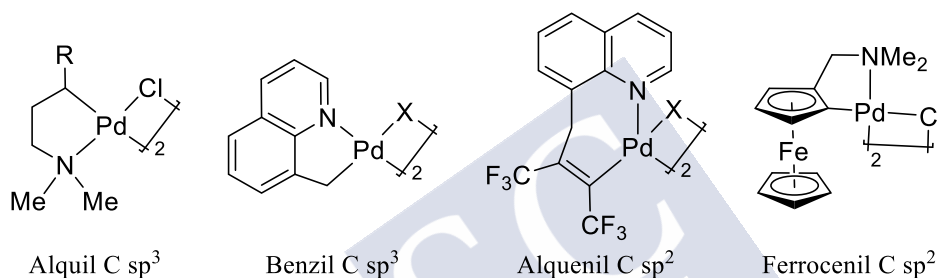


Imagen 7. Ejemplos de diferentes tipos de carbono metalado

⁴⁴ J. Fernández-Cestau, R. J. Rama, L. Rocchigiani, B. Bertrand, E. Lalinde, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 2020.

⁴⁵ Y. Wu, S. Huo, J. Gong, X. Cui, L. Ding, K. Ding, C. Du, Y. Liu, M. Song, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 27.

⁴⁶ C. T. Viswanathan, C. A. Wilkie, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 54, 1.

⁴⁷ A. Pape, M. Lutz, G. Müller, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1994**, 33, 2281.

⁴⁸ F. K. Desmarais, H. A. Joly, *Organometallics*, **2015**, 34, 1264.

⁴⁹ B. Bagh, N. C. Breit, J. B. Gilroy, G. Schatte, J. Muller, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2012**, 48, 7823.

⁵⁰ H. Schumann, O. Just, T. D. Seuß, F. H. Görlitz, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, 5.

⁵¹ N. Deak, O. Thillaye du Boullay, I.-T. Moraru, S. Mallet-Ladeira, D. Madec, G. Nemes, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 2399.

⁵² J. B. Waters, L. S. Tucker, J. M. Goicoechea, *Organometallics*, **2018**, 37, 655.

⁵³ H. Barucki, S. J. Coles, J. F. Costello, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622, 265.

⁵⁴ G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 451.

Un caso particular es el de los procesos de *orto*-paladación, ampliamente estudiados desde 1970 por Parshall.⁵⁵ Se denominan de este modo debido a que la metalación se produce en un anillo fenílico en la posición que se encuentra en *orto* al sustituyente que posee el átomo dador.

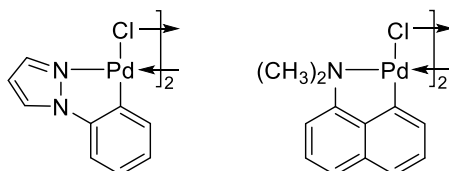


Imagen 8. Ejemplos de *orto*-paladación con preferencia por la formación de anillos de cinco miembros

Naturaleza del átomo dador

La naturaleza del átomo dador coordinado al centro metálico es importante ya que influye sobre el proceso de ciclometalación estabilizando el enlace entre el carbono y el paladio. Su influencia está asociada con la quelación de manera que el proceso de metalación, que ocurre después de la unión del átomo dador al metal, pase de ser intermolecular a ser un proceso intramolecular y por tanto sea entrópicamente más favorable.⁵⁶

En consecuencia los compuestos ciclometalados se pueden ordenar en orden decreciente de abundancia según el átomo dador coordinado al centro metálico. Los más numerosos son los compuestos con átomo dador nitrógeno,⁵⁷ seguidos de los de fósforo,⁵⁸ oxígeno,⁵⁹ azufre⁶⁰ y arsénico.⁶¹

En este trabajo los compuestos sintetizados poseen como átomo dador principal nitrógeno, pero también puede haber más de un átomo dador coordinado al metal como ocurre en el caso de las tiosemicarbazonas. De este modo se mejora la accesibilidad del metal al enlace C–H.

⁵⁵ G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 139.

⁵⁶ V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya, V. M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, 57, 250.

⁵⁷ I. Omae, *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 287.

⁵⁸ I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 32, 235.

⁵⁹ I. Omae, *Rev. Silicon, Germanium, Tin Lead Compounds*, **1972**, 1, 59.

⁶⁰ I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, 28, 97.

⁶¹ I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 42, 245.

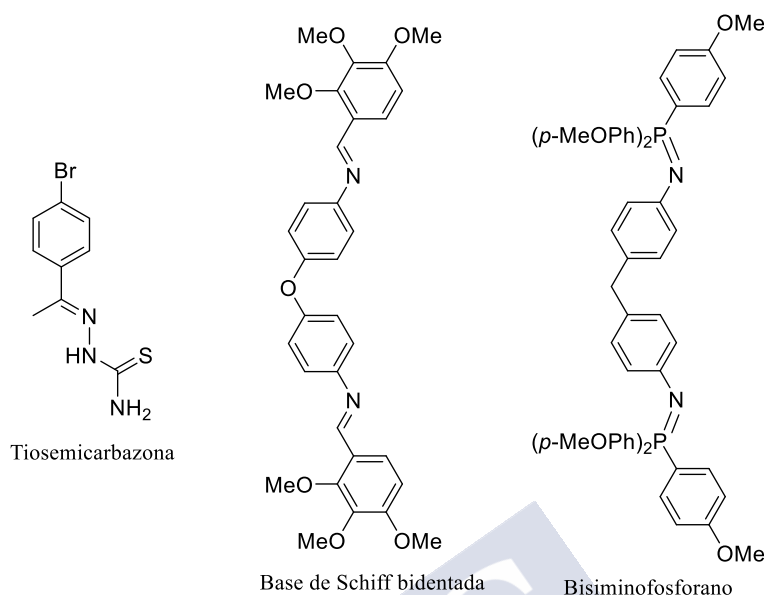


Imagen 9. Ejemplos de compuestos con átomo dador nitrógeno sintetizados en este trabajo

Las características principales de cada tipo de ligando se explicarán en el capítulo correspondiente: tiosemicarbazonas Capítulo 4, bases de Schiff Capítulo 5 e iminofosforanos en el Capítulo 6.

Síntesis alternativas

Además de los métodos directos de síntesis también se pueden sintetizar compuestos ciclometalados por otras vías como pueden ser el intercambio de ligandos, reacciones de adición oxidante, reacciones de inserción o procesos de transmetalación.

Intercambio de ligandos

Para el empleo de este método es necesario partir de un compuesto ciclometalado. Se usa en la síntesis de compuestos ciclometalados que no se consiguen aislar mediante el método de síntesis directa. Un ejemplo es el caso de compuestos ciclometalados de paladio o platino con ligandos oxima.^{62,63}

⁶² A. D. Ryabov, G. M. Kazankov, A. K. Yatsimirskii, L. G. Kuz'mina, O. Y. Burtseva, N. V. Dvortsova, V. A. Polyakov, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3083.

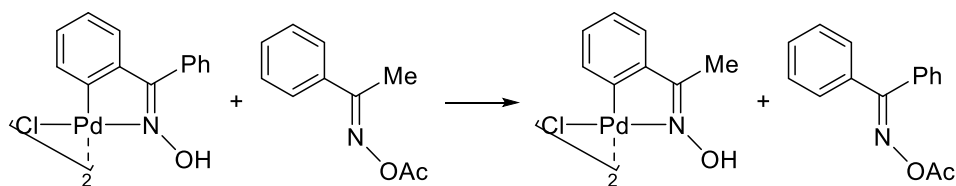


Imagen 10. Ejemplo de síntesis de compuestos ciclopaladados mediante intercambio de ligando

Reacciones de adición oxidante

En estas reacciones, el aumento en el estado de oxidación del metal suele ir acompañado de un aumento en el número de coordinación. La propensión a la adición oxidante es característica de los complejos con metales del grupo 8 con configuraciones electrónicas d^8 y d^{10} .

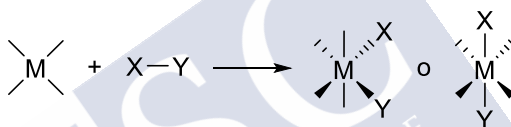


Imagen 11. Ejemplo de adición oxidante con aumento del número de coordinación

Aunque es el caso más habitual no siempre se produce aumento en el número de coordinación; por ejemplo, cuando se trata de complejos del tipo $M(PPh_3)_4$ ($M=Ni^0, Pd^0, Pt^0$), estos tienen configuración electrónica d^{10} y se encuentran coordinativamente saturados por tanto para que se produzca la adición oxidante ha de producirse la descoordinación de al menos dos de los ligandos trifenilfosfina.⁶⁴ Los complejos de paladio más usados para este tipo de síntesis son: $Pd(PPh_3)_4$,⁶⁵ $Pd(dba)_2$ ⁶⁶ y $Pd_2(dba)_3$.⁶⁷

⁶³ G. M. Kazankov, V. A. Polyakov, A. D. Ryabov, A. K. Yatsimirskii, *Metalloorg. Khim.*, **1990**, 3, 644.

⁶⁴ J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 434.

⁶⁵ D. R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Grim, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 107.

⁶⁶ P. L. Alsters, P. F. Engel, M. P. Hogerheide, M. Copijn, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1993**, 12, 1831.

⁶⁷ G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5127.

A su vez, los sustratos empleados como ligandos han de reunir determinadas características como puede ser la de poseer un grupo que se pueda eliminar con facilidad como un grupo haluro,^{68,69} sulfonato o tosilato.⁷⁰

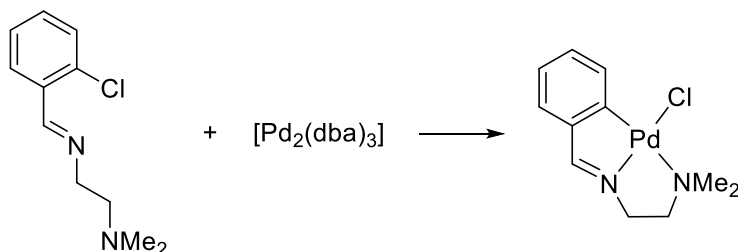


Imagen 12. Ejemplo de síntesis de compuestos ciclometalados mediante adición oxidante

Reacciones de inserción

En las reacciones de inserción una molécula se inserta entre el metal y uno de sus ligandos modificando así la naturaleza de este ligando. En casos concretos en los que se reúnan las condiciones para la ciclometalación esto puede servir como vía de síntesis.

La inserción puede ser intermolecular,⁷¹ entre un complejo de paladio y otra molécula, o también se puede producir intramolecularmente si uno de los ligandos contiene en grupo funcional adecuado como puede ser el caso de los alquinos.⁷²

⁶⁸ J. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. L. Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 171.

⁶⁹ A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85.

⁷⁰ A. H. Roy, J. F. Hartwig, *Organometallics*, **2004**, 23, 194.

⁷¹ Y. Yamamoto, T. Tanase, T. Yanai, T. Asano, K. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 456, 287.

⁷² J. Dupont, O. L. Casagrande, A. C. Aiub, J. Beck, M. Hörner, A. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **1994**, 13, 2583.

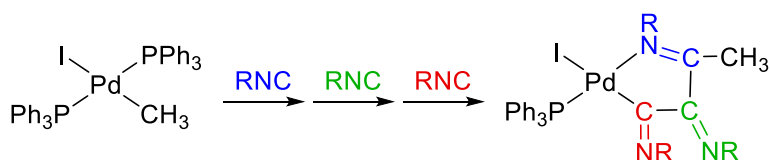


Imagen 13. Ejemplo de síntesis de compuestos ciclometalados mediante reacciones de inserción

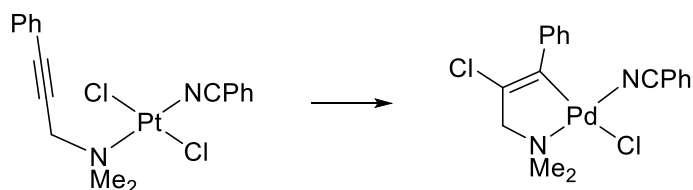


Imagen 14. Ejemplo de síntesis de compuestos ciclometalados mediante reacciones de inserción intramolecular

Transmetalación

La transmetalación, a grandes rasgos, se traduce en la transferencia de ligandos alquilo,⁷³ arilo,⁷⁴ alquinilo⁷⁵ y/o alilo de un metal a otro. Los metales más empleados suelen ser litio,⁷⁶ mercurio⁷⁷ u oro.⁷⁴

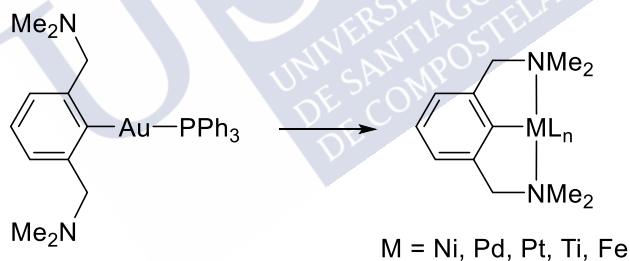


Imagen 15. Ejemplo de síntesis de compuestos ciclometalados por un proceso de transmetalación

⁷³ P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chemistry – A European Journal*, **1998**, *4*, 759.

⁷⁴ M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4556.

⁷⁵ K. Osakada, T. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *198*, 379.

⁷⁶ J.-M. Valk, F. Maassarani, P. van der Sluis, A. L. Spek, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2320.

⁷⁷ B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2005**, *24*, 53.



Capítulo 2

Antecedentes y objetivos

2.1 Antecedentes del grupo

En el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela en el grupo de investigación llamado “Química Macro-cíclica e Organometálica (QUIMAOR)” se realizan estudios variados en torno a dos ramas la Química Macro-cíclica y la Química Organometálica.

Dentro de la Química Organometálica se han estudiado a lo largo de los años los procesos de ciclometalación, y por tanto, se cuenta con gran experiencia en este ámbito. Los aspectos generales que se estudian son, a grandes rasgos, nuevos métodos de síntesis, reactividad/estabilidad, propiedades, estudios estructurales, aplicaciones...

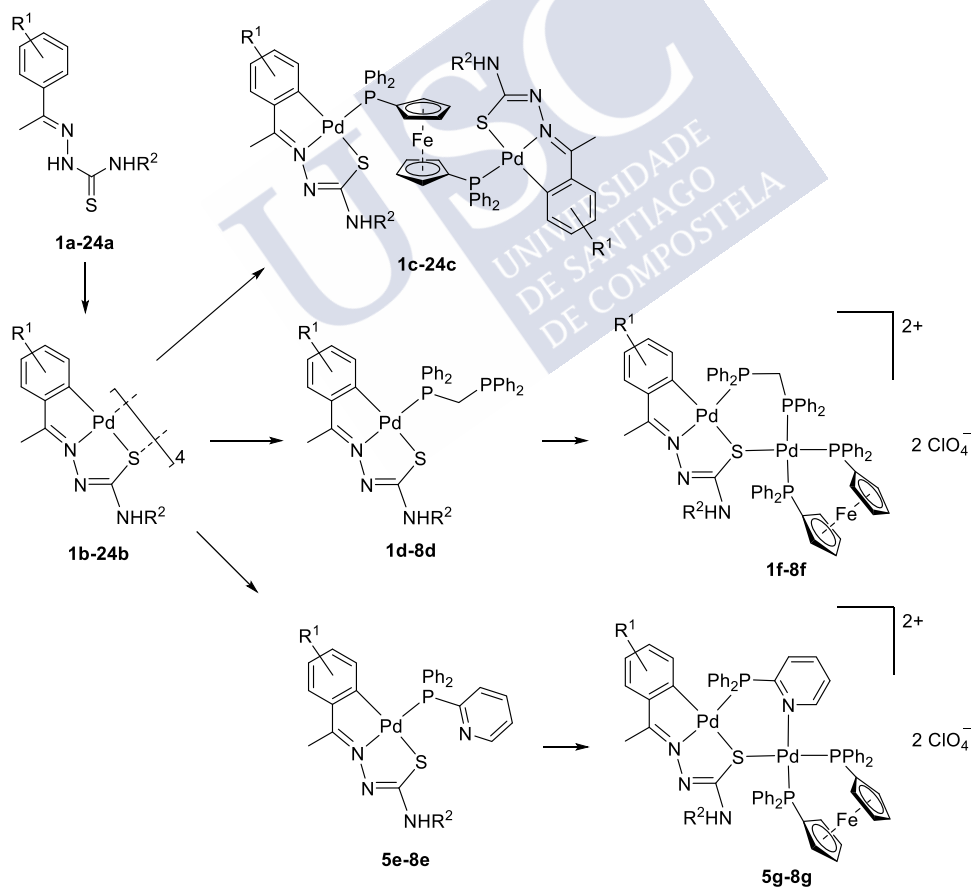
En los últimos años se han incorporado nuevos métodos de estudio desde el punto de vista metodológico como son los cálculos teóricos mediante cálculos de DFT. Para ello se cuenta con la colaboración de servidores del CESGA por parte de la universidad de Santiago de Compostela. Gracias a estos métodos se pueden estudiar el por qué de procesos ya conocidos así como realizar predicciones sobre otros procesos susceptibles de estudio. Estos métodos de estudio son importantes en procesos de catálisis y es en el estudio de los mecanismos por los cuales ocurren estos procesos, centrándose en las energías de formación de los intermedios de reacción que serían más probables, pues en muchos casos los intermedios no son fácilmente aislables.

2.2 Objetivos

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar las propiedades de tres familias de compuestos organometálicos y la reactividad de cada una de ellas frente a diferentes ligandos, como pueden ser haluros, acetilacetonatos, mono- y difosfinas. Dentro de cada familia de compuestos se realiza un estudio estructural con el fin de poder predecir diferentes comportamientos químicos y propiedades de los productos de cara a posibles aplicaciones. Las tres familias de compuestos organometálicos que se estudian son:

- Tiosemicarbazonas

Los compuestos derivados de tiosemicarbazonas sintetizados se recogen a continuación:



Esquema 3. Esquema de los compuestos del Capítulo 4

Estos compuestos presentan un gran abanico de aplicaciones, desde actividad antimicrobiana,⁷⁸ antitumoral y antiparasitaria,⁷⁹ pasando por complejos de rutenio con propiedades beneficiosas contra enfermedades degenerativas como el Alzheimer,⁸⁰ así como aplicaciones en el campo de la catálisis en reacciones como el acoplamiento de Suzuki.⁸¹

- Bases de Schiff

Las bases de Schiff también poseen potenciales aplicaciones en el campo de la medicina como agentes antitumorales,⁸² antimicrobiales⁸³ y antibacterianos,⁸⁴ sin embargo se presentan factores importantes como la solubilidad de los mismos en agua y su toxicidad intrínseca; por ello se lleva a cabo la síntesis de diferentes familias de compuestos derivados de este tipo de ligandos con el fin de analizar estos factores. También hay trabajos donde se describen compuestos ciclometalados derivados de bases de Schiff que pueden actuar como catalizadores en diferentes procesos conocidos como la hidrogenación catalítica.⁸⁵

Asimismo, existen compuestos que poseen características de cristales líquidos,⁸⁶ metalomesógenos,⁸⁷ o luminiscentes.^{88,89}

⁷⁸ G. Kalaiarasi, S. R. Jeya Rajkumar, S. Dharani, F. R. Fronczek, R. Prabhakaran, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 866, 223.

⁷⁹ P. Chellan, K. M. Land, A. Shokar, A. Au, S. H. An, C. M. Clavel, P. J. Dyson, C. de Kock, P. J. Smith, K. Chibale, G. S. Smith, *Organometallics*, **2012**, 31, 5791.

⁸⁰ G. Devagi, G. Shanmugam, A. Mohankumar, P. Sundararaj, F. Dallemer, P. Kalaivani, R. Prabhakaran, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 838, 12.

⁸¹ H. Yan, P. Chellan, T. Li, J. Mao, K. Chibale, G. S. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 154.

⁸² Y. Zhou, T. Song, Y. Cao, G. Gong, Y. Zhang, H. Zhao, G. Zhao, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 871, 1.

⁸³ G. Singh, R. Kant, P. Chaudhary, M. Yadav, R. P. Singh, *Heterocycl. Lett.*, **2012**, 2, 419.

⁸⁴ D.-Y. Ma, L.-X. Zhang, X.-Y. Rao, T.-L. Wu, D.-H. Li, X.-Q. Xie, H.-F. Guo, L. Qin, *J. Coord. Chem.*, **2013**, 66, 3261.

⁸⁵ Z.-J. Yao, P. Li, K. Li, W. Deng, *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, 32, n/a.

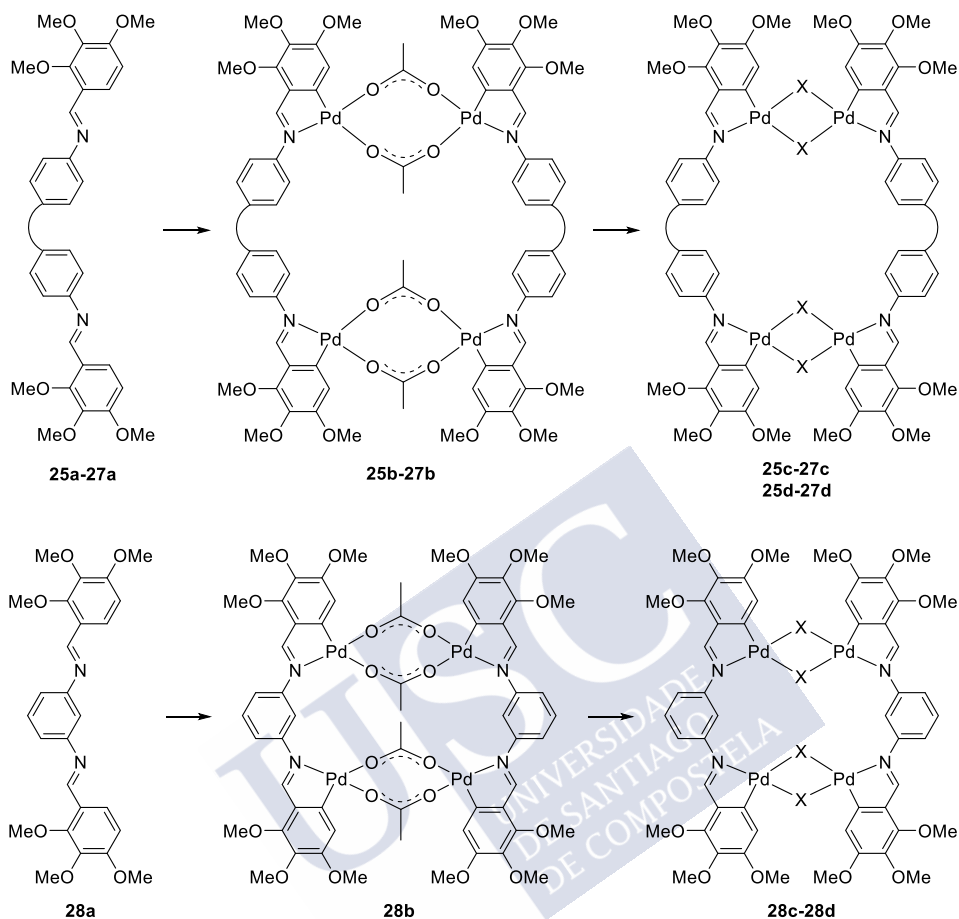
⁸⁶ M. Micutz, I. Pasuk, M. Ilis, *J. Mol. Liq.*, **2017**, 243, 151.

⁸⁷ M. Ilis, D. Batalu, I. Pasuk, V. Circu, *J. Mol. Liq.*, **2017**, 233, 45.

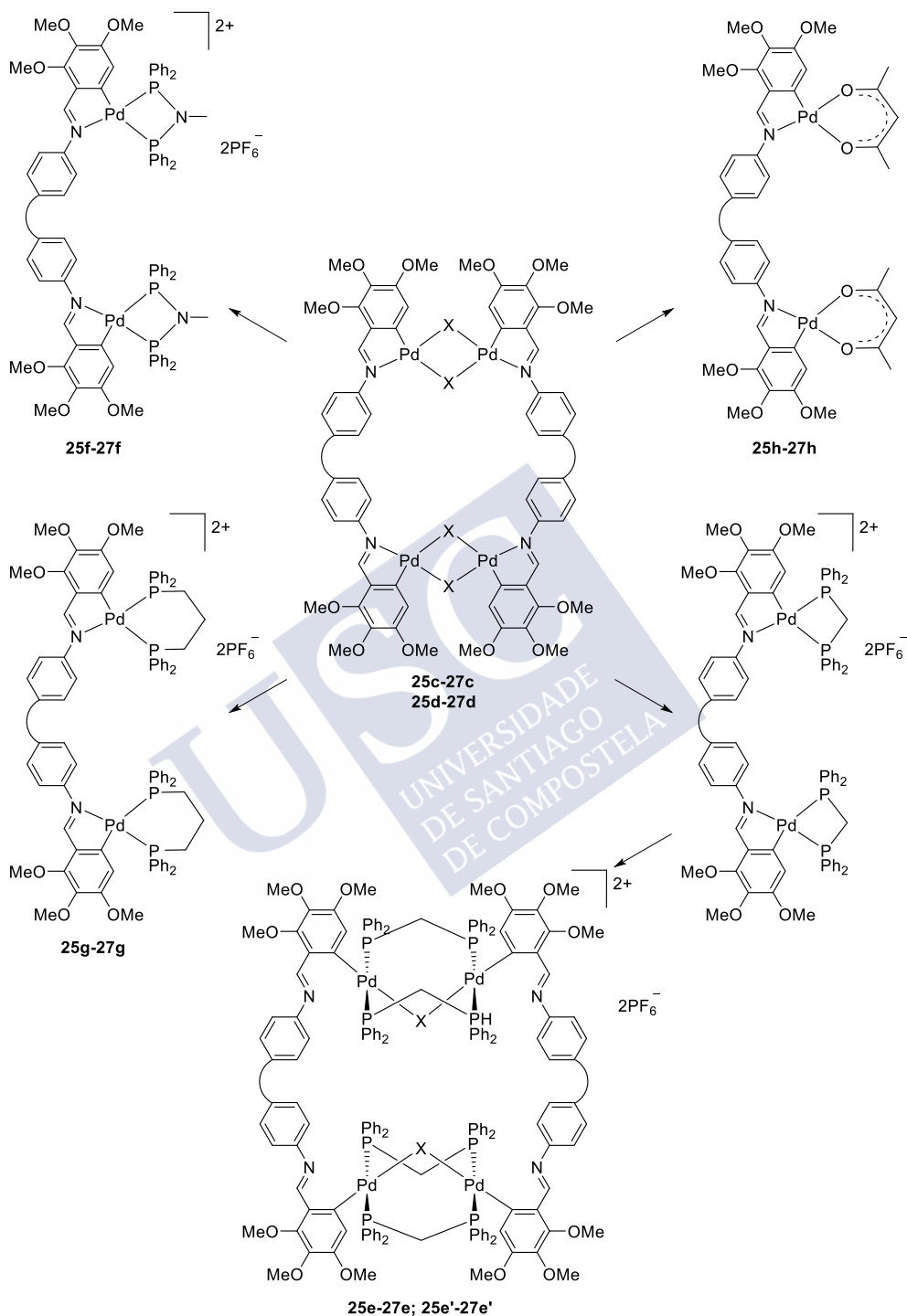
⁸⁸ M. Ilis, M. Micutz, V. Circu, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 836-837, 81.

⁸⁹ A. Ionescu, I. Aiello, M. La Deda, A. Crispini, M. Ghedini, M. P. De Santo, N. Godbert, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 12272.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

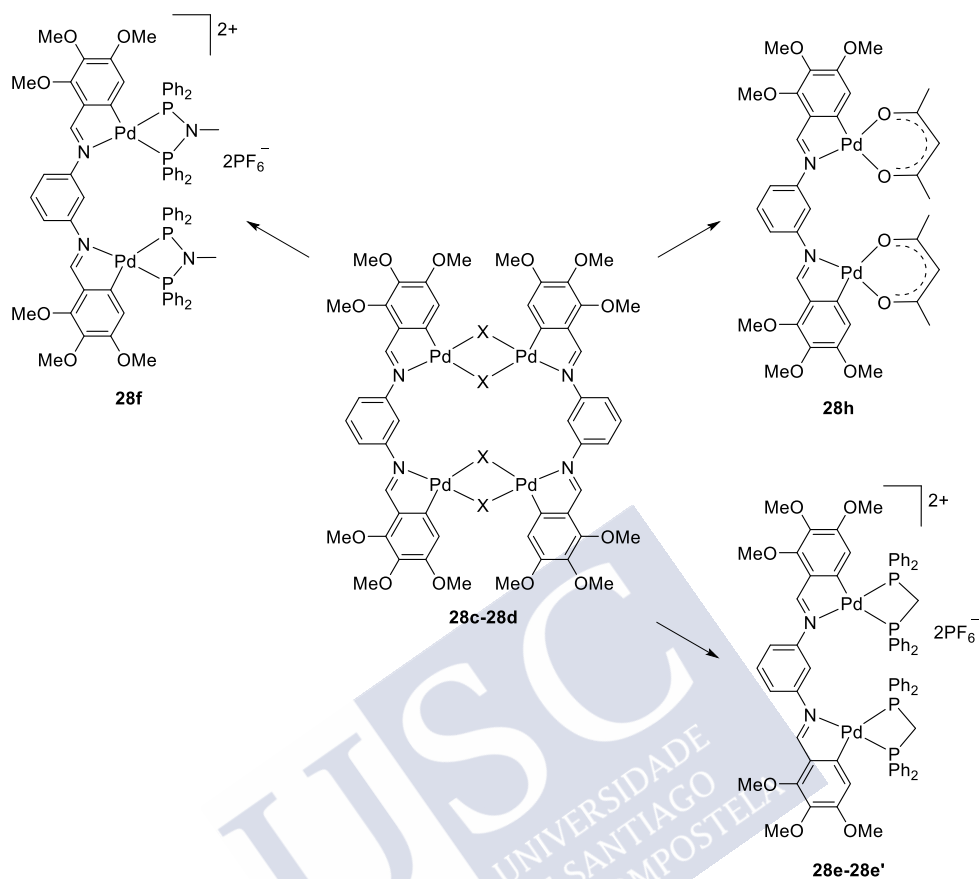


Esquema 4. Esquema de síntesis de los compuestos ciclometalados del Capítulo 5, Bases de Schiff



Esquema 5. Esquema de reactividad de los compuestos Base de Schiff

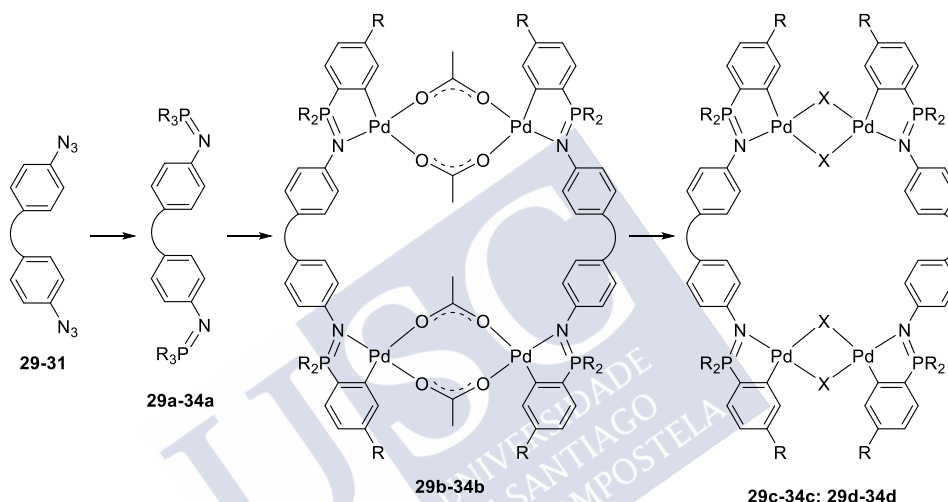
DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN



Esquema 6. Esquema de reactividad de los compuestos Base de Schiff derivados de **28c** y **28d**

• Iminofosforanos

Los iminofosforanos son utilizados como intermediarios en reacciones de formación de anillos como pueden ser la aza-Wittig,⁹⁰ en la síntesis de pirimidinas,⁹¹ también en reacciones de catálisis como las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck,⁹² en procesos de catálisis asimétrica,^{93,94} adición de Michael,⁹⁵ o nitro-Mannich⁹⁶ entre otras. Además también presentan propiedades antibacteriales, antifúngicas⁹⁷ y antimicrobianas,⁹⁸ así como anticancerígenas.⁹⁹



Esquema 7. Esquema de síntesis de los compuestos ciclometalados derivados de iminofosforanos; Capítulo 6

⁹⁰ J. Xiong, X. Wei, M.-W. Ding, *Synlett*, **2017**, 28, 1075.

⁹¹ X. Chen, Y. Zhong, Z. Zhao, G. Huang, *Synthesis*, **2017**, 49, 5371.

⁹² S. Ramírez-Rave, D. Morales-Morales, J.-M. Grevy, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 462, 249.

⁹³ X. Gao, J. Han, L. Wang, *Synthesis*, **2016**, 48, 2603.

⁹⁴ H. Krawczyk, M. Dziegielewski, D. Deredas, A. Albrecht, L. Albrecht, *Chem. - Eur. J.*, **2015**, 21, 10268.

⁹⁵ D. Uraguchi, Y. Ueki, A. Sugiyama, T. Ooi, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1308.

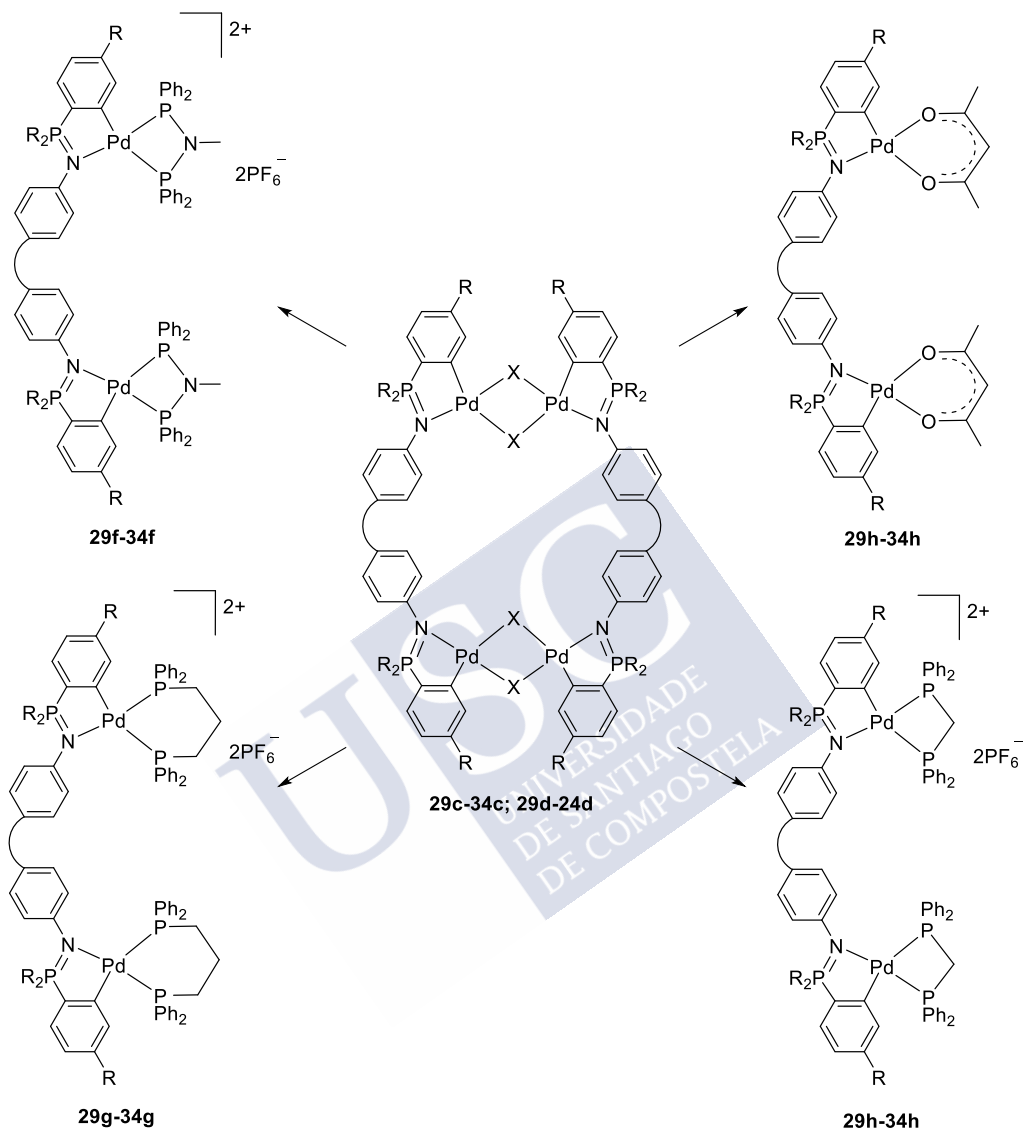
⁹⁶ M. G. Nunez, A. J. M. Farley, D. J. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16348.

⁹⁷ S. Chinnam, H. K. Nallapaneni, K. Yalagala, N. R. Chamarthi, B. Meriga, V. R. Chunduri, *Pharma Chem.*, **2012**, 4, 288.

⁹⁸ G. Madhava, C. H. Subramanyam, S. K. Thaslim Basha, P. Jawahar Babu, C. Naga Raju, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, 191, 1.

⁹⁹ N. Lease, V. Vasilevski, M. Carreira, A. de Almeida, M. Sanau, P. Hirva, A. Casini, M. Contel, *J. Med. Chem.*, **2013**, 56, 5806.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN



Esquema 8. Esquema de reactividad de los compuestos iminofosforanos ciclometalados

Capítulo 3

Materiales y técnicas

3.1 Reactivos y disolventes

3.1.1 Reactivos

3.1.1.1 *Derivados orgánicos*

4-Bromoacetofenona

4-Metoxiacetofenona

3-Metoxiacetofenona

3,4-Dimetoxiacetofenona

2,4-Dimetoxiacetofenona

2,3,4-Trimetoxiacetofenona

Tiosemicarbazida

4-Metil-3-tiosemicarbazida

4-Etil-3-tiosemicarbazida

4-Fenil-3-tiosemicarbazida

Ácido fenilborónico

2,3,4-Trimetoxibenzaldehído

4,4'-Diaminodifeniléter
4,4'-Diaminodifenilsulfona
4,4'-Diaminodifenilmetano
1,3-Diaminobenceno
1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno
Bis(difenilfosfina)metano
2-piridildifenilfosfina
N,N-Bis(difenilfosfina)metilamina
1,3-Bis(difenilfosfina)propano
cis-1,2-Bis(difenilfosfina)eteno
1,1-Bis(difenilfosfina)eteno
Tri(*p*-tolil)fosfina
Tris(4-metoxifenil)fosfina

3.1.1.2 Derivados inorgánicos

Tetracloropaladato potásico(II)
Acetato de paladio(II)
Cloruro de paladio(II)
Acetilacetato de talio(I)
Ácido clorhídrico 37%
Perclorato de plata
Hexafluorofosfato amónico
Cloruro sódico
Bromuro sódico
Nitrito sódico
Azida sódica
Sulfato sódico anhidro
Carbonato potásico

3.1.2 Disolventes

Agua destilada

Etanol 96%

Acetona

Tolueno

Diclorometano

Hexano

Acetato de etilo

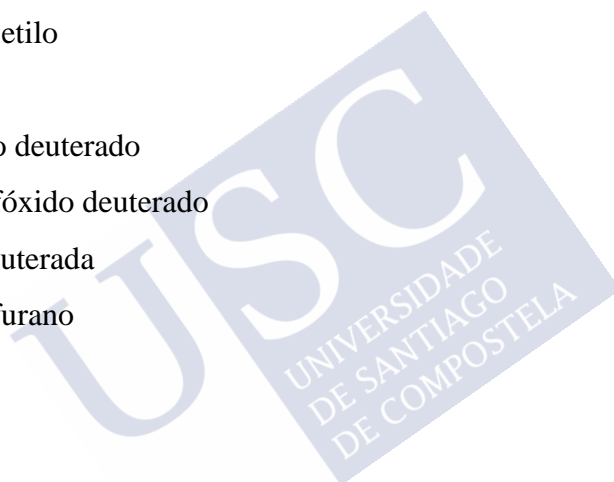
Éter etílico

Cloroformo deuterado

Dimetilsulfóxido deuterado

Acetona deuterada

Tetrahidrofurano



3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis elemental

La Unidad de Análisis Instrumental forma parte de la red de infraestructuras de apoyo a la investigación y desarrollo tecnológica de la USC (R.I.A.I.D.T). Esta unidad engloba diferentes secciones, la mayoría relacionadas con la determinación y cuantificación de diferentes elementos químicos. La sección de Análisis Elemental Micromuestra se dedica a la determinación de C, N, H, S y O en micromuestras (2-20 mg) de diferente origen, tanto sólidas como líquidas y será la empleada para el análisis en este trabajo.

El fundamento de la técnica de análisis elemental se basa en la completa e instantánea oxidación de la muestra por combustión y posterior determinación de los gases procedentes mediante un detector de conductividad térmica. Esta técnica resulta de gran utilidad en el análisis de muestras en general, en el control de identidad y pureza de cualquier muestra que contenga los elementos C, N, H, S y O.

Los resultados de los análisis fueron registrados por un analizador elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112.



Imagen 16. Analizador elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112

3.2.2 Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja se relaciona con las vibraciones moleculares, produciendo transiciones entre niveles vibracionales cuantizados. Los espectros de IR de un compuesto proporcionan gran información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales), por lo que es de gran importancia en el análisis cualitativo.

Dentro de las múltiples aplicaciones de esta técnica podemos destacar, por ejemplo el análisis de polímeros, aditivos, estudios forenses, identificación de contaminantes ambientales, medicina, diversas áreas de la Química (Organometálica, Orgánica, Inorgánica, Agrícola, Industrial).

Desde el punto de vista cualitativo determina la presencia o ausencia de determinados grupos funcionales, en función de la aparición o desaparición de bandas características de dichos grupos.

Los espectros fueron registrados en un espectrómetro tipo JASCO modelo FT/IR-4600 con ATR-PRO ONE que incluye un diamante monolítico lo cual permite adentrarse en el rango del infrarrojo lejano. Este dispositivo posee un intervalo de números de onda que van desde 4000 cm^{-1} hasta 350 cm^{-1} , con una resolución de $0,7\text{ cm}^{-1}$ y una relación señal/ruido superior a 25000:1.

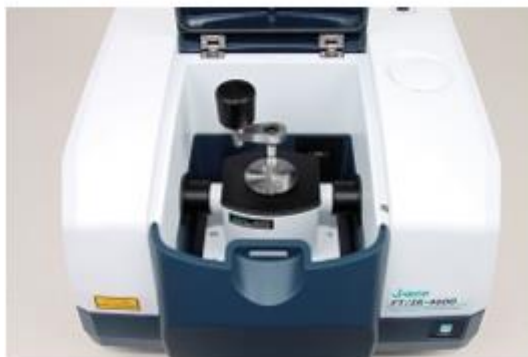


Imagen 17. Espectrómetro JASCO modelo FT/IR-4600 con ATR-PRO ONE

En este trabajo se estudiarán la aparición o desaparición de bandas que permitan concluir la formación de los productos; así en el Capítulo 4 se estudian las bandas de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{H})$ y $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ en compuestos con tiosemicarbazonas; en el Capítulo 5, se estudian fundamentalmente las bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{S}=\text{O})$, $\nu(\text{COO})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, $\nu(\text{P}-\text{F})$, $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F})$ y las bandas metal-halógeno, $\nu(\text{M}-\text{X})$ en complejos con bases de Schiff; en el Capítulo 6 se estudian las bandas correspondiente al grupo azida $\nu(\text{N}_3)$, la banda $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{S}=\text{O})$, $\nu(\text{COO})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, las bandas metal-halógeno, $\nu(\text{M}-\text{X})$.

Las bandas metal-halógeno, $\nu(\text{M}-\text{X})$, se observan en la parte del espectro infrarrojo lejano, a números de onda entre 350 cm^{-1} y 250 cm^{-1} cuando el halógeno es cloro, y entre 220 cm^{-1} y 140 cm^{-1} cuando el halógeno es bromo. Estos experimentos fueron llevados a cabo en un espectrómetro BRUKER FT-MIR modelo VERTEX 70V, el cual permite realizar medidas desde 6000 hasta 10 cm^{-1} , mediante el empleo de un dispositivo ATR y en condiciones de vacío.



Imagen 18. Espectrómetro BRUKER FT-MIR modelo VERTEX 70V

3.2.2.1 Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$

El estudio de esta banda se realiza en los compuestos del Capítulo 4, las tiosemicarbazonas. Estos ligandos presentan un doble enlace $\text{C}=\text{S}$ cuando se encuentran como ligando libre, mientras que al producirse la ciclometalación el enlace pasa a ser sencillo y por tanto la banda desaparece.

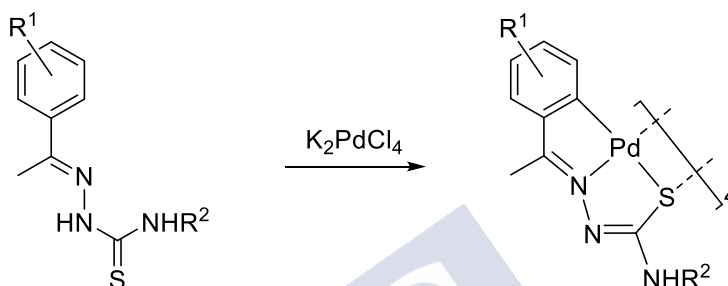


Imagen 19. Ejemplo de tiosemicarbazona

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

El enlace $\text{C}=\text{N}$ que poseen tanto los ligandos tiosemicarbazona como los ligandos base de Schiff produce una banda debida a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ *ca.* 1600 cm^{-1} .

Estos compuestos pueden coordinarse a un centro metálico de dos modos diferentes: en el modo **I**, la coordinación se produce a través del doble enlace lo cual provoca un debilitamiento del enlace $\text{C}=\text{N}$ y como consecuencia un desplazamiento de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ hacia números de onda inferiores en torno a 150 cm^{-1} . En el modo **II** la coordinación se produce a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno por lo que no afecta al enlace, sin embargo los datos reflejan una disminución en el valor de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ de entre 15 y 35 cm^{-1} .

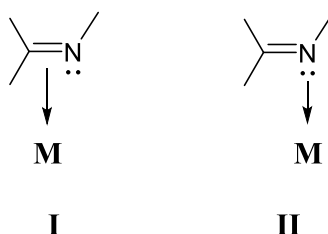


Imagen 20. Posibles modos de coordinación del enlace $\text{C}=\text{N}$

3.2.2.3 Estudio de la banda $\nu(\text{N-H})$

La banda de tensión de enlace correspondiente a los enlaces N-H se observa entre 3500 y 3000 cm^{-1} . En los ligandos tiosemicarbazona al producirse la ciclometalación uno de los enlaces N-H desaparece, lo que se traduce en la disminución del número de bandas de tensión $\nu(\text{N-H})$.

3.2.2.4 Estudio de la banda $\nu(\text{Cl-O})$

Los productos heterotrimetálicos derivados de los ligandos tiosemicarbazona presentan como contraión dos moléculas de anión perclorato. Esta molécula presenta bandas *ca.* 1100 cm^{-1} y 550 cm^{-1} .¹⁰⁰

3.2.2.5 Estudio de la banda $\nu(\text{C-O})$

- Banda $\nu(\text{C-O})$ en AcO

El ligando acetato presenta dos bandas; una, de mayor valor, debida al modo de vibración asimétrico y otra, debida al modo simétrico. Este ligando puede coordinarse de tres modos diferentes; monodentado, bidentado quelato y bidentado puente.

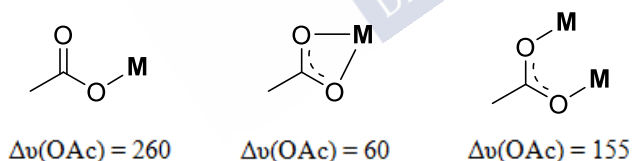


Imagen 21. Posibles modos de coordinación del ligando acetato

En los compuestos sintetizados en este trabajo se observa que la diferencia entre ambas bandas, ($\nu_{\text{as}} \approx 1580\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}} \approx 1410\text{ cm}^{-1}$), indica que la coordinación se produce como bidentado puente.

¹⁰⁰ H. Grothe, H. Willner, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1996**, 35, 768.

- Banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ en éteres R-O-R

Esta banda se encuentra en los derivados de la amina 4,4'-diaminodifenileter tanto en los compuestos bases de Schiff (Capítulo 5) como en los iminofosforanos (Capítulo 6).

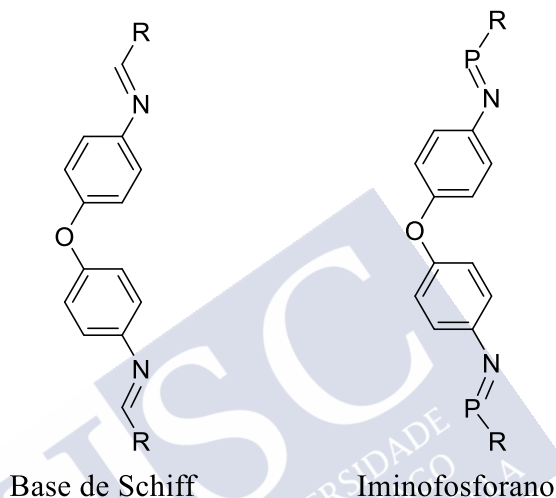


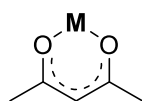
Imagen 22. Esquema general de los derivados del 4,4'-diaminodifenileter

Se trata de una banda muy intensa y que experimenta ligeras variaciones en el valor de su posición según sean los sustituyente R; en el caso de los di alquil éteres (R-O-R) el intervalo se encuentre entre 1150 y 1070 cm^{-1} , y en los arilalquiléteres (Ar-O-R) se observan dos bandas *ca.* 1250 y 1040 cm^{-1} .

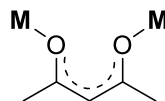
En los espectros de infrarrojo de los compuestos, sintetizados en el presente trabajo se ha asignado a esta vibración una banda entre 1250 y 1230 cm^{-1} lo que es consistente con el hecho de que el átomo de oxígeno esté unido a dos anillos arílicos iguales.

- Banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ en acac

El ligando acetilacetato utilizando los átomos de oxígeno puede coordinar a un ion metálico de dos maneras diferentes:



Bidentado quelato



Bidentado puente

Imagen 23. Posibles modos de coordinación del ligando acetilacetato

Mediante el estudio por espectroscopía de IR de las vibraciones de tensión νCO y νCC se puede determinar cuál de éstos es el tipo de coordinación que se produce.

Los espectros IR presentan bandas fuertes alrededor de 1580 y 1390 cm^{-1} asignables a $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. La presencia y posición de dichas bandas es signo inequívoco de que el ion acetilacetato está coordinado al átomo metálico actuando como ligando bidentado quelato a través de sus átomos de oxígeno.¹⁰¹

A su vez, esto se ve confirmado por la presencia de una banda fuerte *ca.* 1515 cm^{-1} debida a $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. Debería aparecer otra banda de intensidad fuerte debida a esta última tensión alrededor de 1270 cm^{-1} , pero dicha banda se encuentra solapada por las bandas de los anillos fenólicos, por lo que es difícil asignarla correctamente.

¹⁰¹ G. T. Behnke, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 433.

3.2.2.6 Estudio de la banda $\nu(S=O)$

En este trabajo se preparan diferentes derivados de la 4,4'-diaminodifenilsulfona, compuestos bases de Schiff descritos en el Capítulo 5 e iminofosforanos en el Capítulo 6.

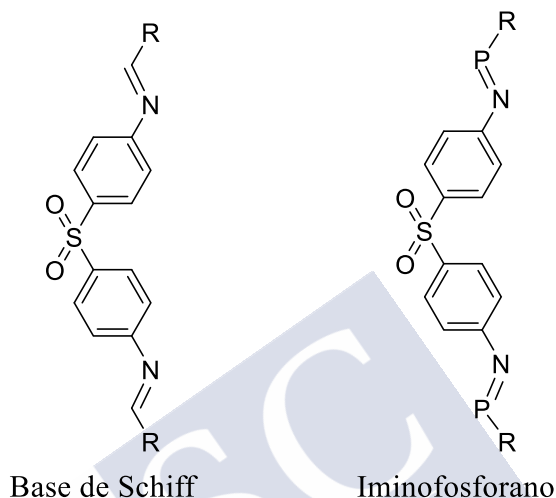


Imagen 24. Esquema general de los derivados de la 4,4'-diaminodifenilsulfona

Los compuestos con dobles enlaces azufre-oxígeno pueden caracterizarse por las bandas del tipo $\nu(S=O)$. En las sulfonas, el grupo SO₂ presenta dos vibraciones activas en el IR, una correspondiente a la tensión asimétrica (ν_{as}) y otra a la tensión simétrica (ν_s); estas bandas aparecen *ca.* 1280 cm⁻¹ y 1150 cm⁻¹ respectivamente.¹⁰²

3.2.2.7 Estudio de la banda $\nu(P-F)$, $\delta(F-P-F)$

Para el ión hexafluorofosfato de los seis modos normales de vibración solo son activos en infrarrojo la vibración de tensión $\nu_{as}(P-F)$ y la de deformación $\delta_{as}(F-P-F)$. En el ión libre los números de onda a los que se observan las bandas correspondientes a las dos vibraciones anteriores aparecen a 840 cm⁻¹ y 560 cm⁻¹.

¹⁰² M. Herbert, Z. Bernd, H. F. Antonio, *Métodos espectroscópicos en química orgánica*, Madrid, 2005.

3.2.2.8 Estudio de la banda $\nu(\text{Pd}-\text{X})$

Los halógenos pueden coordinarse a núcleos metálicos de dos modos diferentes, terminal o puente.

Cuando la coordinación se produce de modo terminal se observa una única banda y su posición varía dependiendo del halógeno en cuestión y del elemento que se encuentre en posición *trans* a éste. Por otro lado si la coordinación se produce como bidentado puente pueden aparecer diferentes bandas.

En los compuestos sintetizados en este trabajo la coordinación se produce siempre como bidentado puente por lo que se pueden encontrar dos posiciones diferenciadas; una en la cual el halógeno se encuentra en posición *trans* a un átomo de carbono, y otra, donde se encuentra *trans* a un nitrógeno. El efecto *trans* que produce el núcleo de carbono es mayor al del nitrógeno y por tanto el valor de la banda, en números de onda, será menor.

Tabla 2. Valor de las bandas $\nu(\text{Pd}-\text{X})$ en cm^{-1}

Coordinación	$\nu(\text{Pd}-\text{Cl})_{\text{N}}$	$\nu(\text{Pd}-\text{Cl})_{\text{C}}$	$\nu(\text{Pd}-\text{Br})_{\text{N}}$	$\nu(\text{Pd}-\text{Br})_{\text{C}}$
Terminal	≈ 300	≈ 290	≈ 210	≈ 185
Puente	330-300	290-270	195-175	160-140

En cuanto al número de bandas que se puedan observar dependerá de la simetría intrínseca que posean los productos

3.2.2.9 Estudio de la banda $\nu(\text{N}_3)$

En el Capítulo 6 se realiza la síntesis de compuestos con grupos iminofosforano mediante la reacción de Staudinger, para lo cual es necesario sintetizar previamente diferentes azidas. Los compuestos que contienen el grupo N_3 presentan dos bandas de vibración activas en el IR, una correspondiente a la tensión asimétrica (ν_{as}) y otra a la tensión simétrica (ν_{s}); estas bandas aparecen *ca.* 2100 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} respectivamente.¹⁰³

¹⁰³ E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 916.

3.2.2.10 Estudio de la banda $\nu(\text{P}=\text{N})$

La banda $\nu(\text{P}=\text{N})$ característica de los ligandos iminofosforano se observa ca. 1300 cm^{-1} .¹⁰⁴

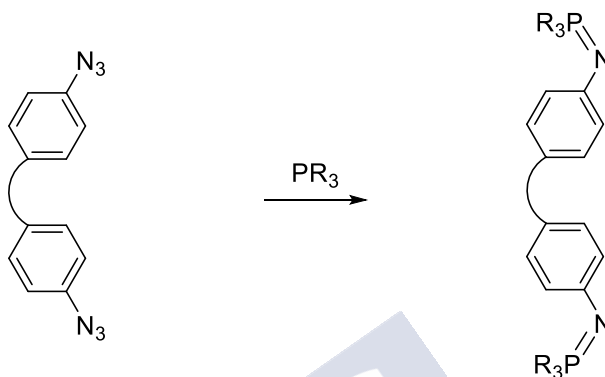


Imagen 25. Esquema general de síntesis de iminofosforanos

3.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), es una técnica no destructiva que permite la investigación de la estructura química, dinámica e interacciones moleculares, en diversos tipos de muestras. Mediante RMN se pueden estudiar moléculas en estado sólido, y en disolución. En este trabajo se ha estudiado mediante esta técnica el comportamiento de los compuestos sintetizados únicamente en disolución.

La técnica tiene su origen en una propiedad de origen cuántico, se trata del fenómeno del espín. Cuando una partícula sub-atómica con espín se introduce en un campo magnético externo, su estado energético se desdobra en una serie de niveles cuantizados.

Partiendo de un sistema de espines en equilibrio, la técnica de RMN induce y posteriormente detecta transiciones entre los niveles energéticos del espín nuclear de un determinado tipo de isótopo (núcleo atómico) de la muestra (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt).

¹⁰⁴ T. Saplinova, C. Lehnert, U. Boehme, J. Wagler, E. Kroke, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 1893.

Los espectros fueron registrados en un espectrómetro Bruker DPX 250 (250 MHz), o en un espectrómetro Varian Inova 400 (400MHz) según las características de la muestra.

3.2.3.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

La espectroscopía de resonancia magnética de protón permite obtener gran información estructural sobre los compuestos y sus posibles conformaciones espaciales.

En este trabajo se realizan espectros de RMN de ^1H en diferentes disolventes deuterados atendiendo a la solubilidad de los compuestos. Los disolventes empleados para la realización de los espectros y su valor de referencia se recogen en la Tabla 3.¹⁰⁵

Tabla 3. Disolventes deuterados empleados

Disolvente	δ (ppm)
CDCl_3	7,26
dmsO-d₆	2,05
acetona-d₆	2,50
CD_2Cl_2	5,32

Además de estas señales, deben considerarse las señales debidas a impurezas del disolvente, e incluso agua contenida en el mismo.¹⁰⁵

¹⁰⁵ G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176.

En este trabajo se hace necesario resaltar dos efectos electrónicos que serán necesarios para poder comprender la asignación de las diferentes señales que se observan en los espectros de los diferentes productos. Por un lado, en los ligandos libres, las señales de los protones azometínicos aparecen en el intervalo 8,0–7,0 ppm (en acetona- d_6) debido a la zona de desapantallamiento por la anisotropía del doble enlace imínico, tal como se aprecia en la Imagen 26.

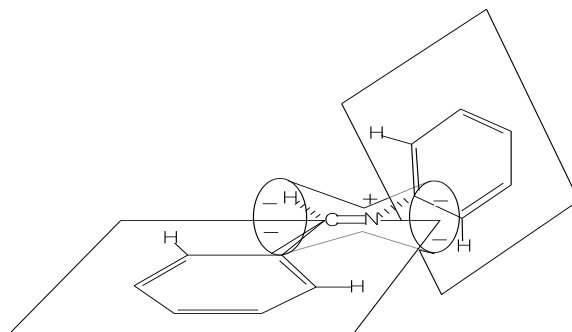


Imagen 26. Representación del efecto anisotrópico producido por un enlace imínico

Lo mismo sucede con los protones de las posiciones 2 y 6 del anillo fenílico, los cuales se ven afectados también por el desapantallamiento del grupo imino, provocando que sus señales se sitúen a campo más bajo que las del resto de los protones de dicho anillo.

Por otro lado, cuando se produce la coordinación de una fosfina con grupos aromáticos se produce, sobre los protones de las posiciones cercanas, un efecto de apantallamiento. Este efecto hace que las señales correspondientes a dichos protones se desplacen hacia campo alto.

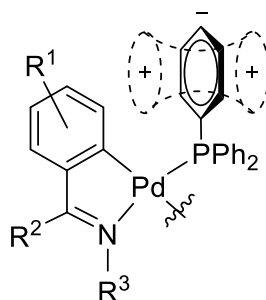


Imagen 27. Representación del efecto apantallante de un grupo fenílico

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

El análisis de los espectros de RMN de ^{31}P aporta información acerca de la coordinación de dichos núcleos. La fosfina 2-piridildifenilfosfina únicamente se coordina de forma monodentada mientras que las difosfinas pueden coordinarse principalmente de tres modos como se muestra en la Imagen 28.

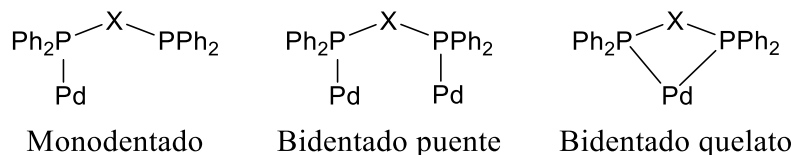


Imagen 28. Diferentes modos de coordinación de una difosfina

La coordinación de la fosfina al metal produce un desplazamiento hacia campo bajo de la señal del núcleo de ^{31}P unido al mismo. Esto no ha de confundirse con los óxidos de algunas fosfinas, las cuales también podrán presentar señales en dicha zona del espectro.

En relación con los núcleos de ^{31}P , se puede asignar su disposición geométrica en torno al centro metálico en función de las constantes de acoplamiento de dichos núcleos y de los átomos en posición *trans* a los mismos. En un sistema de tres spins con tres núcleos de fósforo diferenciados como el mostrado en la Imagen 29 se observa una constante de acoplamiento entre P_A y P_C del orden de 400 Hz mientras que para los núcleos que se encuentran en *cis* el valor de la constante será de *ca.* 60 Hz.

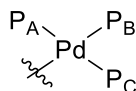


Imagen 29. Ejemplo de un sistema con tres núcleos de fósforo diferentes

Además, según el número de señales observadas en los espectros también se podrá deducir si la molécula contiene planos o ejes de simetría dando lugar a posiciones equivalentes para varios núcleos.

3.2.4 Difracción de rayos X (RX)

Desde que en 1896 Röntgen descubrió los rayos X y de la observación del fenómeno de difracción de cristales de sulfato de cobre en 1912, por Laue, Friedrich y Knipping, aplicar la cristalografía de rayos X al estudio de la estructura cristalina y molecular de sólidos estructurados hizo que esta disciplina despertase un gran interés en la comunidad científica.

En la preparación de monocristales para estudios estructurales, conviene tener en cuenta una serie de condicionantes para la obtención del cristal "ideal". En primer lugar, y para evitar la aparición de maclas y aumentar la calidad del cristal, conviene trabajar en condiciones de difusión lenta. Además, hay que buscar que la nucleación sea reducida, de esta manera se conseguirán cristales de tamaño adecuado. Para ello es importante controlar las siguientes variables: concentración, temperatura o tipos de disolventes entre otros. Las muestras deben ser cristales únicos con un tamaño de entre 0,10mm y 0,50mm o superiores.

Los datos que se mostrarán en este trabajo fueron registrados en un difractómetro Bruker Kappa-APEX II a 100K y posteriormente procesados con el programa Shelxtl.

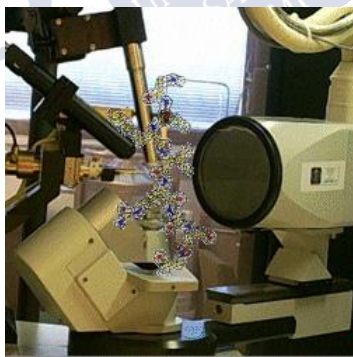


Imagen 30. Parte central de un difractómetro Bruker Kappa-APEX II

En este trabajo se presentan 13 estructuras cristalinas que abarcan desde moléculas más simples hasta compuestos heteromultinucleares. Gracias a la información recogida mediante el empleo de esta técnica se puede comprender con mayor claridad alguno de los efectos y observados mediante otras técnicas; como las diferentes interacciones de tipo π - π que se producen en algunas de las estructuras estudiadas.

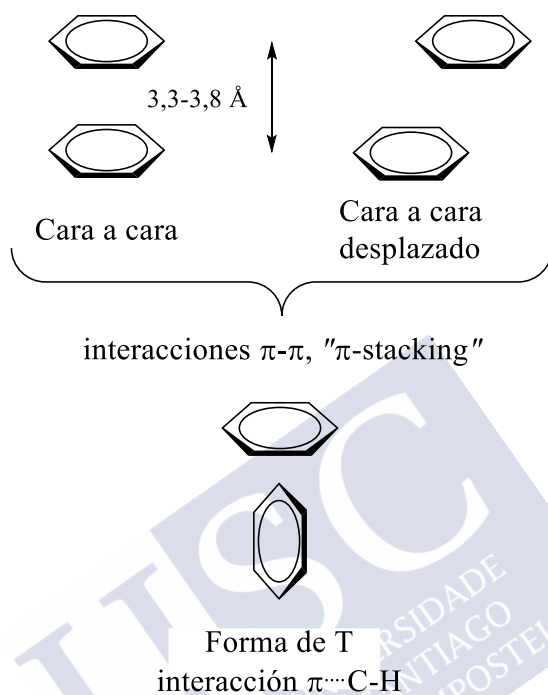


Imagen 31. Principales modos de interacciones aromáticas

Se han considerado las interacciones de tipo π - π hasta 3,8 Å basándose en los estudios de C. Janiak;¹⁰⁶ y como interacciones débiles a partir de distancias mayores a este valor.

¹⁰⁶ C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.

Capítulo 4

Tiosemicarbazonas

4.1 Introducción

4.1.1 Propiedades

Las tiosemicarbazonas son un tipo de ligandos obtenidos por condensación de un grupo carbonilo de un aldehído o cetona y el grupo amino de una tiosemicarbazida como se muestra en la Imagen 32.

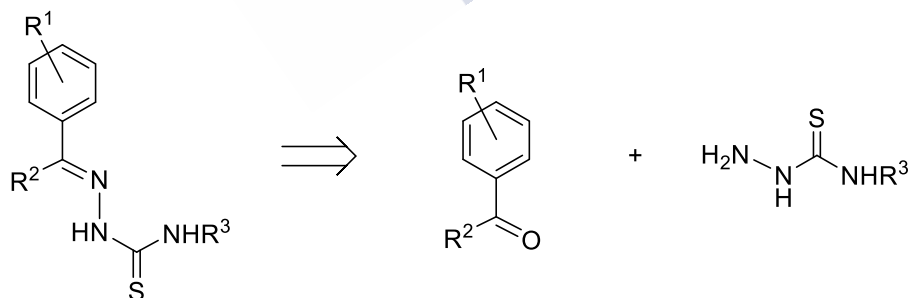


Imagen 32. Esquema general de retrosíntesis de tiosemicarbazonas

Este tipo de compuestos presentan propiedades bien conocidas como agentes antibacterianos o antifúngicos, así por ejemplo, en los años cincuenta del siglo pasado ya se realizaron estudios con estos compuestos

para el tratamiento de la tuberculosis.¹⁰⁷ Hoy en día los estudios están más centrados en la síntesis de nuevos derivados para su uso como agentes en tratamientos contra el cáncer.¹⁰⁸

Las tiosemicarbazonas presentan isomería *E/Z* (Imagen 33)

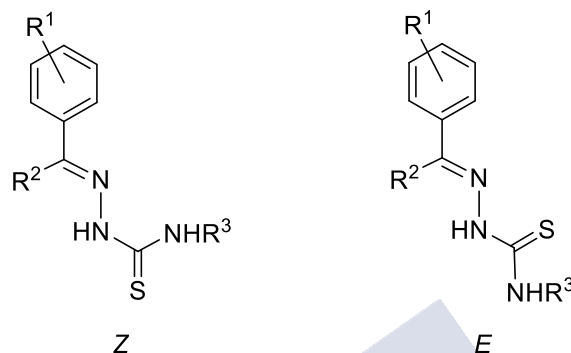


Imagen 33. Isomería *E/Z* de las tiosemicarbazonas

Además, también presentan un equilibrio tiol-tiona (Imagen 34) el cual en disolución parece estar desplazado hacia la forma tiona pues en los espectros de resonancia magnética nuclear no se observa la señal correspondiente al protón tiólico en los disolventes comúnmente utilizados.

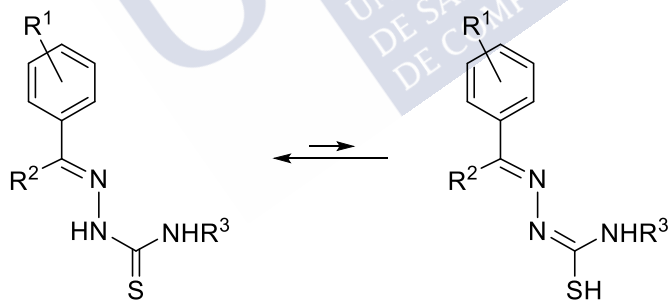


Imagen 34. Equilibrio tiol-tiona de una tiosemicarbazida

¹⁰⁷ E. M. Bavin, R. J. W. Rees, J. M. Robson, M. Seiler, D. E. Seymour, D. Suddaby, *J. Pharm. Pharmacol.*, **1950**, 2, 764.

¹⁰⁸ A. E. Stacy, D. Palanimuthu, P. V. Bernhardt, D. S. Kalinowski, P. J. Jansson, D. R. Richardson, *J. Med. Chem.*, **2016**, 59, 8601.

4.1.2 Efecto de los sustituyentes

En este trabajo se han sintetizado derivados con sustituyente bromo en posición *para* al grupo carbonilo y derivados con grupos metoxilo en diferentes posiciones del anillo aromático (Imagen 35).

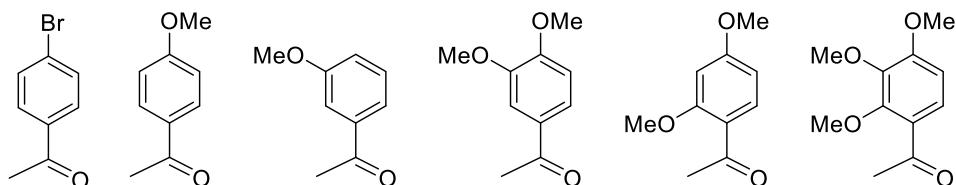


Imagen 35. Cetonas empleadas para la síntesis de los diferentes ligandos

Los halógenos, en general, están considerados como grupos atractores de carga mediante efecto inductivo y por tanto desactivan las posiciones en *orto* y en *para* en la reacción de sustitución electrófila aromática. Por otro lado, los sustituyentes metoxilo producen efecto resonante o mesomérico sobre el anillo, lo que produce que las sustituciones en *orto* y en *para* sean más favorables.

Además, por su parte, el grupo imínico también puede producir un efecto resonante. Todos estos factores pueden influir en el proceso de ciclometalación; existen estudios en los que se explica cómo el grupo metilo influye en la activación del enlace C-H.¹⁰⁹

4.1.3 Denticidad de los ligandos tiosemicarbazona

Los ligandos tiosemicarbazona poseen varios átomos potencialmente dadores y por tanto pueden presentar diferentes modos de coordinación frente a un átomo metálico.

Ligandos monodentados

Sólo uno de los átomos potencialmente dadores se encuentra coordinado al centro metálico (Imagen 36).¹⁰⁹

¹⁰⁹ T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, M. Zeller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 931.

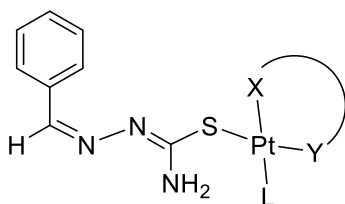


Imagen 36. Ejemplo de un ligando tiosemicarbazona actuando como monodentado

Ligandos bidentados

Dos de los átomos dadores se encuentran coordinados a un mismo centro metálico (Imagen 37).¹¹⁰

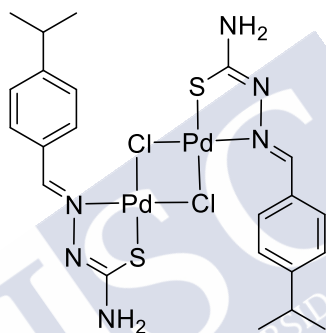


Imagen 37. Complejo con dos ligandos tiosemicarbazona actuando como ligando bidentado NS

Ligandos tridentados

Tres átomos del ligando se encuentran coordinados a un mismo centro metálico (Imagen 38).^{111,112}

¹¹⁰ A. G. Quiroga, J. M. Perez, I. López-Solera, E. I. Montero, J. R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 69, 275.

¹¹¹ J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, G. Alberdi, M. Marino, R. Álvarez, A. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2937.

¹¹² J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721.

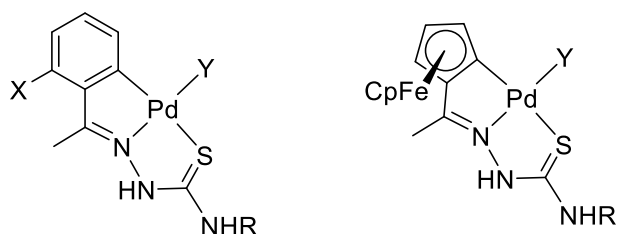


Imagen 38. Coordinación de tiosemicarbazonas como ligandos tridentados

Ligandos multidentados

Los sustituyentes R de la molécula pueden a su vez contener nuevos átomos potencialmente dadores que se pueden coordinar al centro metálico (Imagen 39).¹¹³

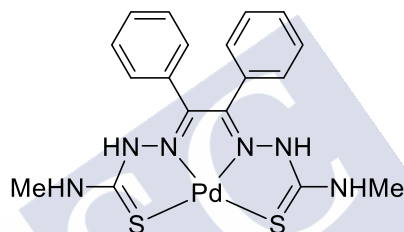


Imagen 39. Bistiosemicarbazona

4.1.4 Tamaño del anillo formado

La coordinación del átomo de nitrógeno del grupo imínico propicia que la ciclometalación se produzca en la posición *orto* del anillo aromático formándose un anillo de cinco miembros (Imagen 40).¹¹⁴

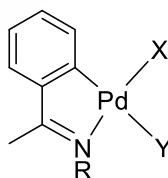


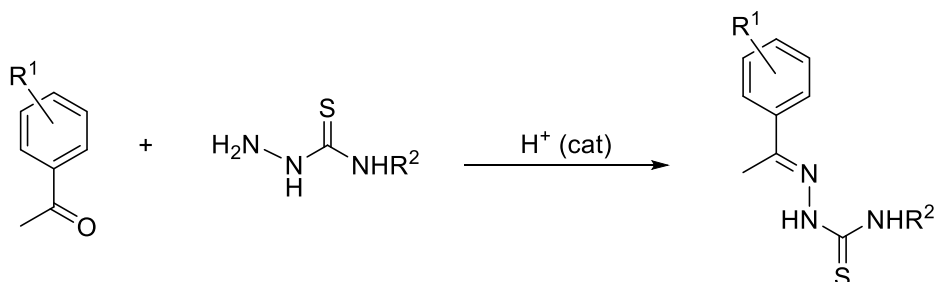
Imagen 40. Esquema general de un compuesto ciclometalado

¹¹³ E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1735.

¹¹⁴ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Grana, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

4.2 Estudio de los ligandos

4.2.1 Síntesis de los ligandos tiosemicarbazona 1a-24a



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introduce la cantidad adecuada de tiosemicarbazida (5,50 mmol), a continuación, se agregan 40 cm³ de agua destilada. Con el objeto de solubilizar dicho reactivo se adiciona una pequeña cantidad de ácido clorhídrico comercial (0,50 cm³), el cual, también favorecerá que se produzca la reacción de condensación.

Una vez se ha solubilizado completamente la tiosemicarbazida se añade la cantidad adecuada de la correspondiente cetona (1 Eq, 5,50 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 8 horas.

Pasado el tiempo de reacción aparece, en todos los casos, la tiosemicarbazona como un sólido blanquecino que se separa por filtración, se lava con abundante agua y se seca a vacío.

Tabla 4. Cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de los ligandos tiosemicarbazona

Ligando	Cetona (mg)	Tiosemicarbazida (mg)	R ¹	R ²
1a	1095	500	4-Br	H
2a	1095	578	4-Br	Me
3a	1095	655	4-Br	Et
4a	1095	920	4-Br	Ph
5a	826	500	4-OMe	H
6a	826	578	4-OMe	Me
7a	826	655	4-OMe	Et

Ligando	Cetona (mg)	Tiosemicarbazida (mg)	R¹	R²
8a	826	920	<i>4-OMe</i>	<i>Ph</i>
9a	826	500	<i>3-OMe</i>	<i>H</i>
10a	826	578	<i>3-OMe</i>	<i>Me</i>
11a	826	655	<i>3-OMe</i>	<i>Et</i>
12a	826	920	<i>3-OMe</i>	<i>Ph</i>
13a	991	500	<i>3,4-OMe</i>	<i>H</i>
14a	991	578	<i>3,4-OMe</i>	<i>Me</i>
15a	991	655	<i>3,4-OMe</i>	<i>Et</i>
16a	991	920	<i>3,4-OMe</i>	<i>Ph</i>
17a	991	500	<i>2,4-OMe</i>	<i>H</i>
18a	991	578	<i>2,4-OMe</i>	<i>Me</i>
19a	991	655	<i>2,4-OMe</i>	<i>Et</i>
20a	991	920	<i>2,4-OMe</i>	<i>Ph</i>
21a	1156	500	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>H</i>
22a	1156	578	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Me</i>
23a	1156	655	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Et</i>
24a	1156	920	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Ph</i>

4.2.2 Caracterización de los ligandos tiosemicarbazona

Para el estudio estructural de los ligandos se han empleado las siguientes técnicas de caracterización: análisis elemental, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$) y, en los casos en los que fue posible la obtención de muestra monocristalina, difracción de rayos-x.

Para mayor claridad, la discusión sobre los ligandos tiosemicarbazona se realizará en grupos atendiendo a los sustituyentes presentes en el anillo aromático unido al grupo imínico.

Tabla 5. Relación de grupos formados con respecto al sustituyente R^1

Grupos	Ligandos	Sustituyente R^1
Grupo 1A	1a, 2a, 3a, 4a	4-Br
Grupo 2A	5a, 6a, 7a, 8a	4-OMe
Grupo 3A	9a, 10a, 11a, 12a	3-OMe
Grupo 4A	13a, 14a, 15a, 16a	3,4-OMe
Grupo 5A	17a, 18a, 19a, 20a	2,4-OMe
Grupo 6A	21a, 22a, 23a, 24a	2,3,4-OMe

4.2.2.1 Grupo 1A: ligandos 1a-4a

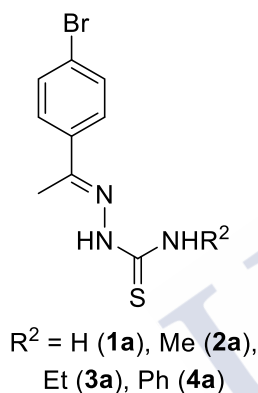
Análisis elemental

La técnica de análisis elemental es ampliamente empleada con el fin de conocer la pureza de los compuestos obtenidos. En el análisis realizado en este caso se determinaron los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en muestras de cada compuesto; en todos los casos los resultados analíticos concuerdan con la formación de los compuestos esperados.

Tabla 6. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Ligando	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
1a	39,7/39,8	3,7/3,6	15,4/15,4	11,8/11,8
2a	42,0/42,1	4,2/4,2	14,7/14,7	11,2/11,2
3a	44,0/44,0	4,7/4,7	14,0/14,1	10,7/10,6
4a	51,7/51,8	4,1/4,0	12,1/12,0	9,2/9,3

Espectroscopía infrarroja



Para el seguimiento de la formación de los ligandos mediante el empleo de la técnica de espectroscopía infrarroja. El dato más significativo es la presencia de la banda correspondiente al modo de tensión de enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$.

En la Tabla 7 se recogen los valores de los números de onda a los que aparecen las bandas de tensión para los ligandos **1a**, **2a**, **3a** y **4a**.

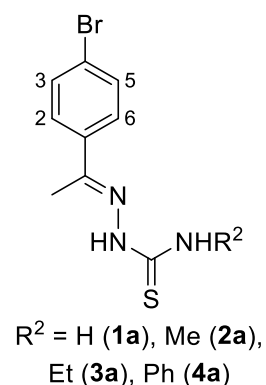
Tabla 7. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
1a	820	1590	3240/3329/3415
2a	825	1604	3219/3387
3a	822	1584	3241/3335
4a	834	1587	3236/3303

En todos los casos se observa la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ correspondiente al doble enlace carbono-azufre, así como las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N}-\text{H})$. La presencia de estas bandas junto a la debida al grupo $\text{C}=\text{N}$ está de acuerdo con la estructura propuesta.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Para el análisis de los espectros de RMN de protón se utilizó como disolvente dmsO-d_6 y CDCl_3 . La señal que aparece a campo más bajo (ca. 10,3 ppm, dmsO-d_6 ; 8,4 ppm, CDCl_3), se corresponde con el protón hidrazínico (NNH).



Los compuestos del **grupo 1A** presentan una señal conformada por dos dobletes aparentes asignable a los protones del sistema aromático que se corresponde con un sistema de segundo orden del tipo $\text{AA}'\text{BB}'$ ($\text{AA}' = \text{H}2\text{H}6$; $\text{BB}' = \text{H}3\text{H}5$). La señal que aparece a campo alto corresponde a los protones en *orto* al átomo de bromo. En estos casos, los protones en posición *orto* y en posición *meta* son químicamente equivalentes entre sí, pero no son magnéticamente equivalentes; este caso es habitual en sistemas aromáticos *p*-disustituídos.

El número y posición del resto de las señales concuerdan con las estructuras propuestas.

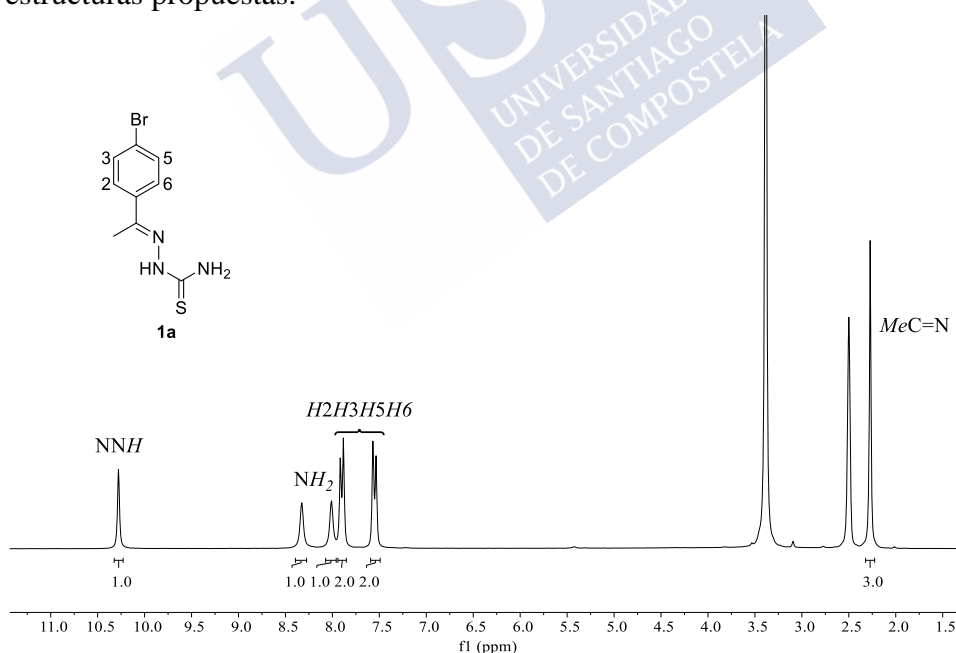


Imagen 41. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, dmsO-d_6) del ligando **1a**

Para el ligando **1a** se observa la señal del metilo imínico ($MeC=N$) como un singlete a 2,27 ppm y dos señales más, en torno a 8,0 ppm, que se corresponden con los protones del grupo tioamídico (Imagen 41).

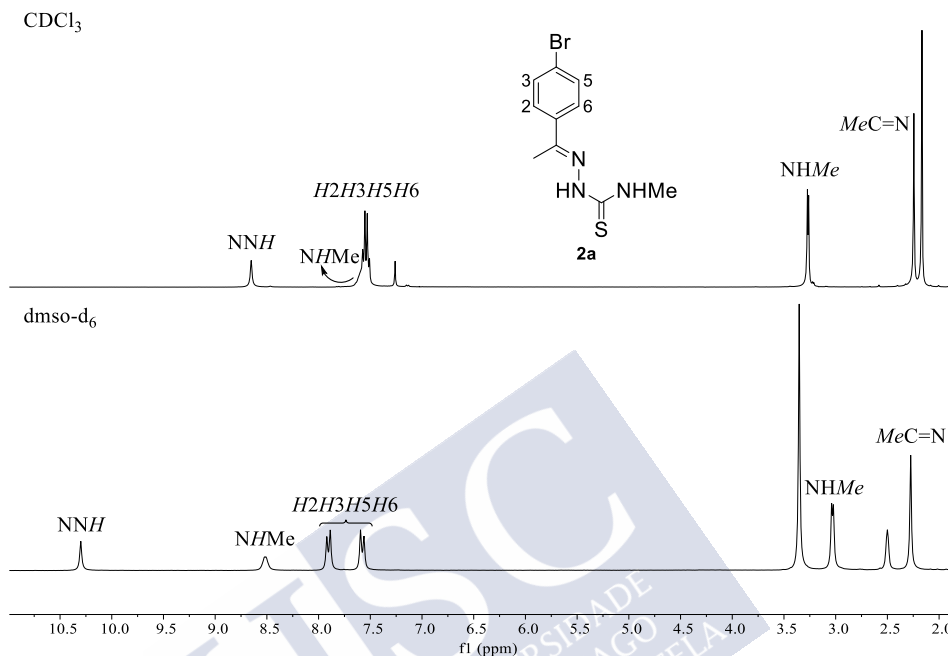


Imagen 42. Espectro comparativo de RMN de ¹H del ligando **2a** en CDCl₃ y en dmsd-d₆

En los espectros de RMN de ¹H del ligando **2a** y **3a** (Imagen 42 e Imagen 43) además de las señales que comparten todos los ligandos del **grupo 1A** (NNH, el sistema AA'BB' y el metilo imínico) se observa la señal del protón y la señal del metilo del grupo tioamídico (NHMe) para el ligando **2a** y las señales del protón y del etilo del grupo tioamídico (NH₂Et).

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

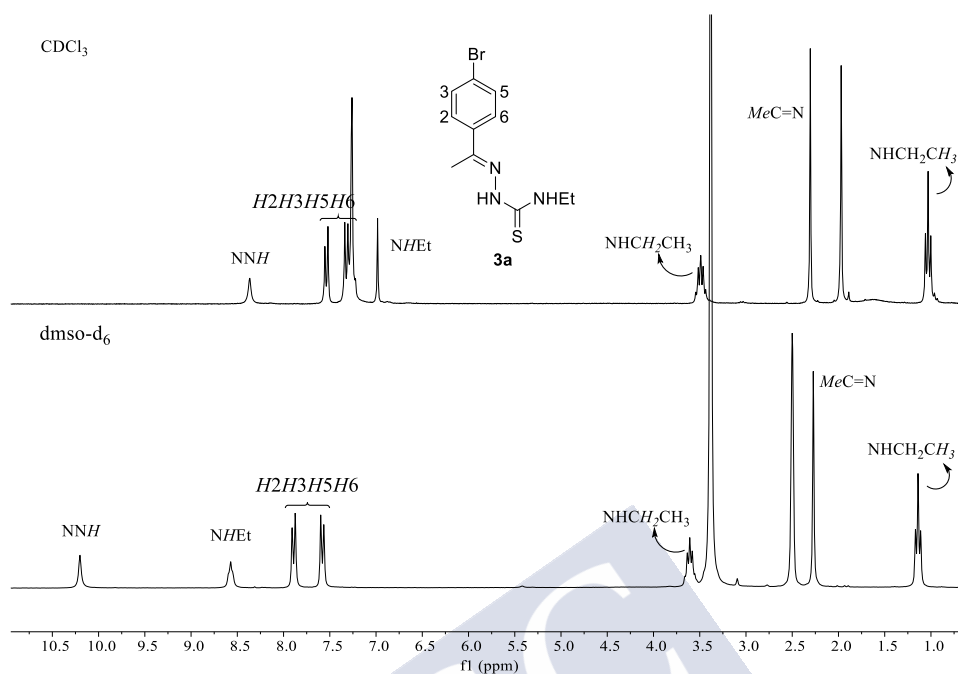


Imagen 43. Espectro comparativo de RMN de ^1H del ligando **3a** en CDCl_3 y en dms0-d_6

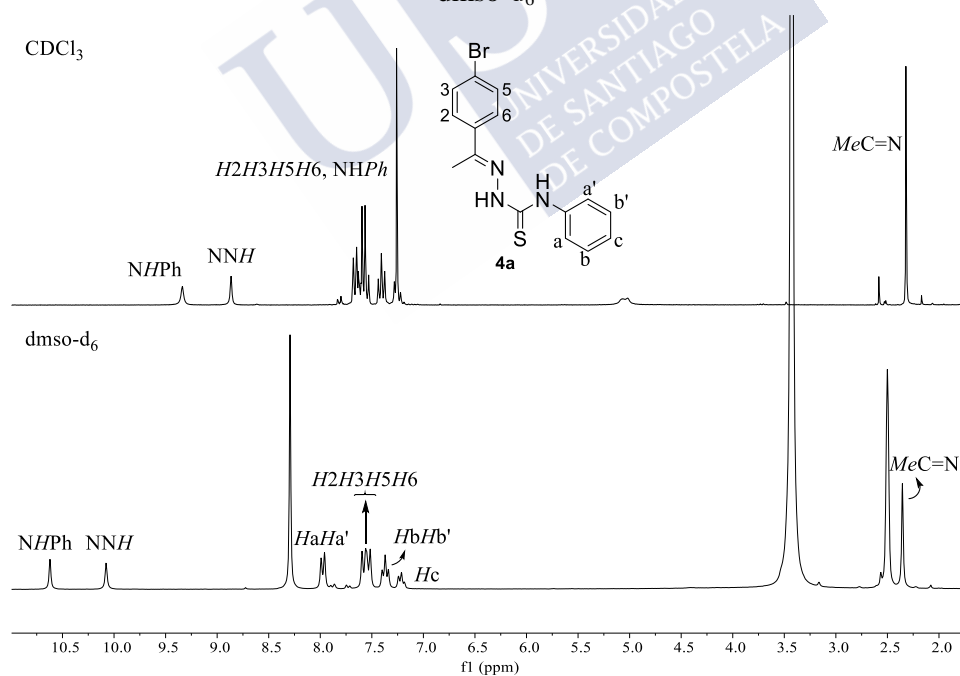


Imagen 44. Espectro comparativo de RMN de ^1H del ligando **4a** en CDCl_3 y en dms0-d_6

En los espectros de RMN de ^1H del ligando **4a** (Imagen 44) cabe destacar el desplazamiento de la señal correspondiente al protón tioamídico (NHP h) que es el que aparece a campo más bajo debido al desapantallamiento por el fenilo de dicho grupo. Además, se observan (con mayor claridad en el espectro realizado en $\text{dms}\text{-d}_6$) las señales de los protones de este último.

Las señales de los espectros de RMN de protón para los ligandos tiosemicarbazona del **grupo 1A** aparecen recogidas en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos de RMN de ^1H para los ligandos del **grupo 1A**

Datos de RMN de ^1H	
1a	^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,28 (s, 1H, NNH); 8,33 (s, 1H, NH); 8,01 (s, 1H, NH); 7,90 (da, $N=8,4$ Hz, 2H, H2H56); 7,55 (da, $N=8,4$ Hz, 2H, H3H5); 2,27 (s, 3H, MeC=N).
2a	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,65 (s, 1H, NNH); 7,54 (m, 5H, NHMe, H2H3H5H6); 3,27 (d, $^3J=4,7$ Hz, 3H, NHMe); 2,24 (s, 3H, MeC=N). ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,30 (s, 1H, NNH); 8,52 (d, $J=3,7$ Hz, 1H, NHMe); 7,90 (da, $N=8,4$ Hz, 2H, H2H6); 7,58 (da, $N=8,4$ Hz, 2H, H3H5); 3,03 (d, $^3J=3,7$ Hz, 3H, NHMe); 2,27 (s, 3H, MeC=N).
3a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,36 (s, 1H, NNH); 7,53 (da, $N=8,4$ Hz, 2H, H2H6); 7,32 (da, $N=8,4$ Hz, 2H, H3H5); 6,98 (s, 1H, NH Et); 3,49 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 2,30 (s, 3H, MeC=N); 1,03 (t, $^3J=7,2$ Hz, 3H, NHCH_2CH_3). ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,20 (s, 1H, NNH); 8,57 (s, 1H, NH Et); 7,89 (da, $N=8,3$ Hz, 2H, H2H6); 7,58 (da, $N=8,3$ Hz, 2H, H3H5); 3,61 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 2,27 (s, 3H, MeC=N); 1,14 (t, $^3J=7,0$ Hz, 3H, NHCH_2CH_3).
4a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,34 (s, 1H, NHP h); 8,87 (s, 1H, NNH); 7,45 (m, 9H, NHP h , H2H3H5H6); 2,32 (s, 3H, MeC=N). ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,62 (s, 1H, NHP h); 10,08 (s, 1H, NNH); 7,98 (d, $^3J=8,2$ Hz, 2H, HaHa'); 7,56 (m, 4H, H2H3H5H6); 7,37 (m, 2H, HbHb'); 7,21 (t, $^3J=7,1$ Hz, 1H, Hc); 2,35 (s, 3H, MeC=N).

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal para los ligandos **1a**, **2a** y **3a** por evaporación lenta de una disolución del correspondiente compuesto en dmsu.

Tabla 9. Principales características cristalinas de los ligandos **1a**, **2a** y **3a**

Ligando	Sistema cristalino	Grupo espacial	Unidad asimétrica
1a	Monoclínico	P2(1)/c	1 molécula
2a	Ortorrómico	Pca2(1)	1 molécula
3a	Monoclínico	P2(1)/n	1 molécula

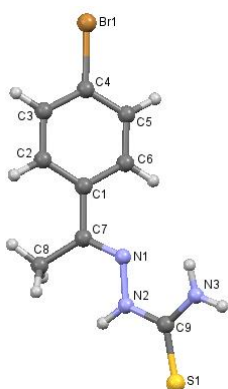


Imagen 45.
Estructura cristalina de **1a**

En todas las estructuras se puede observar un alto nivel de planaridad debido a la hibridación sp^2 de la mayoría de sus átomos.

Las distancias de los enlaces imínicos concuerdan con la esperada para un doble enlace $C=N$. Las distancias $C=S$ concuerdan con la conformación tipo tiona (Tabla 10). Además, los ángulos de enlace en torno a estos grupos, *ca.* 120° están de acuerdo con una hibridación tipo sp^2 .

Tabla 10. Distancias de enlace en angstroms (Å) para los grupos $C-N$ y $C-S$

Ligando	1a	2a	3a	Enlace sencillo ¹¹⁵	Enlace doble
$C-N$	1,2887	1,2903	1,2910	$\approx 1,47$	$\approx 1,28$
$C-S$	1,6933	1,6850	1,6823	$\approx 1,80$	$\approx 1,68$

¹¹⁵ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1987**, S1.

De este modo se observa que la conformación que se presenta entre ambos grupos es de tipo *E*. Esto puede ser debido a las interacciones intramoleculares de enlaces de hidrógeno que se producen entre el nitrógeno del grupo imínico y el hidrógeno del grupo tioamídico como indica la corta distancia (*ca.* 2,2 Å) entre ambos átomos.

En todos ellos se observan interacciones intermoleculares de tipo enlace de hidrógeno entre el protón hidrazínico (NNH) y el azufre (S2). También se observa una interacción intramolecular entre el protón del grupo tioamídico (NHR²) y el nitrógeno del grupo imínico (N1).

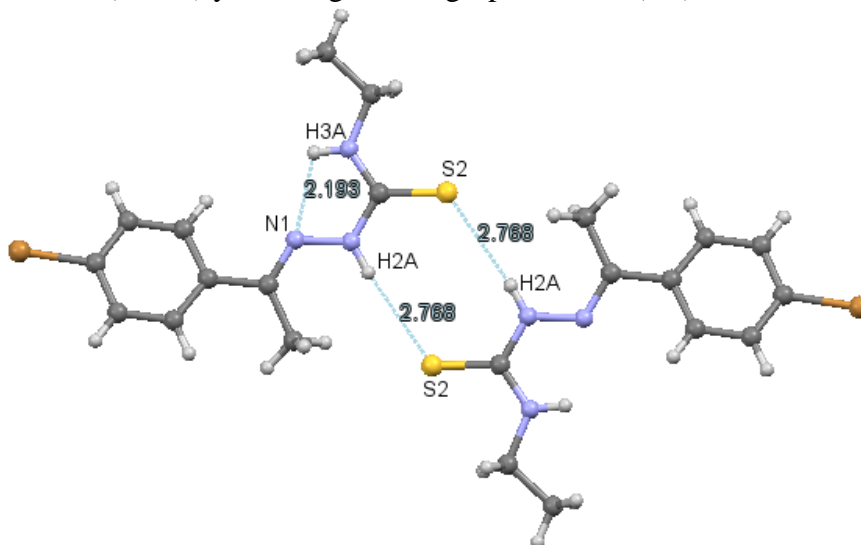


Imagen 46. Interacciones presentes en el ligando **3a**

Además, para el ligando **1a** existe otra interacción entre el átomo de bromo (Br1) y el protón tioamídico (H3A).

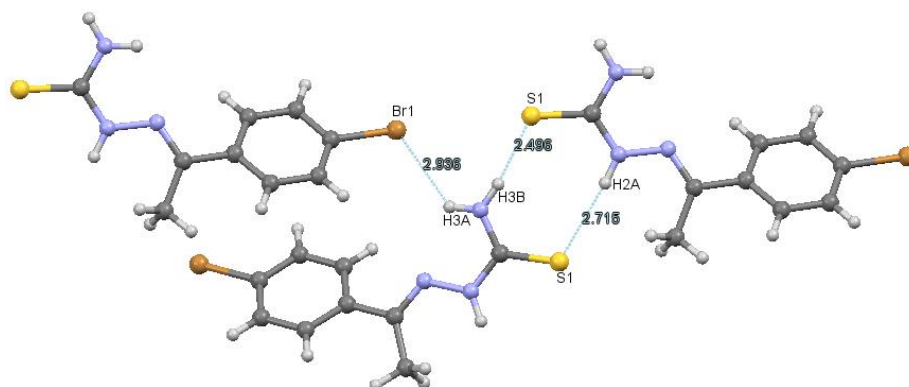


Imagen 47. Interacciones intermoleculares presentes en el ligando **1a**

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

Tabla 11. Datos cristalográficos de los ligandos **1a**, **2a** y **3a**

Ligando	1a	2a	3a
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₀ BrN ₃ S	C ₁₀ H ₁₂ BrN ₃ S	C ₁₁ H ₁₄ BrN ₃ S
Masa molecular	272,17	286,19	300,22
Temperatura	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Pca2 ₁	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	<i>a</i> = 9,0687(6) Å	<i>a</i> = 10,685(2) Å	<i>a</i> = 5,7131(11) Å
	<i>b</i> = 14,2586(9) Å	<i>b</i> = 13,636(3) Å	<i>b</i> = 21,718(4) Å
	<i>c</i> = 8,3460(6) Å	<i>c</i> = 7,9306(16) Å	<i>c</i> = 10,484(2) Å
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 97,642(5)^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 105,62(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1069,61(12) Å ³	1155,5(4) Å ³	1252,7(5) Å ³
Z	4	4	4
Densidad (calculada)	1,690 Mg/m ³	1,645 Mg/m ³	1,592 Mg/m ³
Coef. de absorción	4,002 mm ⁻¹	3,709 mm ⁻¹	3,425 mm ⁻¹
F(000)	544	576	608
Tamaño (mm)	0,40 x 0,38 x 0,12	0,41 x 0,31 x 0,03	0,55 x 0,18 x 0,06
Intervalo de θ	2,266-30,506°	1,493-28,281°	1,875-28,278°
Intervalo de <i>h, k, l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7
	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28
	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflexiones medidas	47059	17745	17797
Reflexiones independientes	3255	2872	3107
Datos/restricciones/parámetros	[<i>R</i> (int)=0,035]	[<i>R</i> (int)=0,056]	[<i>R</i> (int)=0,0425]
Bondad del ajuste según F ²	3255 / 0 / 128	2872 / 1 / 138	3107 / 0 / 147
Índices R finales [I>2sigma(I)]	1,019	1,147	1,109
Índices R (para todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0210	<i>R</i> ₁ = 0,0626,	<i>R</i> ₁ = 0,0264
Densidad electrónica residual máx y mín	<i>wR</i> ₂ = 0,0481	<i>wR</i> ₂ = 0,1728	<i>wR</i> ₂ = 0,0561
	<i>R</i> ₁ = 0,0259	<i>R</i> ₁ = 0,0851,	<i>R</i> ₁ = 0,0359
	<i>wR</i> ₂ = 0,0496	<i>wR</i> ₂ = 0,1927	<i>wR</i> ₂ = 0,0584
	0,497 y	2,039 y	0,380 y
	-0,385 e/Å ³	-0,855 e/Å ³	-0,60 e/Å ³

4.2.2.2 Grupo 2A: ligandos 5a-8a

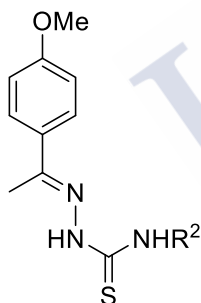
Análisis elemental

Los resultados obtenidos mediante el empleo de esta técnica se muestran en la Tabla 12 y concuerdan con los valores teóricos.

Tabla 12. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
5a	53,8/53,7	5,9/6,0	18,8/18,8	14,4/14,2
6a	55,7/55,8	6,4/6,4	17,7/17,6	13,5/13,4
7a	57,3/57,4	6,8/6,7	16,7/16,7	12,8/12,9
8a	64,2/64,0	5,7/5,6	14,0/13,8	10,7/10,6

Espectroscopía infrarroja



R² = H (**5a**), Me (**6a**),
Et (**7a**), Ph (**8a**)

Los espectros IR muestran, en todos los casos, una serie de bandas características de este tipo de compuestos, entre las que destaca la que aparece *ca.* 1600 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$. La presencia de esta banda, y la de bandas debidas a los grupos C=S y N-H, está de acuerdo con la estructura propuesta

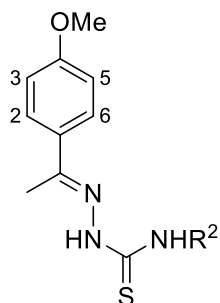
En la Tabla 13 se recogen los valores de los números de onda a los que aparecen las bandas de tensión para los ligandos **5a**, **6a**, **7a** y **8a**.

Tabla 13. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
5a	827	1608	3163/3250/3383
6a	836	1608	3191/3367
7a	833	1597	3201/3299
8a	836	1600	3223/3296

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

El resultado del análisis de los datos recogidos para los ligandos del **grupo 2A** es en gran medida muy similar al encontrado para los del **grupo 1A**. Sin embargo, en este caso en lugar de tener un bromo en la posición cuatro, los compuestos de **grupo 2A** contienen un grupo metoxilo en esa misma posición.



R² = H (**5a**), Me (**6a**),
Et (**7a**), Ph (**8a**)

El grupo metoxilo dona carga al anillo por resonancia de modo que se producirá un efecto mesomérico en las posiciones *orto* y *para* con respecto a él. Esto se traduce en que las señales observadas se desplazan hacia campo alto en el espectro con respecto a la situación en la que no existiese ningún efecto adicional al del anillo aromático.

Al igual que en el **grupo 1A**, los protones del anillo aromático conforman un sistema de segundo orden del tipo AA'BB' y la señal que se observa se corresponde con dos dobletes aparentes. Además, aparecen las señales de los protones de los grupos hidrazínico (NNH), tioamídico (NHR²) y del grupo metilo (MeC=N).

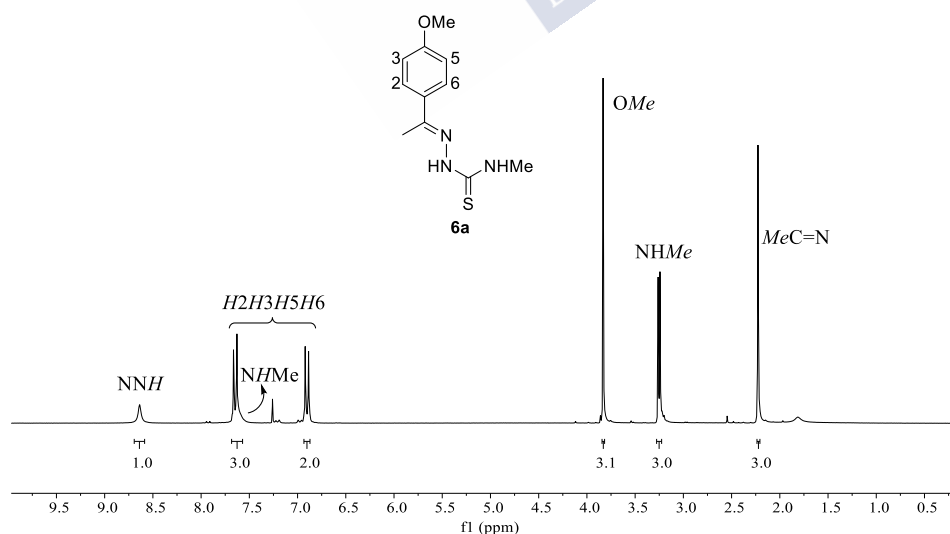


Imagen 48. Espectro de RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) del ligando **6a**

Dependiendo del ligando también se observa la señal o señales de los protones de los diferentes sustituyentes R^2 dentro de los parámetros esperados. En la Tabla 14 se recogen los datos de RMN de 1H de los ligandos del grupo 2A.

Tabla 14. Datos de RMN de 1H para los ligandos del grupo 2A

Datos de RMN de 1H

5a	1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,79 (s, 1H, NNH); 7,66 (da, $N=9,0$ Hz, 2H, $H2H6$); 7,35 (s, 1H, NH); 6,91 (da, $N=9,0$ Hz, 2H, $H3H5$); 6,53 (s, 1H, NH); 3,84 (s, 3H, OMe); 2,26 (s, 3H, MeC=N).
6a	1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,64 (s, 1H, NNH); 7,65 (m, 3H, NHMe, $H2H6$); 6,90 (da, $N=8,9$ Hz, 2H, $H3H5$); 3,83 (s, 3H, OMe); 3,25 (d, $^3J=4,9$ Hz, 3H, NHMe); 2,23 (s, 3H, MeC=N).
7a	1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,72 (s, 1H, NNH); 7,66 (da, $N=8,6$ Hz, 2H, $H2H6$); 6,94 (da, $N=8,6$ Hz, 2H, $H3H5$); 3,86 (s, 3H, OMe); 3,76 (m, 2H, $NHCH_2CH_3$); 2,32 (s, 3H, MeC=N); 1,31 (t, $^3J=7,3$ Hz, 3H, $NHCH_2CH_3$).
8a	1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9,39 (s, 1H, NPh); 8,78 (s, 1H, NNH); 7,70 (m, 4H, $H2H6HaHa'$); 7,40 (t, $^3J=7,8$ Hz, 2H, $HbHb'$); 7,27 (m, 1H, Hc); 6,94 (da, $N=8,9$ Hz, 2H, $H3H5$); 3,86 (s, 3H, OMe); 2,31 (s, 3H, MeC=N).

Cuando R^2 es un grupo fenilo las señales de los protones aparecen en la zona aromática del espectro de RMN y se diferencian de las señales aromáticas del grupo principal mediante la integración y el análisis de sus constantes de acoplamiento.

4.2.2.3 Grupo 3A: ligandos 9a-12a

Análisis elemental

Los resultados obtenidos mediante el empleo de esta técnica se muestran en la Tabla 15 y concuerdan con los valores teóricos.

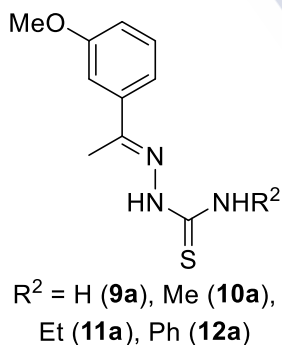
Tabla 15. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
9a	53,8/53,7	5,9/5,7	18,8/18,7	14,4/14,4
10a	55,7/55,7	6,4/6,2	17,7/17,6	13,5/13,4
11a	57,3/57,1	6,8/6,6	16,7/16,7	12,8/12,9
12a	64,2/64,1	5,7/5,6	14,0/13,8	10,7/10,6

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 13 se recogen los valores de los números de onda de las bandas de tensión para los ligandos **9a**, **10a**, **11a** y **12a**.

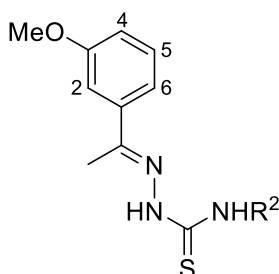
Tabla 16. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}



Ligando	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
9a	879	1607	3158/3241/3366
10a	869	1605	3237/3358
11a	870	1595	3226/3351
12a	886	1597	3220/3295

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

El sistema aromático que presentan los ligandos del **grupo 3A** contiene cuatro tipos de protones diferentes. Las señales de H4 y H5 se presentan como señales complejas debido a su cercanía con varios núcleos con los cuales se pueden acoplar.



R² = H (**9a**), Me (**10a**),
Et (**11a**), Ph (**12a**)

Es posible diferenciar el protón H4 del resto de protones aromáticos debido a que su señal aparece a campo alto en el espectro mientras que las señales de H2, H5 y H6 no se pueden asignar por aparecer solapadas entre ellas en la misma zona del espectro

También se observan el resto de las señales esperadas para las estructuras propuestas. Los datos aparecen recogidos en la Tabla 17.

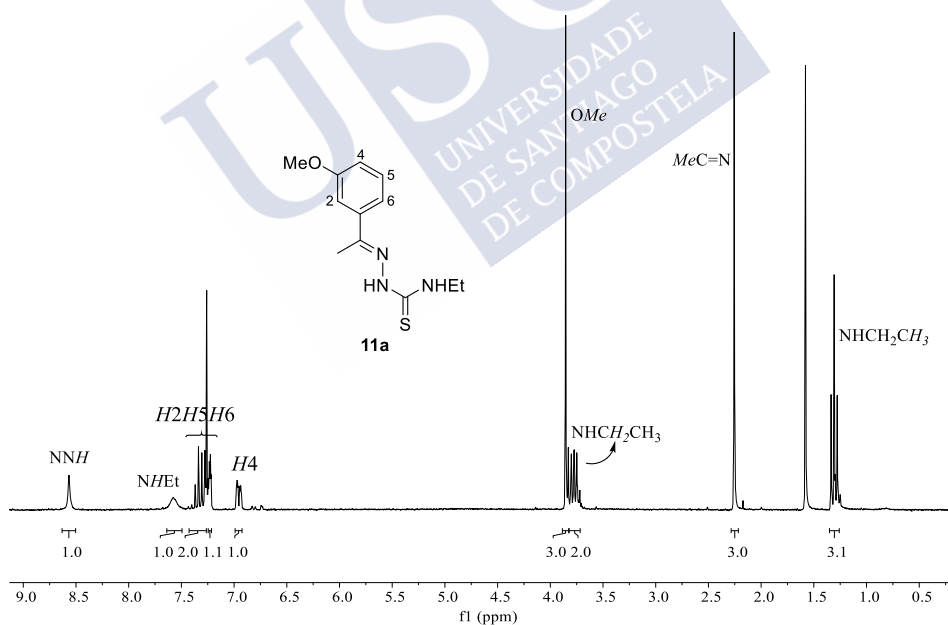


Imagen 49. Espectro de RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) del ligando **11a**

Tabla 17. Datos de RMN de ^1H para los ligandos del grupo 3A

Datos de RMN de ^1H

9a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,72 (s, 1H, NNH); 7,29 (m, 4H, NH, H2H5H6); 6,96 (ddd, $^3J=7,9$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, $^4J=1,3$ Hz, 1H, H4); 6,35 (s, 1H, NH); 3,85 (s, 3H, OMe); 2,28 (s, 3H, MeC=N).
10a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,62 (s, 1H, NNH); 7,61 (s, 1H, NHMe); 7,29 (m, 3H, H2H5H6); 6,95 (d, $^3J=8,0$ Hz, 1H, H4); 3,85 (s, 3H, OMe); 3,27 (d, $^3J=4,9$ Hz, 3H, NHMe); 2,25 (s, 3H, MeC=N).
11a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,57 (s, 1H, NNH); 7,58 (s, 1H, NHEt); 7,32 (m, 3H, H2H5H6); 6,96 (m, 1H, H4); 3,85 (s, 3H, OMe); 3,77 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 2,26 (s, 3H, MeC=N); 1,31 (t, $^3J=7,3$ Hz, 3H, NHCH_2CH_3).
12a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,39 (s, 1H, NPh); 8,79 (s, 1H, NNH); 7,68 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=1,0$ Hz, 2H, HaHa'); 7,32 (m, 6H, H2H5H6HbHb'Hc); 6,98 (ddd, $^3J=7,5$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, $^4J=1,8$ Hz, 1H, H4); 3,86 (s, 3H, OMe); 2,32 (s, 3H, MeC=N).

4.2.2.4 Grupo 4A: ligandos 13a-16a

Análisis elemental

Los resultados obtenidos mediante el empleo de esta técnica se muestran en la Tabla 18 y concuerdan con los valores teóricos.

Tabla 18. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Ligando	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
13a	52,1/51,9	6,0/6,1	16,6/16,5	12,7/12,8
14a	54,0/53,7	6,4/6,2	15,7/15,5	12,0/11,8
15a	55,5/55,4	6,8/6,8	14,9/14,8	11,4/11,3
16a	62,0/61,7	5,8/5,6	12,8/12,7	9,7/9,6

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 19 se recogen los valores de los números de onda de las bandas de tensión para los ligandos **13a**, **14a**, **15a** y **16a**.

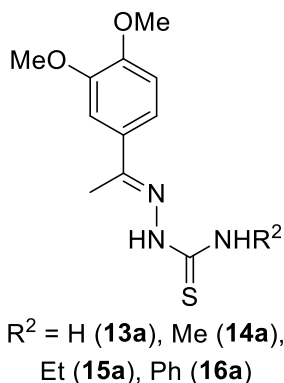
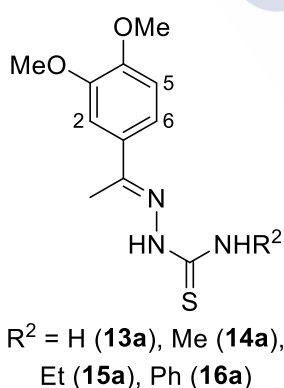


Tabla 19. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
13a	886	1615	3159/3269/3379
14a	863	1600	3244/3328
15a	862	1600	3240/3324
16a	861	1595	3254/3288

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En los ligandos del **grupo 4A** es posible diferenciar entre todas las señales de los protones del sistema aromático ya que al poseer dos posiciones sustituidas disminuye la complejidad de las señales y, además, en los ligandos de este grupo, las señales no se encuentran solapadas.



En los espectros de estos ligandos se observan, en todos los casos, dos dobletes correspondientes a los protones H2 y H5 y un doblete de dobletes para el protón H6. El resto de las señales también concuerdan con lo esperado para las estructuras propuestas.

Los datos extraídos de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los ligandos del **grupo 4A** aparecen recogidas en la Tabla 20.

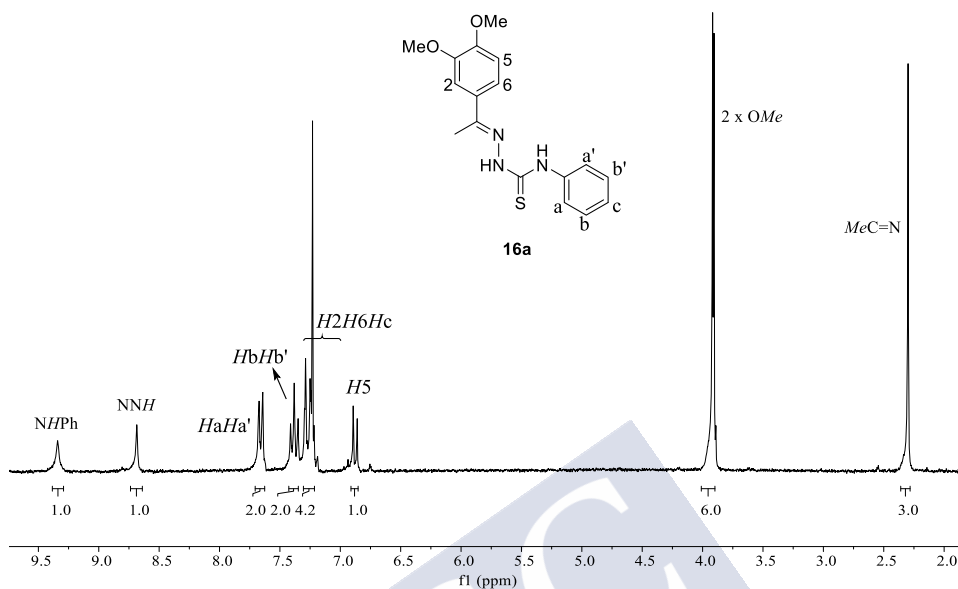


Imagen 50. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) del ligando **16a**

Tabla 20. Datos de RMN de ^1H para los ligandos del grupo **4A**

Datos de RMN de ^1H

13a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,69 (s, 1H, NNH); 7,31 (m, 2H, NH, H6); 7,23 (d, $^4J=2,1$ Hz, 1H, H2); 6,88 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, H5); 6,32 (s, 1H, NH); 3,93 (s, 3H, OMe); 3,92 (s, 3H, OMe); 2,28 (s, 3H, MeC=N).
14a	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,61 (s, 1H, NNH); 7,57 (s, 1H, NHMe); 7,27 (d, 1H, $^3J=8,7$ Hz, H6); 7,24 (d, $^4J=2,1$ Hz, 1H, H2); 6,89 (d, 1H, $^3J=8,7$ Hz, H5); 3,95 (s, 3H, OMe); 3,93 (s, 3H, OMe); 3,29 (d, $^3J=5,6$ Hz, 3H, NHMe); 2,26 (s, 3H, MeC=N).

- 15a** ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,59 (s, 1H, NNH); 7,54 (m, 1H, NHEt); 7,23 (m, 1H, H6); 7,21 (d, $^4J=2,1$ Hz, 1H, H2); 6,87 (d, 1H, $^3J=8,8$ Hz, H5); 3,92 (s, 3H, OMe); 3,91 (s, 3H, OMe); 3,76 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 2,25 (s, 3H, MeC=N); 1,29 (t, $^3J=7,3$ Hz, 3H, NHCH_2CH_3).
- ^1H RMN (250 MHz, dms o - d_6) δ (ppm): 10,08 (s, 1H, NNH); 8,42 (s, 1H, NHEt); 7,48 (s, 1H, H2); 7,40 (d, $^3J=7,8$ Hz, 1H, H6); 6,95 (d, 1H, $^3J=7,8$ Hz, H5); 3,83 (s, 3H, OMe); 3,78 (s, 3H, OMe); 3,61 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 2,27 (s, 3H, MeC=N); 1,15 (m, 3H, NHCH_2CH_3).
- 16a** ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,34 (s, 1H, NPh); 8,69 (s, 1H, NNH); 7,66 (d, $^3J=7,8$ Hz, 2H, HaHa'); 7,38 (t, $^3J=7,8$ Hz, 2H, HbHb'); 7,26 (m, 3H, H2H6Hc); 6,88 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, H5); 3,92 (s, 3H, OMe); 3,91 (s, 3H, OMe); 2,30 (s, 3H, MeC=N).

4.2.2.5 Grupo 5A: ligandos 17a-20a

Análisis elemental

Los resultados obtenidos mediante el empleo de la técnica de análisis elemental se muestran en la Tabla 21 y concuerdan con los valores teóricos.

Tabla 21. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Ligando	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
17a	52,1/51,8	6,0/6,1	16,6/16,5	12,7/12,6
18a	54,0/54,0	6,4/6,2	15,7/15,6	12,0/12,0
19a	55,5/55,2	6,8/6,6	14,9/14,8	11,4/11,5
20a	62,0/61,9	5,8/5,7	12,8/12,7	9,7/9,7

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 22 se recogen los valores de los números de onda de las bandas de tensión para los ligandos **17a**, **18a**, **19a** y **20a**.

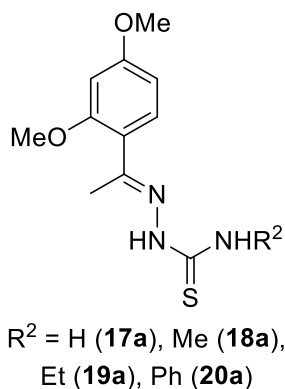
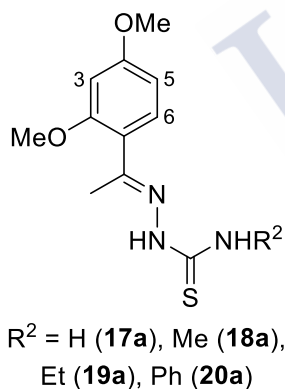


Tabla 22. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
17a	826	1615	3154/3237/3379
18a	824	1606	3204/3334
19a	823	1611	3217/3322
20a	837	1613	3201/3315

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

El resultado del estudio de los espectros de RMN de ^1H de los ligandos del **grupo 5A** es similar al de los del **grupo 4A** ya que la multiplicidad de las señales es la misma, y deberían aparecer en el espectro dos dobletes y un doblete de dobletes.



Sin embargo, en este caso, los dobletes se corresponden con los protones H3 y H6, y el doblete de dobletes con el protón H5. No obstante, al no resolverse en los espectros el acoplamiento entre H3 y H5 en ningún caso, las señales de estos protones aparecen como un singlete y un doblete, respectivamente

El resto de las señales de los demás grupos concuerdan, también, con lo esperado.

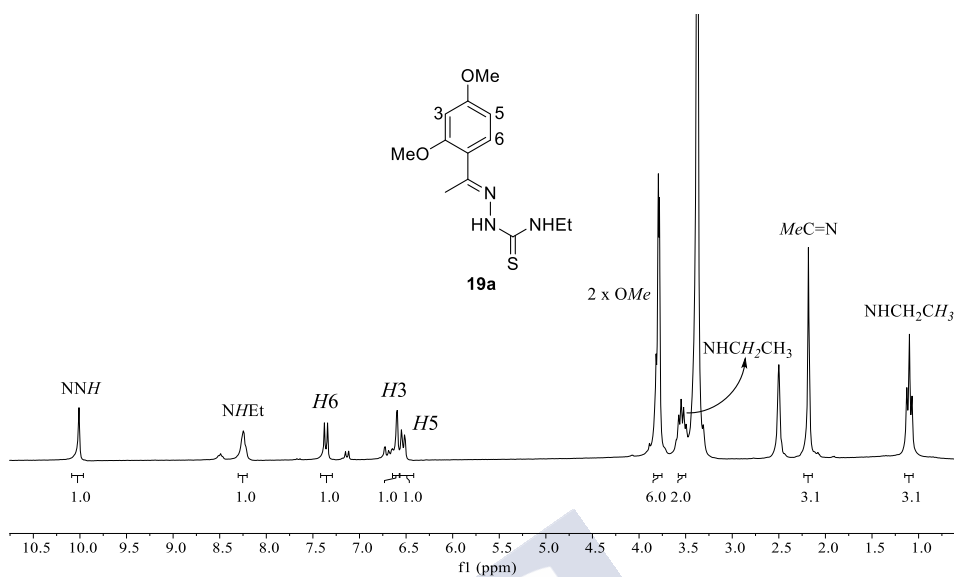


Imagen 51. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, dmsO-d₆) del ligando **19a**

Tabla 23. Datos de RMN de ^1H para los ligandos del grupo **5A**

Datos de RMN de ^1H

17a	^1H RMN (250 MHz, dmsO-d ₆) δ (ppm): 10,10 (s, 1H, NNH); 8,16 (s, 1H, NH); 7,61 (s, 1H, NH); 7,39 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, H6); 6,59 (s, 1H, H3); 6,51 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, H5); 3,79 (s, 3H, OMe); 3,78 (s, 3H, OMe); 2,19 (s, 3H, MeC=N).
18a	^1H RMN (250 MHz, dmsO-d ₆) δ (ppm): 10,08 (s, 1H, NNH); 8,22 (m, 1H, NHMe); 7,37 (d, 1H, $^3J=8,4$ Hz, H6); 6,59 (s, 1H, H3); 6,53 (d, 1H, $^3J=8,4$ Hz, H5); 3,79 (s, 3H, OMe); 3,78 (s, 3H, OMe); 2,97 (d, $^3J=4,2$ Hz, 3H, NHMe); 2,18 (s, 3H, MeC=N).
19a	^1H RMN (250 MHz, dmsO-d ₆) δ (ppm): 10,01 (s, 1H, NNH); 8,25 (s, 1H, NHEt); 7,36 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, H6); 6,59 (s, 1H, H3); 6,53 (d, 1H, $^3J=8,4$ Hz, H5); 3,79 (s, 3H, OMe); 3,78 (s, 3H, OMe); 3,55 (m, 2H, NHCH ₂ CH ₃); 2,18 (s, 3H, MeC=N); 1,10 (t, 3H, $^3J=7,0$ Hz, NHCH ₂ CH ₃).
20a	^1H RMN (250 MHz, dmsO-d ₆) δ (ppm): 10,49 (s, 1H, NPh); 9,86 (s, 1H, NNH); 7,57 (d, $^3J=7,7$ Hz, 2H, HaHa'); 7,51 (d, $^3J=8,5$ Hz, 1H, H6); 7,34 (t, $^3J=7,7$ Hz, 2H, HbHb'); 7,18 (t, $^3J=7,7$ Hz, 1H, Hc); 6,61 (s, 1H, H3); 6,54 (d, $^3J=8,5$ Hz, 1H, H5); 3,82 (s, 3H, OMe); 3,78 (s, 3H, OMe); 2,27 (s, 3H, MeC=N).

4.2.2.6 Grupo 6A: ligandos 21a-24a

Análisis elemental

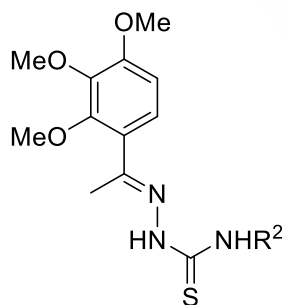
Los resultados obtenidos mediante el empleo de la técnica de análisis elemental se muestran en la Tabla 24 y concuerdan con los valores teóricos.

Tabla 24. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para el **grupo 6A**

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
21a	50,9/50,7	6,0/6,0	14,8/14,7	11,3/11,3
22a	52,5/52,2	6,4/6,2	14,1/13,9	10,8/10,7
23a	54,0/53,8	6,8/6,9	13,5/13,4	10,3/10,0
24a	60,2/60,0	5,9/5,7	11,7/11,6	8,9/8,6

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 25 se recogen los valores de los números de onda de las bandas de tensión para los ligandos **21a**, **22a**, **23a** y **24a**.

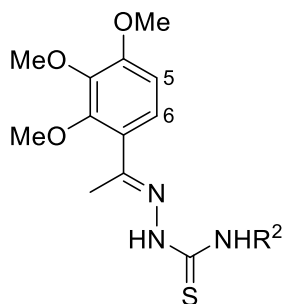


R² = H (**21a**), Me (**22a**),
Et (**23a**), Ph (**24a**)

Tabla 25. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
21a	808	1606	3173/3259/3361
22a	804	1603	3182/3334
23a	806	1592	3193/3345
24a	813	1594	3213/3285

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



R² = H (**21a**), Me (**22a**),
Et (**23a**), Ph (**24a**)

En los ligandos del **grupo 6A** cuatro de las posiciones del anillo aromático se encuentran sustituidas simplificando las señales de los protones que ocupan el resto de posiciones. Así, en los espectros de los ligandos de este grupo sólo se observan dos dobletes en la zona aromática que se corresponden con los protones H5 y H6. El resto de las señales que aparecen concuerdan también con las estructuras propuestas para estos compuestos.

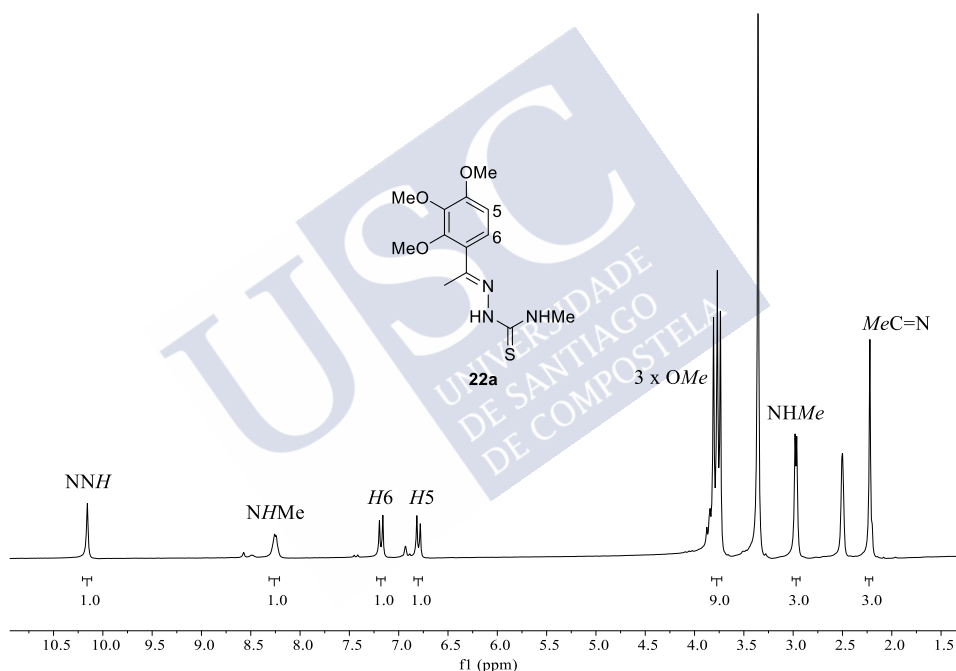


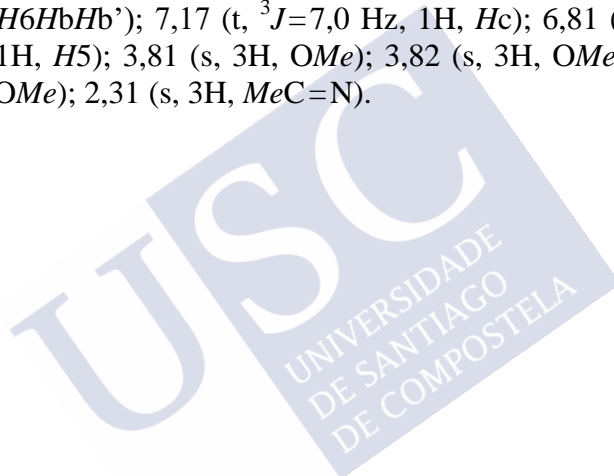
Imagen 52. Espectro de RMN de ¹H (250 MHz, dms0-d₆) del ligando **22a**

Tabla 26. Datos de RMN de ¹H para los ligandos del **grupo 6A**

Datos de RMN de ¹H

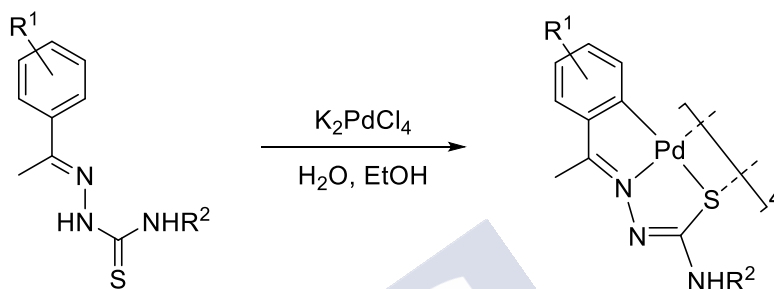
21a	¹ H RMN (250 MHz, dms0-d ₆) δ (ppm): 10,16 (s, 1H, NNH); 8,21 (s, 1H, NH); 7,62 (s, 1H, NH); 7,20 (d, ³ J=8,7 Hz, 1H, H6); 6,78 (d, ³ J=8,7 Hz, 1H, H5); 3,80 (s, 3H, OMe); 3,77 (s, 3H, OMe); 3,74 (s, 3H, OMe); 2,22 (s, 3H, MeC=N).
------------	---

- 22a** ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,16 (s, 1H, NNH); 8,25 (m, 1H, NHMe); 7,18 (d, 1H, $^3J=8,7$ Hz, H6); 6,80 (d, 1H, $^3J=8,7$ Hz, H5); 3,81 (s, 3H, OMe); 3,77 (s, 3H, OMe); 3,74 (s, 3H, OMe); 2,97 (d, $^3J=4,3$ Hz, 3H, NHMe); 2,22 (s, 3H, MeC=N).
- 23a** ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,04 (s, 1H, NNH); 8,25 (m, 1H, NHEt); 7,17 (d, $^3J=8,8$ Hz, 1H, H6); 6,81 (d, 1H, $^3J=8,8$ Hz, H5); 3,81 (s, 3H, OMe); 3,78 (s, 3H, OMe); 3,74 (s, 3H, OMe); 3,55 (m, 2H, NHCH₂CH₃); 2,22 (s, 3H, MeC=N); 1,10 (t, 3H, $^3J=7,1$ Hz, NHCH₂CH₃).
- 24a** ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 10,52 (s, 1H, NHPh); 9,87 (s, 1H, NNH); 7,58 (d, $^3J=7,8$ Hz, 2H, HaHa'); 7,33 (m, 3H, H6HbHb'); 7,17 (t, $^3J=7,0$ Hz, 1H, Hc); 6,81 (d, $^3J=8,8$ Hz, 1H, H5); 3,81 (s, 3H, OMe); 3,82 (s, 3H, OMe); 3,76 (s, 3H, OMe); 2,31 (s, 3H, MeC=N).



4.3 Estudio de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos tiosemicarbazona

4.3.1 Síntesis de los compuestos 1b-24b



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 200 mg (0,61 mmol) de tetracloropaldato potásico en 6 cm³ de agua destilada y se añaden 40 cm³ de etanol formándose una suspensión de color amarillo. A continuación se añade la cantidad correspondiente de ligando (1,1 Eq, 0,67 mmol). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 24 horas.

El producto resultante en cada caso se presenta como un sólido fino en suspensión los cuales se separan por centrifugación seguida de posterior decantación y secado a vacío. Dichos sólidos, independientemente de R², presentan colores variados siendo en su mayoría amarillos o anaranjados.

* La reacción entre el ligando **4a** y tetracloropaldato potásico no condujo a la obtención del compuesto esperado.

Tabla 27. Cantidades de ligando orgánico utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados

Compuesto	Ligando (mg)	R ¹	R ²
1b	1a - 183	<i>4-Br</i>	<i>H</i>
2b	2a - 192	<i>4-Br</i>	<i>Me</i>
3b	3a - 201	<i>4-Br</i>	<i>Et</i>
4b*	4a - 233	<i>4-Br</i>	<i>Ph</i>

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

Compuesto	Ligando (mg)	R¹	R²
5b	5a - 150	<i>4-OMe</i>	<i>H</i>
6b	6a - 159	<i>4-OMe</i>	<i>Me</i>
7b	7a - 168	<i>4-OMe</i>	<i>Et</i>
8b	8a - 200	<i>4-OMe</i>	<i>Ph</i>
9b	9a - 150	<i>3-OMe</i>	<i>H</i>
10b	10a - 159	<i>3-OMe</i>	<i>Me</i>
11b	11a - 168	<i>3-OMe</i>	<i>Et</i>
12b	12a - 200	<i>3-OMe</i>	<i>Ph</i>
13b	13a - 170	<i>3,4-OMe</i>	<i>H</i>
14b	14a - 179	<i>3,4-OMe</i>	<i>Me</i>
15b	15a - 188	<i>3,4-OMe</i>	<i>Et</i>
16b	16a - 220	<i>3,4-OMe</i>	<i>Ph</i>
17b	17a - 170	<i>2,4-OMe</i>	<i>H</i>
18b	18a - 179	<i>2,4-OMe</i>	<i>Me</i>
19b	19a - 188	<i>2,4-OMe</i>	<i>Et</i>
20b	20a - 220	<i>2,4-OMe</i>	<i>Ph</i>
21b	21a - 190	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>H</i>
22b	22a - 200	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Me</i>
23b	23a - 208	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Et</i>
24b	24a - 240	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Ph</i>

4.3.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados 1b-24b

Para el estudio estructural de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos **1a-24a** se han empleado las siguientes técnicas de caracterización: análisis elemental, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$) y, en los casos en los que fue posible la obtención de muestra monocristalina, difracción de rayos-x.

Para mayor claridad, la discusión se realizará en grupos atendiendo a los sustituyentes en el anillo aromático.

Tabla 28. Relación de grupos formados con respecto al sustituyente R¹

Grupos	Compuestos	Sustituyente R ¹
Grupo 1B	1b, 2b, 3b	4-Br
Grupo 2B	5b, 6b, 7b, 8b	4-OMe
Grupo 3B	9b, 10b, 11b, 12b	3-OMe
Grupo 4B	13b, 14b, 15b, 16b	3,4-OMe
Grupo 5B	17b, 18b, 19b, 20b	2,4-OMe
Grupo 6B	21b, 22b, 23b, 24b	2,3,4-OMe

4.3.2.1 Grupo 1B: Compuestos 1b, 2b, 3b

Análisis elemental

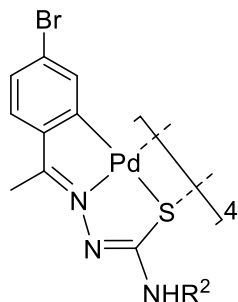
En el análisis realizado en este caso se determinaron los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en muestras de cada compuesto, y se comparan con los porcentajes teóricos del producto esperado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 29

Tabla 29. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
1b	28,7/28,5	2,1/2,1	11,2/11,1	8,5/8,5
2b	30,7/30,8	2,6/2,6	10,8/10,7	8,2/8,0
3b	32,6/32,5	3,0/3,1	10,4/10,2	7,9/7,8

Espectroscopía infrarroja

El análisis de los espectros de IR, permite comprobar si se ha producido la ciclometalación por los cambios producidos en el desplazamiento, aparición y desaparición de algunas bandas.



R² = H (**1b**), Me (**2b**),
Et (**3b**)

Principalmente se observa que la posición de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplaza en torno a 30 cm^{-1} a números de onda inferiores como consecuencia de la coordinación del átomo de nitrógeno imínico al centro metálico. Por otro lado, la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ desaparece pues este enlace pasa a ser un enlace simple.

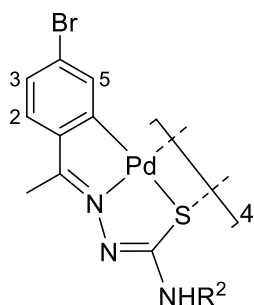
En la Tabla 30 se recogen los valores asignados a las bandas de tensión para los compuestos ciclometalados **1b**, **2b**, y **3b**.

Tabla 30. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
1b	25	1565	3301/3462
2b	44	1560	3443
3b	24	1560	3427

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos **1b**, **2b** y **3b** mediante el análisis de los espectros de RMN de protón. La señal que en los ligandos aparece a campo más bajo (*ca.* 10,3 ppm dms o - d_6 ; 8,4 ppm CDCl $_3$), y que se corresponde con el protón hidrazínico (NNH) no se observa en los compuestos ciclometalados.



R 2 = H (**1b**), Me (**2b**),
Et (**3b**)

Al producirse la metalación en la posición *orto* se observan diferencias en el sistema aromático con respecto a los ligandos. El sistema pasa a componerse de dos dobletes (H2 y H5) y un doblete de dobletes (H3). Si bien, en los espectros no se resuelve, en ningún caso, el acoplamiento entre H5 y H3.

También se observan las señales del metilo imínico (MeC=N) y del grupo tioamídico (NHR 2).

Los datos obtenidos de los espectros de resonancia de los compuestos ciclometalados del **grupo 1B** aparecen recogidas en la Tabla 31.

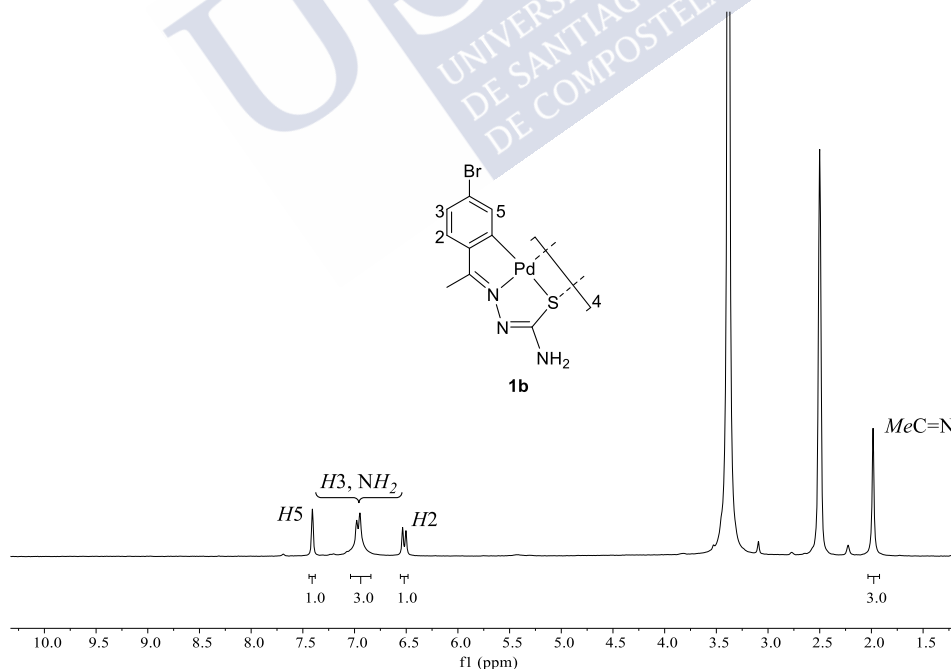


Imagen 53. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, dms o - d_6) del compuesto **1b**

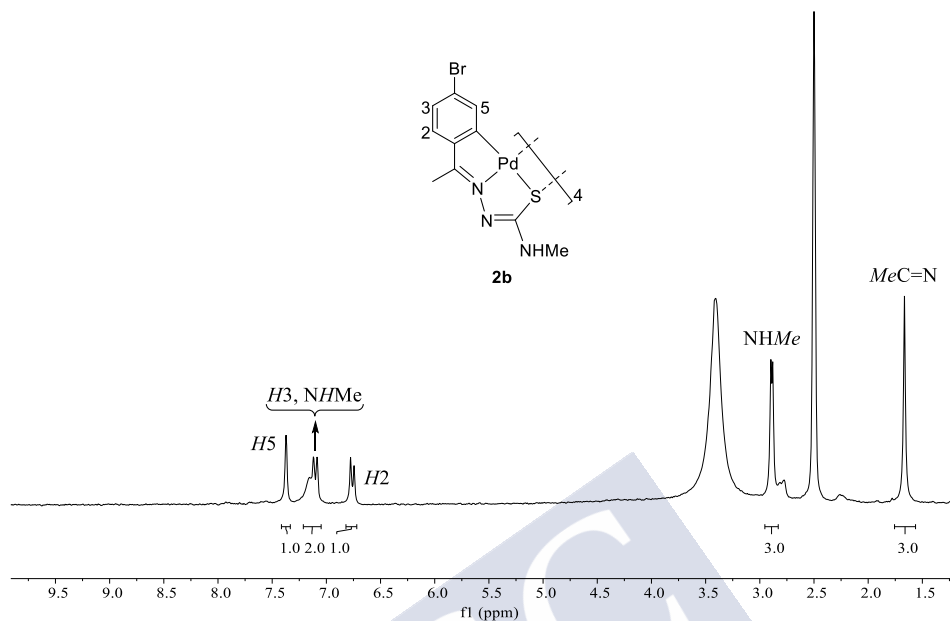


Imagen 54. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, dms0-d_6) del compuesto **2b**

Tabla 31. Datos de RMN de ^1H para los compuestos ciclometalados del grupo **1B**

Datos de RMN de ^1H

1b	^1H RMN (250 MHz, dms0-d_6) δ (ppm): 7,41 (s, 1H, H_5); 6,96 (m, 3H, H_3 , NH_2); 6,52 (d, 1H, $^3J=8,1$ Hz, H_2); 1,98 (s, 3H, MeC=N).
2b	^1H RMN (250 MHz, dms0-d_6) δ (ppm): 7,37 (s, 1H, H_5); 7,10 (m, 2H, H_3 , NHMe); 6,76 (d, 1H, $^3J=8,3$ Hz, H_2); 2,89 (d, $^3J=4,2$ Hz, 3H, NHMe); 1,67 (s, 3H, MeC=N).
3b	^1H RMN (250 MHz, dms0-d_6) δ (ppm): 7,41 (s, 1H, H_5); 7,08 (m, 2H, H_3 , NHEt); 6,72 (d, $^3J=8,0$ Hz, 1H, H_2); 4,02 (q, 2H, $^3J=6,5$ Hz, NHCH_2CH_3); 1,69 (s, 3H, MeC=N); 1,17 (t, 3H, $^3J=6,5$ Hz, NHCH_2CH_3).

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal para el compuesto ciclometalado **3b** por evaporación lenta de una disolución del compuesto en dmsó.

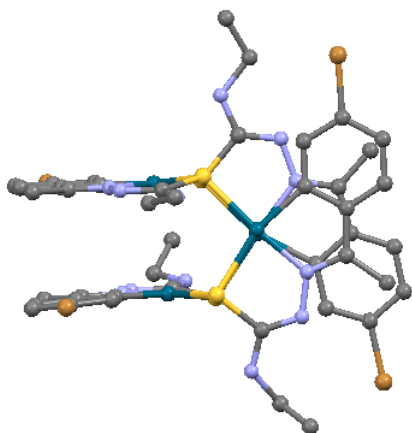


Imagen 55. Estructura cristalina del compuesto **3b**

Cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$. La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto y tres moléculas de disolvente.

El compuesto posee una estructura tetranuclear y está formado por cuatro unidades de ligando metaladas.

Las unidades de ligando metaladas se ordenan de modo antiparalelo dos a dos y a su vez perpendicularmente entre sí.

La distancia del enlace imínico C7–N1 (1,303Å) es más larga que en el caso del ligando libre, lo cual concuerda con el debilitamiento que se produce en este enlace al coordinarse el N al centro metálico.

La distancia de enlace entre N2–C9 concuerda con la de un enlace doble.

También se observa que la conformación que se presenta entre los grupos hidrazínico y tioamídico cambia a tipo Z.

El interior de esta estructura está constituido por una estructura de ocho núcleos que alterna átomos de Pd y S y tiene una conformación de tipo bote-bote.

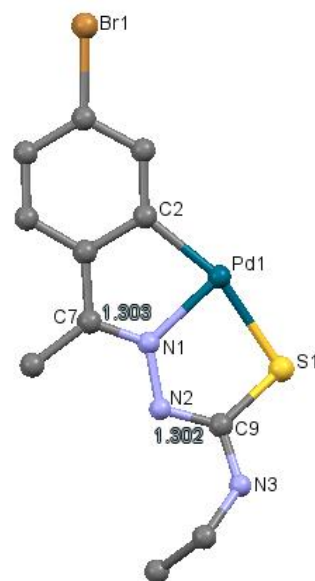


Imagen 56. Unidad de ligando metalada

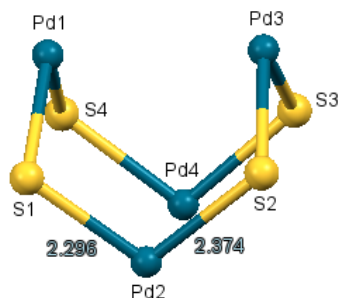


Imagen 57. Parte central de la estructura tetranuclear

Se pueden diferenciar dos distancias de enlace distintas para los enlaces Pd–S, lo cual indica que existen dos tipos de enlaces distintos; un enlace tipo Pd–S_{quelato} (donde el átomo de azufre pertenece a la molécula de ligando metalada) y un enlace Pd–S_{punte} (donde el átomo de azufre pertenece a una molécula de ligando vecina).

Tabla 32. Datos cristalográficos del compuesto ciclometalado **3b**

Ligando	3b
Fórmula molecular	C ₄₄ H ₄₈ Br ₄ N ₁₂ Pd ₄ S ₄ · C ₆ H ₁₈ O ₃ S ₃
Masa molecular	1852,80
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13,6711(12) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 21,7399(19) \text{ \AA}$; $\beta = 104,161(2)^\circ$ $c = 22,0922(18) \text{ \AA}$; $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6366,5(9) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,933 Mg/m ³
Coef. de absorción	3,903 mm ⁻¹
F(000)	3640
Tamaño del cristal	0,36 x 0,28 x 0,14 mm ³
Intervalo de θ	1,335–28,487°
Intervalo de h, k, l	$-18 \leq h \leq 18$ $-29 \leq k \leq 29$ $-29 \leq l \leq 29$
Reflexiones medidas	89150
Reflexiones independientes	16022 [$R(int)=0,0524$]
Datos / restricciones / parámetros	16022 / 0 / 735
Bondad del ajuste según F ²	1,036
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0540$; $wR_2 = 0,1159$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0784$; $wR_2 = 0,1272$
Densidad electrónica residual máx y mín	6,465 y -5,249 e/Å ³

4.3.2.2 Grupo 2B: Compuestos 5b, 6b, 7b, 8b

Análisis elemental

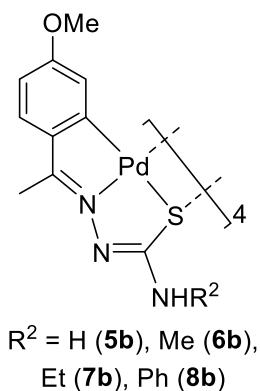
En el análisis realizado para los productos obtenidos se determinaron los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en muestras de cada compuesto, y se compararon con los porcentajes teóricos del producto esperado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 33.

Tabla 33. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
5b	36,7/36,7	3,4/3,3	12,8/12,6	9,8/9,8
6b	38,7/38,6	3,8/3,9	12,3/12,0	9,4/9,1
7b	40,5/40,3	4,3/4,2	11,8/11,6	9,0/8,9
8b	47,6/47,5	3,7/3,7	10,4/10,2	8,0/8,1

Espectroscopía infrarroja

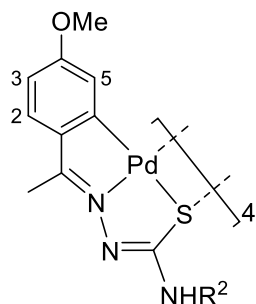
En los espectros de infrarrojo de los compuestos ciclotmetalados del grupo 2B se observa que la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplaza a números de onda inferiores *ca.* 30 cm^{-1} con respecto a su posición en los del ligando libre. También es notable, en todos los casos, la desaparición de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ y la disminución del número de bandas $\nu(\text{N}-\text{H})$ en una unidad.

Tabla 34. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
5b	31	1577	3162/3289
6b	37	1571	3354
7b	25	1572	3340
8b	23	1577	3303

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos **5b**, **6b**, **7b** y **8b** mediante el análisis de los espectros de RMN de protón.



R² = H (**5b**), Me (**6b**),
Et (**7b**), Ph (**8b**)

Al igual que en el **grupo 1B** desaparece la señal correspondiente al protón hidrazínico (NNH) y en el sistema aromático deberían de aparecer en los espectros dos dobletes (H2 y H5) y un doblete de dobletes (H3). Como ocurre en el caso de los compuestos del **grupo 1B**, el acoplamiento entre H5 y H3 no se resuelve en el espectro de **6b**. También se observan las señales de los protones de los grupos imínico (MeC=N) y tioamídico (NHR²).

Los datos obtenidos de los espectros de resonancia magnética de protón para los compuestos del **grupo 2B** aparecen recogidos en la Tabla 35.

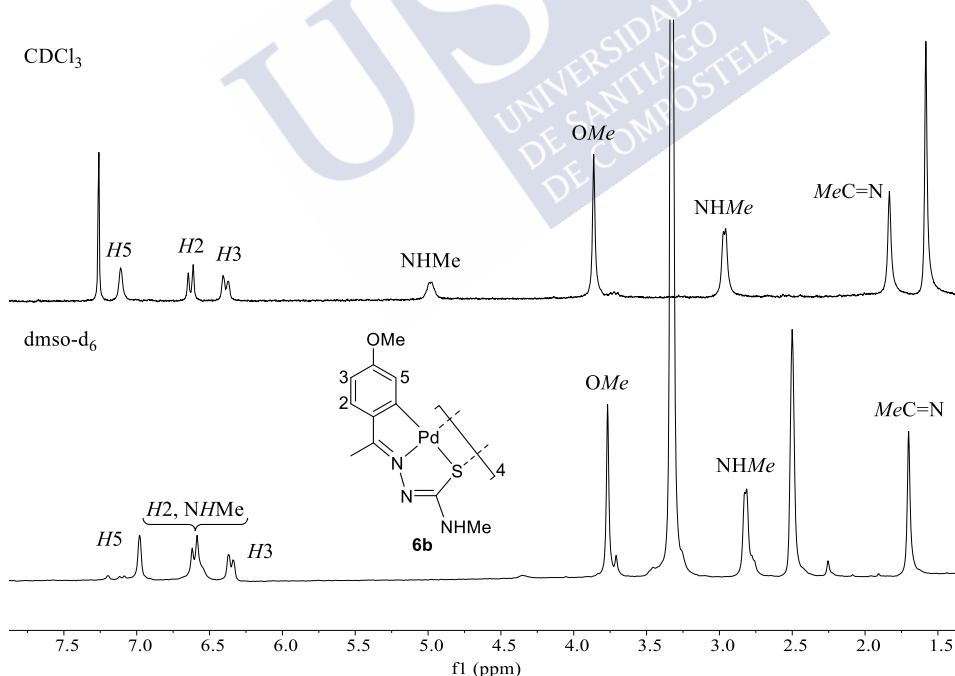


Imagen 58. Espectro comparativo de RMN de ¹H del compuesto **6b** en CDCl₃ y en dms0-d₆

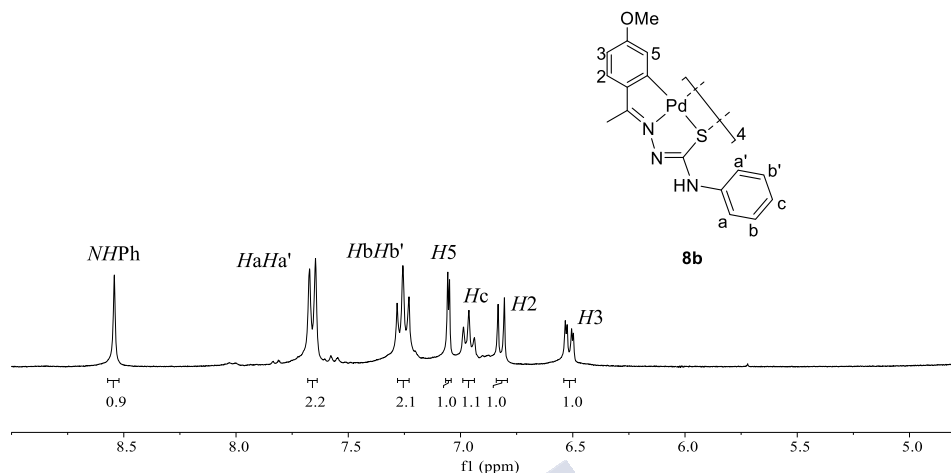


Imagen 59. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) del compuesto **8b**

Tabla 35. Datos de RMN de ^1H para los compuestos ciclotalados del grupo **2B**

Datos de RMN de ^1H

5b	^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 6,93 (d, $^4J=1,9$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,53 (m, 3H, <i>H2</i> , <i>NH</i> ₂); 6,30 (dd, $^3J=8,3$ Hz, $^4J=1,9$ Hz, 1H, <i>H3</i>); 3,75 (s, 3H, <i>OMe</i>); 1,76 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).
6b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,11 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,63 (d, 1H, $^3J=8,4$ Hz, <i>H2</i>); 6,39 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, <i>H3</i>); 4,99 (s, 1H, <i>NHMe</i>); 3,86 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,96 (d, $^3J=3,8$ Hz, 3H, <i>NHMe</i>); 1,83 (s, 3H, <i>MeC=N</i>). ^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 6,98 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,60 (m, 2H, <i>H2</i> , <i>NHMe</i>); 6,35 (d, $^3J=7,3$ Hz, 1H, <i>H3</i>); 3,77 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,81 (d, $^3J=3,2$ Hz, 3H, <i>NHMe</i>); 1,70 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).
7b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,12 (d, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,62 (d, 1H, $^3J=8,4$ Hz, <i>H2</i>); 6,38 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H3</i>); 4,97 (m, 1H, <i>NHCH}_2\text{CH}_3</i>); 3,85 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,39 (m, 2H, <i>NHCH}_2\text{CH}_3</i>); 1,82 (s, 3H, <i>MeC=N</i>); 1,21 (t, 3H, $^3J=7,2$ Hz, <i>NHCH}_2\text{CH}_3</i>).
8b	^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) δ (ppm): 8,54 (s, 1H, <i>NHPh</i>); 7,66 (d, $^3J=7,7$ Hz, 2H, <i>HaHa'</i>); 7,26 (t, $^3J=7,7$ Hz, 2H, <i>HbHb'</i>); 7,05 (d, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,96 (t, $^3J=7,7$ Hz, 1H, <i>Hc</i>); 6,82 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, <i>H2</i>); 6,52 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H3</i>); 3,68 (s, 3H, <i>OMe</i>); 1,74 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).

4.3.2.3 Grupo 3B: Compuestos 9b, 10b, 11b, 12b

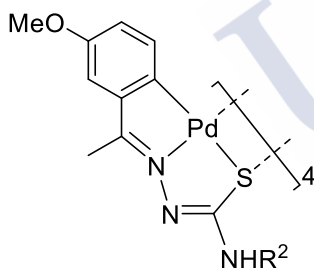
Análisis elemental

En el análisis realizado para los productos obtenidos se determinaron los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, y se comparan con los porcentajes teóricos del producto esperado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 36.

Tabla 36. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
9b	36,7/36,5	3,4/3,3	12,8/12,7	9,8/9,8
10b	38,7/38,5	3,8/3,8	12,3/12,1	9,4/9,3
11b	40,5/40,5	4,3/4,2	11,8/11,6	9,0/9,1
12b	47,6/47,3	3,7/3,5	10,4/10,2	8,0/7,8

Espectroscopía infrarroja



R² = H (**9b**), Me (**10b**),
Et (**11b**), Ph (**12b**)

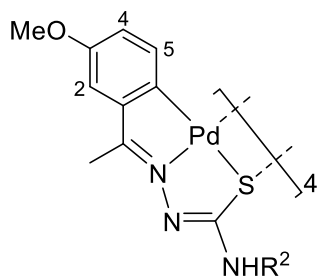
En los espectros de infrarrojo de los compuestos ciclometalados del **grupo 3B** se observa la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ desplazada en torno a 30 cm^{-1} a números de onda menores con respecto a la del ligando libre. Cabe destacar, como en los casos de los dos grupos anteriores, la desaparición de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ y una de las bandas $\nu(\text{N}-\text{H})$ como consecuencia de la ciclometalación.

Tabla 37. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
9b	30	1577	3342/3460
10b	25	1580	3406
11b	21	1574	3420
12b	23	1574	3406

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En los compuestos del **grupo 3B** existen dos posiciones diferenciadas en el anillo fenólico susceptibles a la metalación (la 2 y la 6), siendo la posición 6 la que se ve favorecida en todos los casos.



$R^2 = H$ (**9b**), Me (**10b**),
Et (**11b**), Ph (**12b**)

Así, al producirse la metalación en esa posición, el sistema aromático mantiene la misma forma que para los compuestos de los grupos anteriores; de modo que deberían de aparecer en los espectros dos dobletes (H2 y H5) y un doblete de dobletes (H4); así se observa en todos los casos.

También, como consecuencia de la metalación, la señal correspondiente al protón hidrazínico (NNH) desaparece en todos los casos; mientras que las demás se presentan en posiciones semejantes.

Las señales de los espectros de resonancia magnética de protón para los compuestos del **grupo 3B** aparecen recogidas en la Tabla 38.

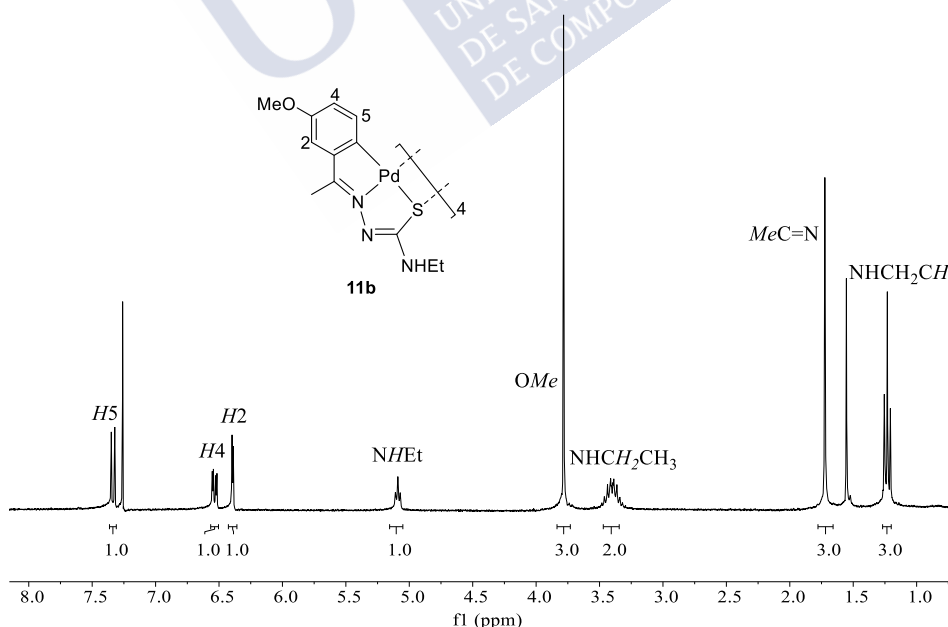


Imagen 60. Espectro de RMN de 1H (250 MHz, $CDCl_3$) del compuesto **11b**

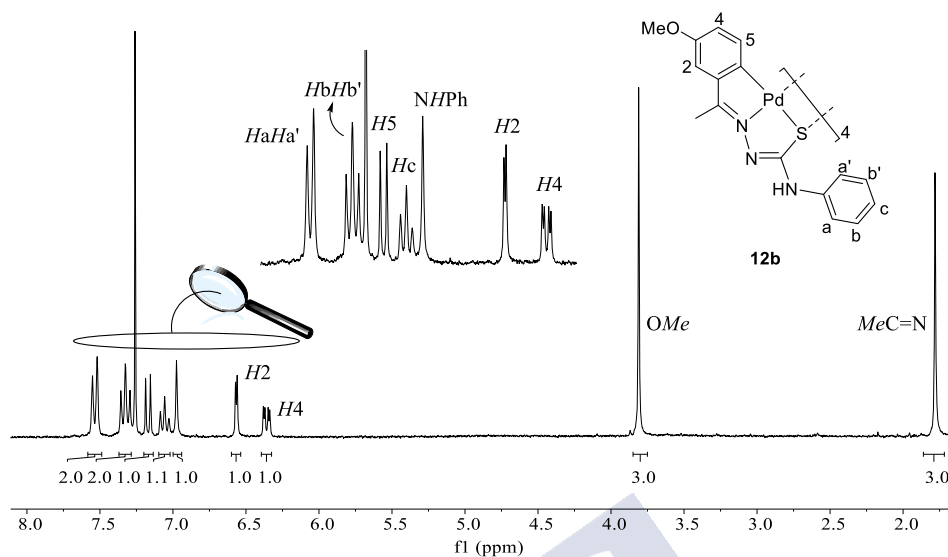


Imagen 61. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) del compuesto **12b**

Tabla 38. Datos de RMN de ^1H para los compuestos ciclometalados del grupo **3B**

Datos de RMN de ^1H

9b	^1H RMN (250 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$) δ (ppm): 7,16 (d, $^3J=8,2$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,64 (s, 2H, <i>NH</i> ₂); 6,45 (dd, $^3J=8,2$ Hz, $^4J=2,0$ Hz, 1H, <i>H4</i>); 6,13 (d, $^4J=1,9$ Hz, 1H, <i>H2</i>); 3,68 (s, 3H, <i>OMe</i>); 1,79 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).
10b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,31 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,54 (dd, $^3J=8,3$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H4</i>); 6,38 (d, 1H, $^4J=2,5$ Hz, <i>H2</i>); 5,09 (m, 1H, <i>NHMe</i>); 3,78 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,97 (d, $^3J=4,8$ Hz, 3H, <i>NHMe</i>); 1,75 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).
11b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,34 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,53 (dd, $^3J=8,3$ Hz, $^4J=2,7$ Hz, 1H, <i>H4</i>); 6,39 (d, $^4J=2,7$ Hz, 1H, <i>H2</i>); 5,09 (m, 1H, <i>NHCH</i> ₂ <i>CH</i> ₃); 3,78 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,40 (m, 2H, <i>NHCH</i> ₂ <i>CH</i> ₃); 1,72 (s, 3H, <i>MeC=N</i>); 1,23 (t, 3H, $^3J=7,2$ Hz, <i>NHCH</i> ₂ <i>CH</i> ₃).
12b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,54 (s, 1H, <i>NHPh</i>); 7,66 (d, $^3J=7,6$ Hz, 2H, <i>HaHa'</i>); 7,26 (ta, $^3J=7,6$ Hz, 2H, <i>HbHb'</i>); 7,05 (d, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H5</i>); 6,96 (t, $^3J=7,6$ Hz, 1H, <i>Hc</i>); 6,82 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, <i>H2</i>); 6,52 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, <i>H4</i>); 3,68 (s, 3H, <i>OMe</i>); 1,74 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales apropiados para su estudio por la técnica de difracción de rayos X de monocristal del compuesto ciclotmetalado **11b** mediante la evaporación lenta de una disolución del mismo en CDCl_3 .

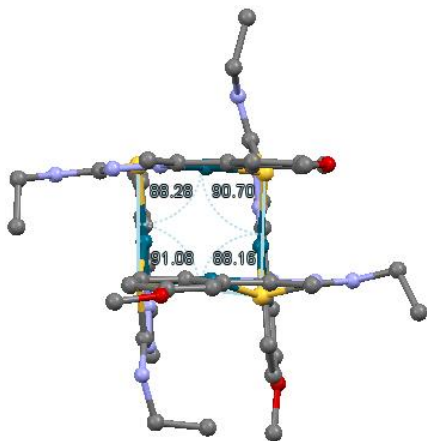


Imagen 62. Estructura cristalina del compuesto ciclotmetalado **11b**

Cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial Ia. La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto y dos moléculas de disolvente.

El compuesto posee una estructura tetranuclear y está formado por cuatro unidades de ligando metaladas, que se ordenan de modo paralelo dos a dos y cada par se coloca perpendicularmente a otro par formando un cuadrado casi perfecto si se observa desde el eje z.

La distancia del enlace imínico C7–N1 (1,307 Å) es más larga que en el caso del ligando libre, lo cual concuerda con el debilitamiento de este enlace cuando el N se coordina al centro metálico.

Además, la distancia de enlace entre N2–C9 se corresponde con la de un enlace doble.

También en este caso la conformación que presentan los grupos hidrazínico y tioamídico con respecto al enlace N2–C9 es de tipo Z.

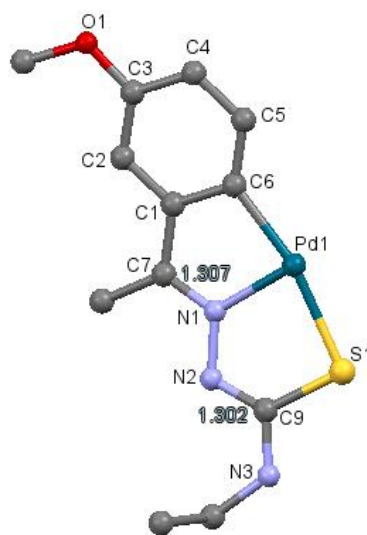


Imagen 63. Unidad metalada del compuesto **11b**

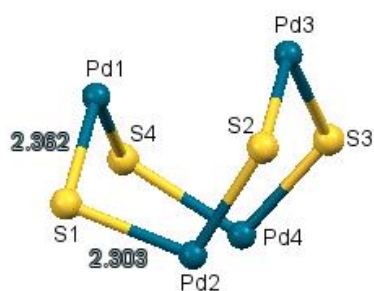


Imagen 64. Parte central de la estructura tetranuclear

Al igual que para el compuesto **3b** el núcleo de esta estructura está conformado por un anillo de ocho miembros de Pd y S con una conformación de tipo bote-bote. Atendiendo a las distancias de enlace se pueden diferenciar dos tipos de enlaces distintos; un enlace tipo Pd-S_{quelato} (2,362 Å) y un enlace Pd-S_{puente} (2,303 Å).

Tabla 39. Datos cristalográficos del compuesto ciclometalado **11b**

Ligando	11b
Fórmula molecular	C ₄₈ H ₆₀ N ₁₂ O ₄ Pd ₄ S ₄ · C ₂ H ₂ Cl ₆
Masa molecular	1661,75
Temperatura	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Ia
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14,068 (5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 32,485 (5) \text{ \AA}$; $\beta = 106,932 (5)^\circ$ $c = 14,446 (5) \text{ \AA}$; $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6316 (3) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	0,892 Mg/m ³
Coef. de absorción	0,801 mm ⁻¹
F(000)	1690
Tamaño del cristal	0,30 x 0,16 x 0,10 mm ³
Intervalo de θ	1,601–26,371°
Intervalo de h, k, l	$-17 \leq h \leq 17$ $-40 \leq k \leq 40$ $-18 \leq l \leq 18$
Reflexiones medidas	47031
Reflexiones independientes	12848 [$R(int) = 0,0334$]
Datos / restricciones / parámetros	12848 / 2 / 734
Bondad del ajuste según F ²	1,068
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0296$; $wR_2 = 0,0722$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0328$; $wR_2 = 0,0775$
Densidad electrónica residual máx y mín	0,768 y -0,645 e/Å ³

4.3.2.4 Grupo 4B. Compuestos 13b, 14b, 15b, 16b

Análisis elemental

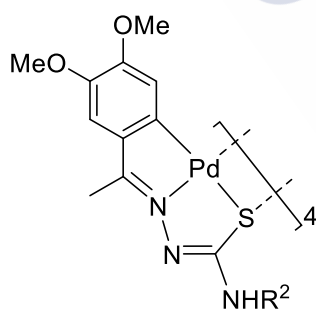
La determinación analítica de estos compuestos dio los resultados que se muestran en la Tabla 40 y que concuerdan con los valores esperados.

Tabla 40. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
13b	36,9/36,8	3,7/3,7	11,8/11,7	9,0/8,8
14b	38,8/38,6	4,1/4,0	11,3/11,2	8,6/8,5
15b	40,5/40,4	4,4/4,3	10,9/10,8	8,3/8,3
16b	47,1/47,2	4,0/4,0	9,7/9,6	7,4/7,4

Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR muestran, como en los casos anteriores, las bandas características de este tipo de compuestos, entre las que destaca la que aparece en torno a 1587 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$.



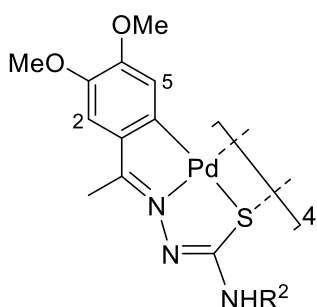
$\text{R}^2 = \text{H}$ (**13b**), Me (**14b**),
 Et (**15b**), Ph (**16b**)

Tabla 41. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
13b	31	1584	3344/3452
14b	25	1575	3376
15b	22	1578	3314
16b	25	1570	3406

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Análogamente a lo que sucede en los compuestos del **grupo 3B** de las dos posiciones del anillo fenílico en las que se puede producir la metalación en los compuestos del **grupo 4B**, ésta se ve favorecida nuevamente en la posición 6.



R² = H (**13b**), Me (**14b**),
Et (**15b**), Ph (**16b**)

En este caso el sistema aromático reduce su complejidad quedando únicamente dos posiciones del anillo aromático libres de sustituyentes, por lo cual, y debido a la separación entre ellas deben registrarse dos singletes en la zona correspondiente del espectro. La señal que se observa desplazada hacia campo más bajo se corresponde con el protón H5. Las demás señales que aparecen en el espectro están de acuerdo con la estructura propuesta.

Los datos obtenidos de los espectros de resonancia magnética de protón para los compuestos del **grupo 4B** aparecen recogidos en la Tabla 42.

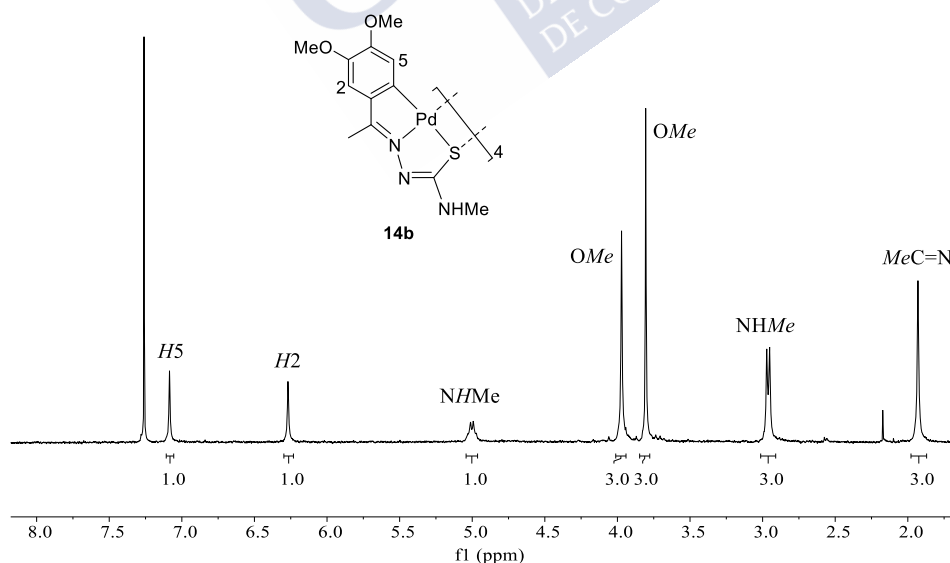


Imagen 65. Espectro de RMN de ¹H (250 MHz, CDCl₃) del compuesto **14b**

Tabla 42. Datos de RMN de ^1H para los compuestos ciclotalados del grupo **4B**

Datos de RMN de ^1H

13b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,04 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,23 (s, 1H, <i>H2</i>); 5,22 (s, 2H, NH_2); 3,95 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,78 (s, 3H, <i>OMe</i>); 1,92 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).
14b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,09 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,27 (s, 1H, <i>H2</i>); 5,00 (m, 1H, NHMe); 3,97 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,81 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,96 (d, $^3J=4,9$ Hz, 3H, NHMe); 1,93 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).
15b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,08 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,26 (s, 1H, <i>H2</i>); 5,03 (m, 1H, NHCH_2CH_3); 3,97 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,81 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,43 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 1,95 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$); 1,22 (t, 3H, $^3J=7,2$ Hz, NHCH_2CH_3).
	^1H RMN (250 MHz, dmsO-d_6) δ (ppm): 6,99 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,57 (m, 1H, NHCH_2CH_3); 6,26 (s, 1H, <i>H2</i>); 3,80 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,69 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,20 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 2,08 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$); 1,09 (m, 3H, NHCH_2CH_3).
16b	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,52 (d, $^3J=7,6$ Hz, 2H, <i>HaHa'</i>); 7,27 (t, $^3J=7,6$ Hz, 2H, <i>HbHb'</i>); 7,01 (t, $^3J=7,6$ Hz, 1H, <i>Hc</i>); 7,00 (s, 1H, NHPh); 6,94 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,41 (s, 1H, <i>H2</i>); 3,86 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,51 (s, 3H, <i>OMe</i>); 1,91 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).

4.3.2.5 Grupo 5B: Compuestos 17b, 18b, 19b, 20b

Análisis elemental

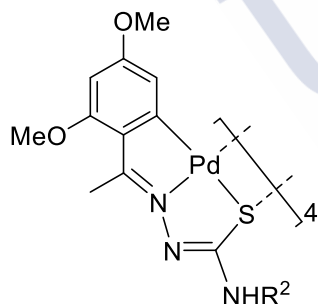
En la Tabla 43 se recoge la determinación analítica de estos compuestos.

Tabla 43. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
17b	36,9/36,6	3,7/3,6	11,8/11,6	9,0/8,8
18b	38,8/38,7	4,1/4,0	11,3/11,1	8,6/8,6
19b	40,5/40,5	4,4/4,5	10,9/10,9	8,3/8,4
20b	47,1/46,8	4,0/3,9	9,7/9,5	7,4/7,2

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 44 se muestran los datos de las bandas más características de este tipo de compuestos, los cuales concuerdan con las estructuras propuestas.



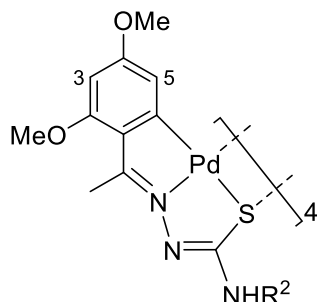
R² = H (**17b**), Me (**18b**),
Et (**19b**), Ph (**20b**)

Tabla 44. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
17b	35	1580	3344/3455
18b	25	1581	3405
19b	29	1582	3417
20b	31	1582	3410

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Análogamente al caso de los compuestos del **grupo 4B** el sistema aromático de los compuestos del **grupo 5B** presenta únicamente dos posiciones del anillo aromático libres de sustituyentes.



$R^2 = \text{H}$ (**17b**), Me (**18b**),
 Et (**19b**), Ph (**20b**)

En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se observan dos señales en la zona aromática del espectro que corresponden a los protones H3 y H5. Estas señales aparecen como singletes, en todos los casos, al no resolverse, debido a su escasa magnitud, el acoplamiento entre ellos.

Las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los compuestos del **grupo 5B** aparecen recogidas en la Tabla 45.

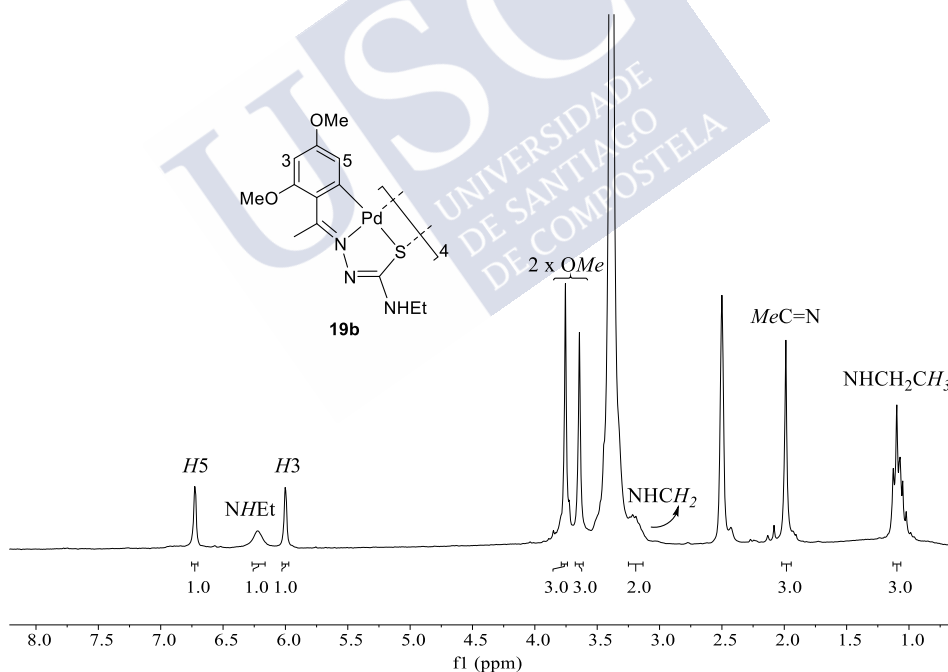


Imagen 66. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) del compuesto **19b**

Tabla 45. Datos de RMN de ^1H para los compuestos ciclometalados del grupo **5B**

Datos de RMN de ^1H

17b	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 6,66 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,20 (s, 2H, <i>NH</i> ₂); 5,95 (s, 1H, <i>H3</i>); 3,75 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,61 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,02 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).
18b	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 6,72 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,28 (m, 1H, <i>NHMe</i>); 6,00 (s, 1H, <i>H3</i>); 3,77 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,64 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,78 (s, 3H, <i>NHMe</i>); 1,98 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).
19b	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 6,73 (s, 1H, <i>H5</i>); 6,22 (m, 1H, <i>NHCH</i> ₂ <i>CH</i> ₃); 6,00 (s, 1H, <i>H3</i>); 3,75 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,64 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,22 (m, 2H, <i>NHCH</i> ₂ <i>CH</i> ₃); 1,99 (s, 3H, <i>MeC=N</i>); 1,07 (m, 3H, <i>NHCH</i> ₂ <i>CH</i> ₃).
20b	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 8,27 (s, 1H, <i>NHPh</i>); 7,64 (d, $^3J=7,5$ Hz, 2H, <i>HaHa'</i>); 7,24 (ta, $N=7,5$ Hz, 2H, <i>HbHb'</i>); 6,93 (t, $^3J=7,5$ Hz, 1H, <i>Hc</i>); 6,78 (s, 1H, <i>H5</i>), 6,15 (s, 1H, <i>H3</i>); 3,74 (s, 3H, <i>OMe</i>); 3,66 (s, 3H, <i>OMe</i>); 2,04 (s, 3H, <i>MeC=N</i>).

4.3.2.6 Grupo 6B: Compuestos 21b, 22b, 23b, 24b

Análisis elemental

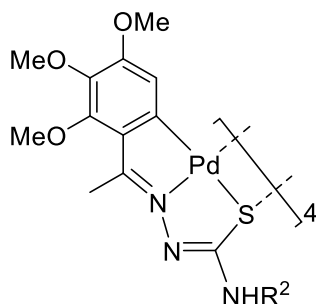
Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 46 y concuerdan con los datos teóricos.

Tabla 46. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
21b	37,2/37,1	3,9/3,8	10,8/10,6	8,3/8,2
22b	38,9/38,7	4,3/4,2	10,4/10,3	8,0/8,0
23b	40,4/40,4	4,6/4,5	10,1/10,0	7,7/7,5
24b	46,6/46,4	4,1/4,0	9,1/9,0	6,9/6,8

Espectroscopía infrarroja

Las bandas que aparecen en los espectros de IR encajan con las estructuras propuestas. En la Tabla 47 se presentan los datos de las bandas más características de este tipo de compuestos



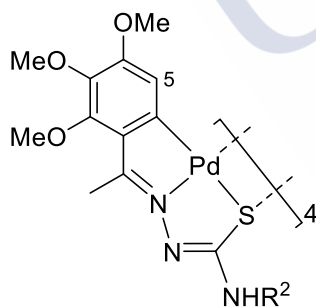
R² = H (**21b**), Me (**22b**),
Et (**23b**), Ph (**24b**)

Tabla 47. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
21b	43	1563	3320/3433
22b	37	1566	3430
23b	32	1560	3402
24b	38	1556	3395

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En el caso de los compuestos del **grupo 6B** solamente existe una posición no sustituida en el anillo aromático.



R² = H (**21b**), Me (**22b**),
Et (**23b**), Ph (**24b**)

En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se observa la señal correspondiente al protón H5 como un singlete.

También se observan las señales de los protones de los grupos imínico (MeC=N) y tioamídico (NHR²) y tres singletes correspondientes a los grupos metoxilo.

Las señales de los espectros de RMN de protón de los compuestos del **grupo 6B** están recogidas en la Tabla 48.

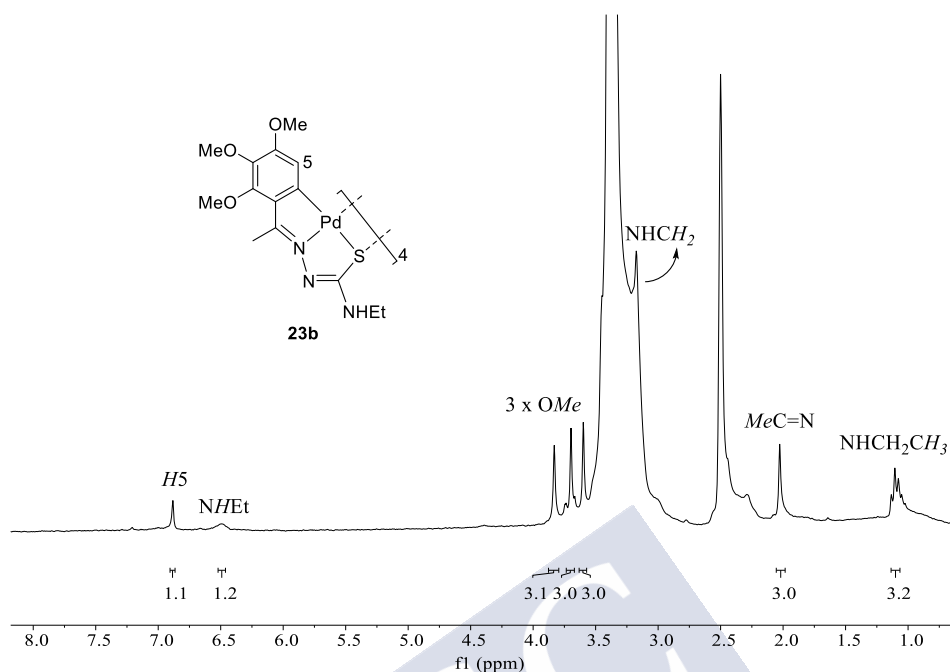


Imagen 67. Espectro de RMN de ¹H (250 MHz, dms_o-d₆) del compuesto **23b**

Tabla 48. Datos de RMN de ¹H para los compuestos ciclometalados del grupo **6B**

Datos de RMN de ¹H

21b	¹ H RMN (250 MHz, dms _o -d ₆) δ (ppm): 6,81 (s, 1H, H5); 6,48 (s, 2H, NH ₂); 3,83 (s, 3H, OMe); 3,66 (s, 3H, OMe); 3,59 (s, 3H, OMe); 1,94 (s, 3H, MeC=N).
22b	¹ H RMN (250 MHz, dms _o -d ₆) δ (ppm): 6,86 (s, 1H, H5); 6,52 (s, 1H, NHMe); 3,84 (s, 3H, OMe); 3,69 (s, 3H, OMe); 3,59 (s, 3H, OMe); 2,79 (s, 3H, NHMe); 2,01 (s, 3H, MeC=N).
23b	¹ H RMN (250 MHz, dms _o -d ₆) δ (ppm): 6,88 (s, 1H, H5); 6,50 (s, 1H, NHCH ₂ CH ₃); 3,83 (s, 3H, OMe); 3,70 (s, 3H, OMe); 3,60 (s, 3H, OMe); 3,17 (m, 2H, NHCH ₂ CH ₃); 2,03 (s, 3H, MeC=N); 1,08 (m, 3H, NHCH ₂ CH ₃).
24b	¹ H RMN (250 MHz, CDCl ₃) δ (ppm): 7,50 (d, ³ J=7,7 Hz, 2H, HaHa'); 7,27 (ta, N=7,7 Hz, 2H, HbHb'); 7,01 (t, ³ J=7,7 Hz, 1H, Hc); 6,91 (s, 1H, NHPh); 6,82 (s, 1H, H5); 3,85 (s, 3H, OMe); 3,83 (s, 3H, OMe); 3,38 (s, 3H, OMe); 2,19 (s, 3H, MeC=N).

4.4 Reactividad de los compuestos ciclometalados frente a diferentes fosfinas

Los compuestos ciclometalados preparados anteriormente se hicieron reaccionar con las difosfinas *dppf*, obteniéndose los compuestos ciclometalados **1c-24c**; *dppm*, obteniendo los metaloligandos **1d-8d** y con la fosfina PPh_2py , obteniendo los metaloligandos **5e-8e**.

Posteriormente estos metaloligandos se hicieron reaccionar con $[\text{Pd}(\text{dppf})][\text{ClO}_4]_2$ y se obtuvieron los complejos heterotrinucleares **1f-8f** y **5g-8g**.

La adición de fosfinas se realizó mediante el empleo de un sistema Carrusel Radleys de tubos, el cual permite llevar a cabo hasta 12 reacciones simultáneamente.



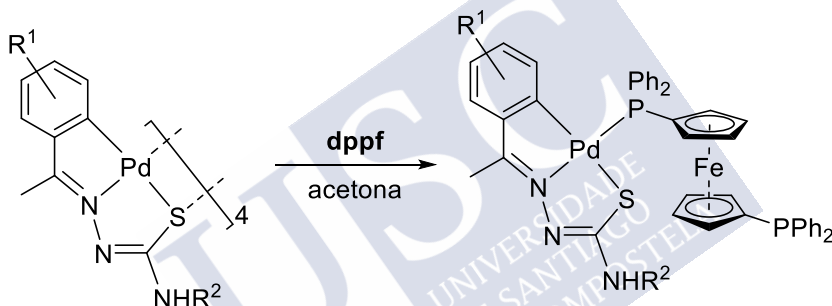
Imagen 68. Carousel 12 Plus Reaction Station™

Este sistema permite controlar la atmósfera en que se realiza la reacción; así como, el empleo de agitación y calefacción o refrigeración según sea el caso.

4.4.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppf

Para la síntesis de los compuestos con 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf) se prepara, en un tubo Radleys, una suspensión del compuesto ciclometalado correspondiente (20 mg) en 10 cm³ de acetona sobre la cual se adiciona la cantidad apropiada de fosfina (4 Eq). La mezcla se agita a 50 °C durante 24 horas. Los productos obtenidos se presentan como sólidos anaranjados que se separan por filtración, se lavan con la mínima cantidad de hexano y se secan a vacío.

Debido a la estequiometría de la reacción se esperaría obtener los derivados en los cuales la difosfina actuase como ligando monodentado como se muestra a continuación:



Sin embargo, los resultados observados en todos los casos ponen de manifiesto una gran preferencia por la coordinación bidentada puente por parte de dicha fosfina. Aun así, no se ha conseguido aislar el compuesto **8c**.

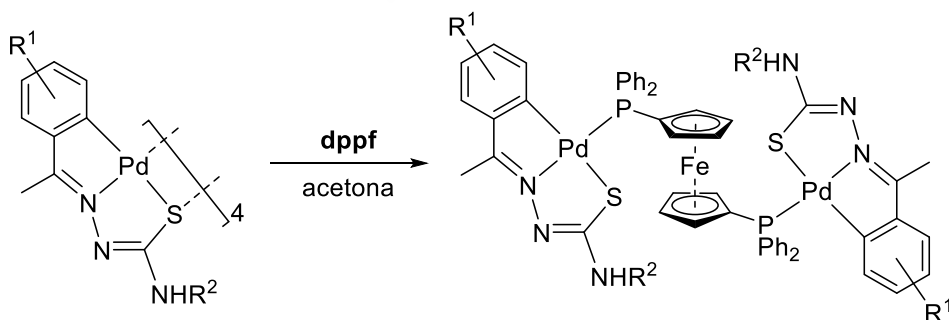


Tabla 49. Cantidades de difosfina utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppf

Compuesto	dppf (mg)	R¹	R²
1c	30	<i>4-Br</i>	<i>H</i>
2c	29	<i>4-Br</i>	<i>Me</i>
3c	28	<i>4-Br</i>	<i>Et</i>
5c	34	<i>4-OMe</i>	<i>H</i>
6c	33	<i>4-OMe</i>	<i>Me</i>
7c	31	<i>4-OMe</i>	<i>Et</i>
8c	28	<i>4-OMe</i>	<i>Ph</i>
9c	34	<i>3-OMe</i>	<i>H</i>
10c	33	<i>3-OMe</i>	<i>Me</i>
11c	31	<i>3-OMe</i>	<i>Et</i>
12c	28	<i>3-OMe</i>	<i>Ph</i>
13c	31	<i>3,4-OMe</i>	<i>H</i>
14c	30	<i>3,4-OMe</i>	<i>Me</i>
15c	29	<i>3,4-OMe</i>	<i>Et</i>
16c	26	<i>3,4-OMe</i>	<i>Ph</i>
17c	31	<i>2,4-OMe</i>	<i>H</i>
18c	30	<i>2,4-OMe</i>	<i>Me</i>
19c	29	<i>2,4-OMe</i>	<i>Et</i>
20c	26	<i>2,4-OMe</i>	<i>Ph</i>
21c	28	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>H</i>
22c	27	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Me</i>
23c	26	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Et</i>
24c	24	<i>2,3,4-OMe</i>	<i>Ph</i>

4.4.2 Estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina dppf

En el estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina dppf, y con fosfinas en general, además de las técnicas de caracterización anteriormente usadas se ha empleado la resonancia magnética nuclear de fósforo (^{31}P -RMN) puesto que proporciona mucha información sobre el comportamiento de los ligandos fosfinas y su análisis suele ser más sencillo que el de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón. La discusión se realizará en grupos al igual que para los casos anteriores.

Tabla 50. Relación de grupos formados con respecto al sustituyente R¹

Grupos	Compuestos	Sustituyente R ¹
Grupo 1C	1c, 2c, 3c	4-Br
Grupo 2C	5c, 6c, 7c	4-OMe
Grupo 3C	9c, 10c, 11c, 12c	3-OMe
Grupo 4C	13c, 14c, 15c, 16c	3,4-OMe
Grupo 5C	17c, 18c, 19c, 20c	2,4-OMe
Grupo 6C	21c, 22c, 23c, 24c	2,3,4-OMe

4.4.2.1 Grupo 1C: Compuestos 1c, 2c, 3c

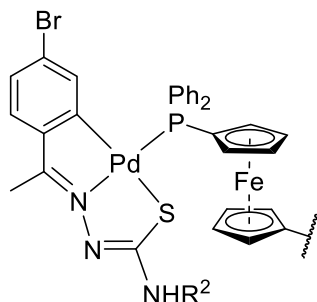
Análisis elemental

La determinación analítica de estos compuestos dio los resultados que aparecen recogidos en la Tabla 51. Los resultados obtenidos concuerdan con las estructuras con la fosfina ferroceno actuando como ligando bidentado puente entre dos unidades metaladas en todos los casos.

Tabla 51. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
1c	47,8/47,6	3,4/3,3	6,4/6,4	4,9/5,0
2c	48,6/48,5	3,6/3,6	6,3/6,2	4,8/4,7
3c	49,3/49,1	3,8/3,7	6,2/6,1	4,7/4,7

Espectroscopía infrarroja



$R^2 = \text{H}$ (**1c**), Me (**2c**), Et (**3c**)

La coordinación del núcleo de fósforo al átomo de paladio hace que la retrodonación de carga hacia el nitrógeno imínico sea menor; este efecto se traduce en un desplazamiento de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda mayores con respecto a los compuestos ciclometalados tetranucleares de los que derivan.

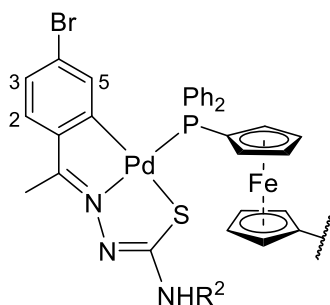
En la Tabla 52 se recogen los datos de las bandas de tensión más características de este tipo de compuestos para los compuestos del **grupo 1C**.

Tabla 52. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
1c	22	1587	3293/3477
2c	18	1578	3423
3c	18	1578	3412

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos con fosfina ferroceno (*dppf*), **1c**, **2c** y **3c**, mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.



$R^2 = \text{H}$ (**1c**), Me (**2c**), Et (**3c**)

El sistema aromático que resulta es muy similar en su forma al de los compuestos ciclometalados tetranucleares de los que derivan, debiendo aparecer dos dobletes (H2 y H5) y un doblete de dobletes (H3). La señal de H5 se desdobra, a su vez, al acoplarse con un núcleo de fósforo de la difosfina. No obstante, no siempre se resuelven todos los acoplamientos en los espectros.

Se observa en todos los casos un fuerte desplazamiento hacia campo alto de la señal correspondiente al protón H5 con respecto a la posición de la señal en los espectros de los precursores. Este efecto es producido por los anillos fenílicos de la fosfina, que se orientan de modo que producen un efecto apantallante sobre dicha posición.

En los casos en que se resuelve su acoplamiento con el núcleo de fósforo, la señal correspondiente al protón H5 se muestra más compleja apareciendo como un aparente doblete de dobletes.

Las señales correspondientes a la fosfina coordinada aparecen, en los espectros realizados en CDCl_3 , en dos zonas, los protones de los anillos fenílicos aparecen en la zona aromática entre 7,3 y 7,6 ppm, y los protones de los anillos ciclopentadienilo aparecen entre 4,2 y 5,1 ppm. En algunos casos es posible diferenciar entre los protones de las diferentes posiciones de los anillos fenílicos de la fosfina, mientras que los protones de los anillos ciclopentadienilo son fácilmente diferenciables, siendo los protones en posición *orto* al átomo de fósforo los que aparecen a campo más bajo.

Las señales del metilo imínico (MeC=N) y del grupo tioamídico (NHR^2), aparecen en posiciones y con multiplicidad similares a las que se observan en los compuestos tetranucleares de los que derivan.

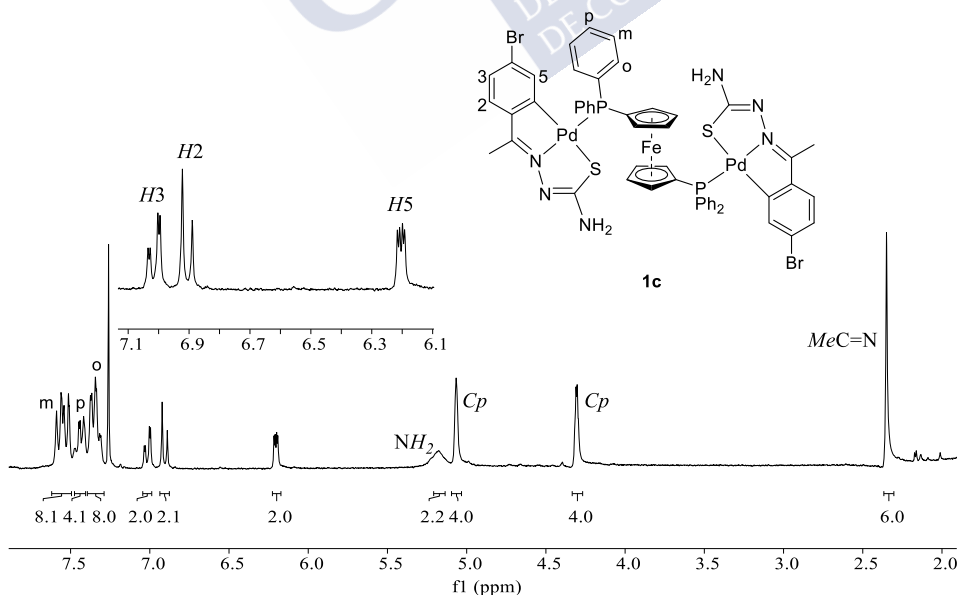


Imagen 69. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) del compuesto **1c**

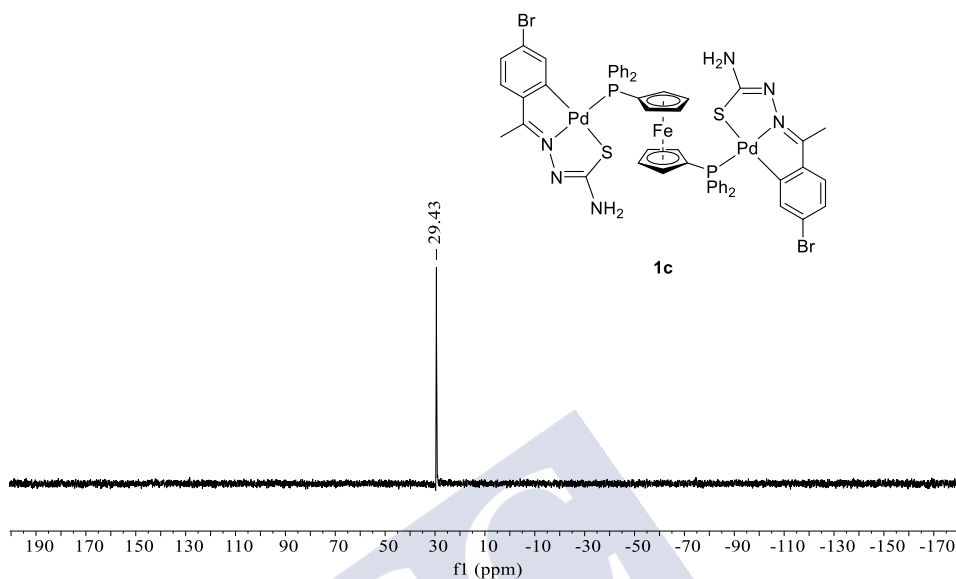


Imagen 70. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **1c**

El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que ambos núcleos son equivalentes ya que se observa una única señal singlete; además la posición en la que aparecen, *ca.* 29 ppm, desplazada hacia campo bajo con respecto a la posición en que aparece la señal de la fosfina libre (-18,8 ppm), indica que se encuentran coordinados al centro metálico.

Este hecho, unido a la presencia en los espectros de RMN de protón de una única señal para los distintos grupos del compuesto dinuclear, es indicativo de que los compuestos son simétricos en disolución. Lo mismo sucede en todos los compuestos similares que estudiaremos a continuación

Los datos inferidos de las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo de los compuestos ciclotmetalados con fosfina ferroceno del **grupo 1C** aparecen recogidas en la Tabla 53.

Tabla 53. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del grupo **1C**

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

1c	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,56 (m, 8H, <i>m</i> - PPh_2); 7,45 (t, $^3J=7,2$ Hz, 4H, <i>p</i> - PPh_2); 7,35 (m, 8H, <i>o</i> - PPh_2); 7,02 (dd, $^3J=8,1$ Hz, $^4J=1,8$ Hz, 2H, <i>H3</i>); 6,91 (d, $^3J=8,1$ Hz, 2H, <i>H2</i>); 6,20 (dd, $^4J_{\text{HP}}=4,1$ Hz, $^4J=1,8$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 5,18 (s, 4H, $2\times\text{NH}_2$); 5,07 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,31 (s, 4H, <i>Cp</i>); 2,35 (s, 6H, $2\times\text{MeC}=\text{N}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,43 (s)
2c	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,45 (m, 20H, PPh_2); 7,00 (d, $^3J=7,3$ Hz, 2H, <i>H3</i>); 6,90 (d, $^3J=7,3$ Hz, 2H, <i>H2</i>); 6,21 (s, 2H, <i>H5</i>); 5,05 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,75 (s, 2H, $2\times\text{NHMe}$); 4,29 (s, 4H, <i>Cp</i>); 2,97 (d, $^3J=5,0$ Hz, 6H, $2\times\text{NHMe}$); 2,36 (s, 6H, $2\times\text{MeC}=\text{N}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,25 (s)
3c	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,45 (m, 20H, PPh_2); 7,02 (d, $^3J=7,8$ Hz, 2H, <i>H3</i>); 6,91 (d, $^3J=7,8$ Hz, 2H, <i>H2</i>); 6,21 (dd, $^4J_{\text{HP}}=4,2$ Hz, $^4J=1,7$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 5,04 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,29 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,41 (m, 4H, $2\times\text{NHCH}_2\text{CH}_3$); 2,39 (s, 6H, $2\times\text{MeC}=\text{N}$); 1,19 (t, 6H, $^3J=7,2$ Hz, $2\times\text{NHCH}_2\text{CH}_3$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,24 (s)

4.4.2.2 Grupo 2C: Compuestos 5c, 6c, 7c

Análisis elemental

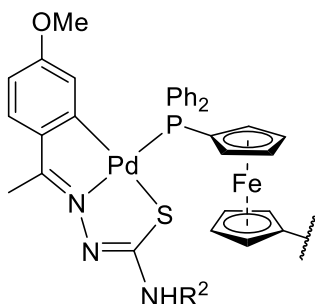
Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 54.

Tabla 54. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
5c	53,6/53,4	4,2/4,0	7,0/6,8	5,3/5,2
6c	54,3/54,2	4,4/4,2	6,8/6,7	5,2/5,2
7c	55,0/54,9	4,6/4,6	6,6/6,7	5,1/5,0

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 55 se muestran los datos de las bandas de tensión más características de este tipo de compuestos obtenidos de los espectros de los compuestos **5c**, **6c**, y **7c**.



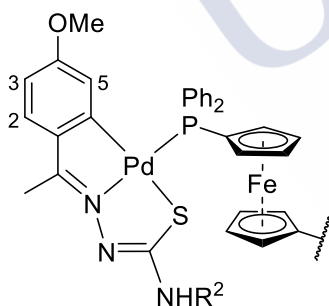
R² = H (**5c**), Me (**6c**), Et (**7c**)

Tabla 55. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
5c	10	1587	3293/3477
6c	7	1578	3423
7c	6	1578	3412

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos con fosfina ferroceno (*dppf*) del **grupo 2C**, mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.



R² = H (**5c**), Me (**6c**), Et (**7c**)

El sistema aromático que resulta es similar al de los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del **grupo 1C** pero, en este caso, debido al efecto del grupo metoxilo, es la señal del protón H2 la que aparece a campo más bajo, en torno a 7,0 ppm en cloroformo.

En todos los casos se observa el desplazamiento hacia campo alto, en comparación con la del precursor ciclometalado tetranuclear, de la señal del protón H5 (*vide supra*), y en ocasiones se puede observar acoplamiento de este último con el núcleo de fósforo. Este efecto de apantallamiento producido por los anillos fenílicos de la fosfina también se refleja en el desplazamiento, ca. 0,7 ppm, a campo alto de la señal del grupo metoxilo.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

Las señales correspondientes a la fosfina coordinada aparecen en la zona aromática, las debidas a los anillos fenílicos, y en el intervalo 4,2–5,1 ppm las de los protones de los anillos ciclopentadienilo. También se observan las señales del metilo imínico (MeC=N) y del grupo tioamídico (NHR²).

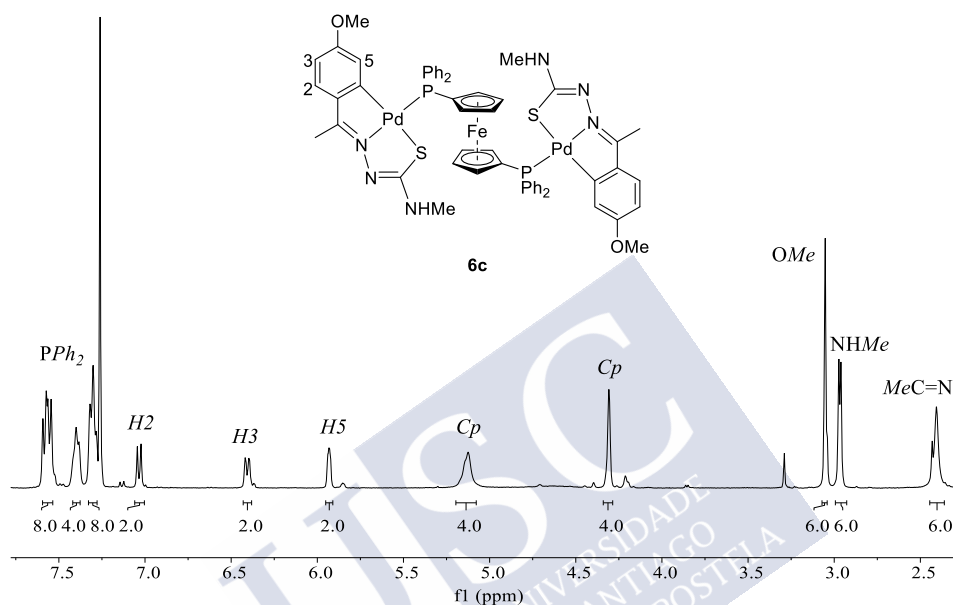


Imagen 71. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) del compuesto **6c**

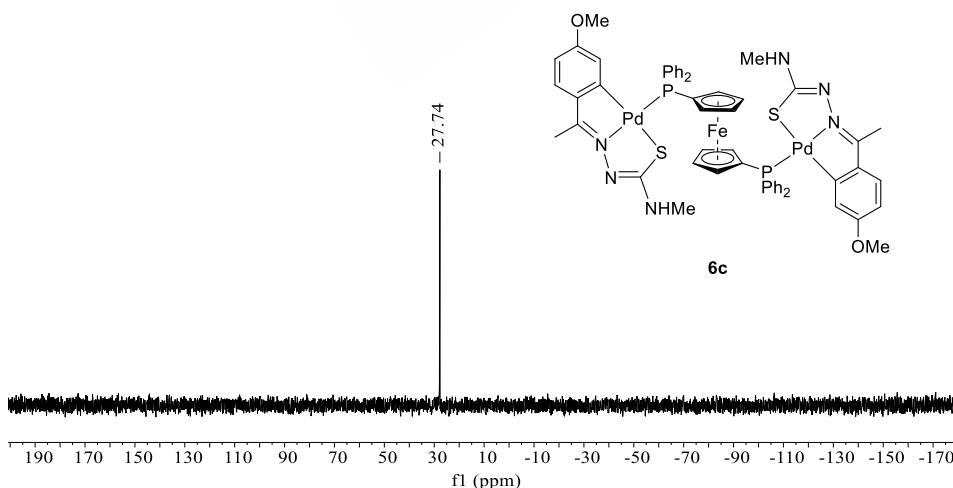


Imagen 72. Espectro de RMN de ³¹P-¹H (400 MHz, CDCl₃) del compuesto **6c**

El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que ambos fósforos son equivalentes y que se encuentran coordinados a un átomo metálico.

Los datos de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclotmetalados con fosfina ferroceno del **grupo 2C** aparecen recogidas en la Tabla 56.

Tabla 56. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclotmetalados con fosfina ferroceno del **grupo 2C**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

5c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,58 (m, 8H, <i>m</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,41 (t, $^3J=7,2$ Hz, 4H, <i>p</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,31 (m, 8H, <i>o</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,03 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 2); 6,40 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 3); 5,93 (dd, $^4J_{\text{HP}}=4,2$ Hz, $^4J=2,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 5); 5,15 (s, 8H, 2xNH ₂ , Cp); 4,32 (s, 4H, Cp); 3,06 (s, 6H, 2xOMe); 2,36 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 27,49 (s)
6c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, <i>m</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,39 (m, 4H, <i>p</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,30 (m, 8H, <i>o</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,03 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 2); 6,41 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 3); 5,93 (s, 2H, <i>H</i> 5); 5,12 (s, 4H, Cp); 4,31 (s, 4H, Cp); 3,05 (s, 6H, 2xOMe); 2,97 (d, $^3J=4,8$ Hz, 6H, 2xNHMe); 2,41 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 27,74 (s)
7c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, <i>m</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,39 (t, $^3J=6,8$ Hz, 4H, <i>p</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,29 (m, 8H, <i>o</i> - <i>PPh</i> ₂); 7,02 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 2); 6,39 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H</i> 3); 5,94 (s, 2H, <i>H</i> 5); 5,12 (s, 4H, Cp); 4,31 (s, 4H, Cp); 3,39 (m, 4H, 2xNHCH ₂ CH ₃); 3,06 (s, 6H, 2xOMe); 2,38 (s, 6H, 2xMeC=N); 1,17 (t, 6H, $^3J=7,1$ Hz, 2xNHCH ₂ CH ₃). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 30,65 (s)

4.4.2.3 Grupo 3C: Compuestos 9c, 10c, 11c, 12c

Análisis elemental

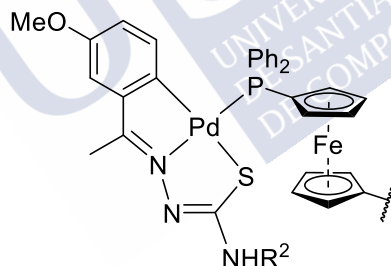
Los resultados obtenidos concuerdan con las estructuras con las estructuras propuestas. Los datos se recogen en la Tabla 57.

Tabla 57. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
9c	53,6/53,3	4,2/4,0	7,0/6,9	5,3/5,2
10c	54,3/54,4	4,4/4,3	6,8/6,7	5,2/5,0
11c	55,0/54,7	4,6/4,7	6,6/6,6	5,1/5,2
12c	58,2/57,9	4,3/4,0	6,2/6,0	4,7/4,8

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 58 se recogen las vibraciones de las bandas más representativas de los compuestos **9c**, **10c**, **11c**, y **12c**.



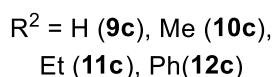
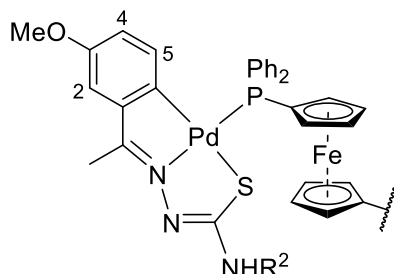
$R^2 = \text{H}$ (**9c**), Me (**10c**),
Et (**11c**), Ph(**12c**)

Tabla 58. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
9c	13	1590	3391/3453
10c	17	1597	3412
11c	14	1588	3422
12c	22	1596	3411

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos con fosfina ferroceno del grupo **3C**, mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.



En la zona aromática del espectro se observan dos señales; una que aparece a campo más bajo, en torno a 6,7 ppm en cloroformo, que se corresponde con el protón H2, y otra señal más compleja que engloba a los protones H4 y H5.

Las señales correspondientes a los protones de la fosfina aparecen en las mismas zonas y con la misma forma que para los compuestos del grupo **1C** y grupo **2C**. También se observan las señales del metilo imínico ($\text{MeC}=\text{N}$) y del grupo tioamídico (NHR^2).

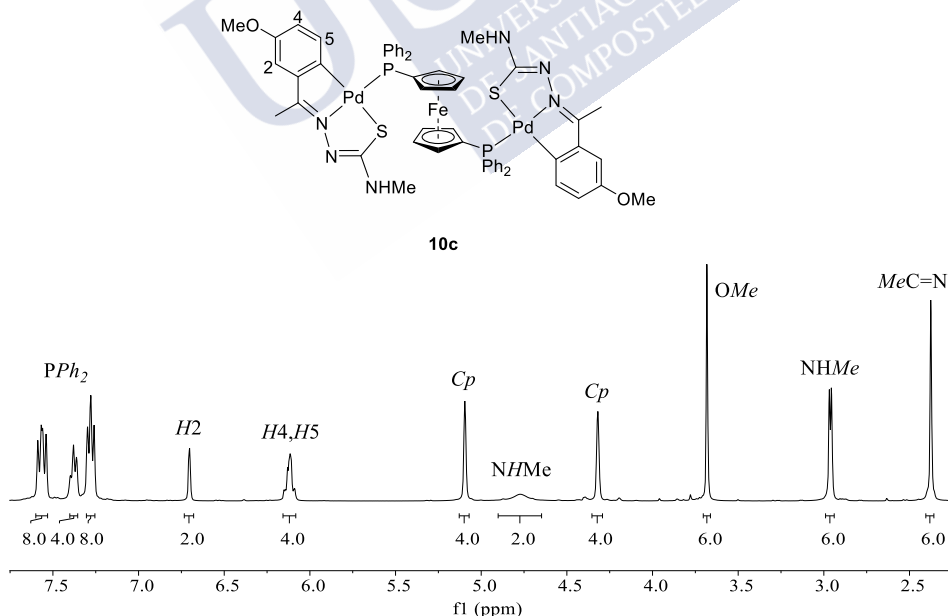


Imagen 73. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **10c**

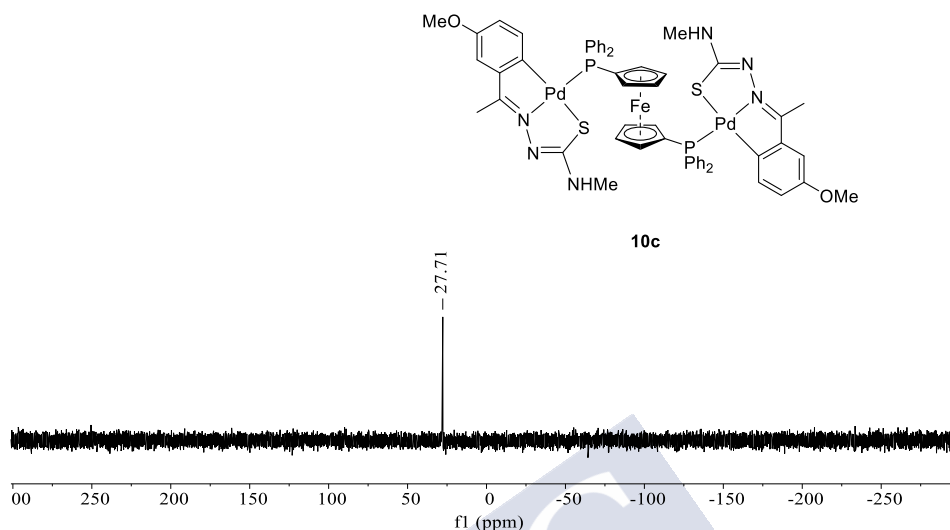


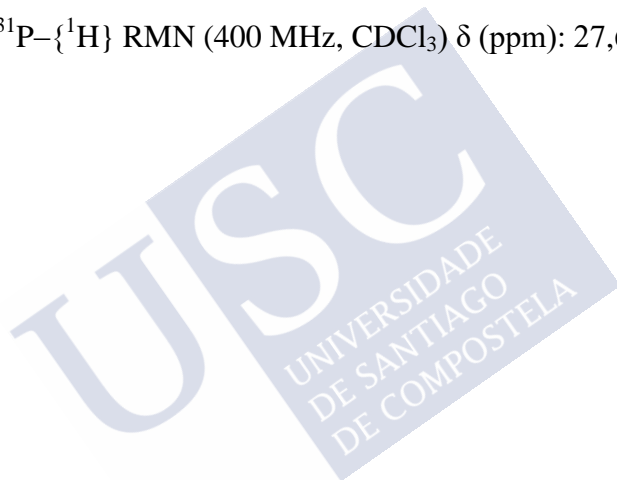
Imagen 74. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **10c**. El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que ambos fósforos son equivalentes y que se encuentran coordinados a un átomo metálico. En la Tabla 59 se muestran los datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos del grupo **3C**.

Tabla 59. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del grupo **3C**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

9c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,56 (m, 8H, <i>m</i> - PPh_2); 7,42 (t, $^3J=7,1$ Hz, 4H, <i>p</i> - PPh_2); 7,32 (m, 8H, <i>o</i> - PPh_2); 6,72 (d, $^4J=2,1$ Hz, 2H, <i>H2</i>); 6,15 (m, 4H, <i>H4H5</i>); 5,09 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,88 (s, 4H, 2x NH_2); 4,33 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,69 (s, 6H, 2x OMe); 2,43 (s, 6H, 2x $\text{MeC}=\text{N}$).
	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 27,71 (s)
10c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, <i>m</i> - PPh_2); 7,38 (t, $^3J=7,1$ Hz, 4H, <i>p</i> - PPh_2); 7,30 (m, 8H, <i>o</i> - PPh_2); 6,70 (s, 2H, <i>H2</i>); 6,12 (m, 4H, <i>H4H5</i>); 5,10 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,77 (s, 2H, 2x NHMe); 4,32 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,68 (s, 6H, 2x OMe); 2,96 (d, $^3J=4,8$ Hz, 6H, 2x NHMe); 2,38 (s, 6H, 2x $\text{MeC}=\text{N}$).
	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,80 (s)

- 11c** ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,56 (m, 8H, *m*- PPh_2); 7,39 (t, $^3J=6,9$ Hz, 4H, *p*- PPh_2); 7,29 (m, 8H, *o*- PPh_2); 6,70 (s, 2H, *H2*); 6,13 (m, 4H, *H4H5*); 5,09 (s, 4H, *Cp*); 4,72 (s, 2H, 2xNHCH₂CH₃); 4,32 (s, 4H, *Cp*); 3,69 (s, 6H, 2xOMe); 3,40 (m, 4H, 2xNHCH₂CH₃); 2,39 (s, 6H, 2xMeC=N); 1,17 (t, 6H, $^3J=7,2$ Hz, 2xNHCH₂CH₃).
- ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 27,67 (s)
- 12c** ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,46 (m, 28H, PPh_2 , *HaHa'HbHb'*); 6,97 (t, $^3J=7,3$ Hz, 2H, *Hc*); 6,77 (s, 2H, *H2*); 6,69 (s, 2H, 2xNHPh); 6,17 (m, 4H, *H4H5*); 5,14 (s, 4H, *Cp*); 4,37 (s, 4H, *Cp*); 3,70 (s, 6H, 2xOMe); 2,47 (s, 6H, 2xMeC=N).
- ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 27,68 (s)



4.4.2.4 Grupo 4C: Compuestos 13c, 14c, 15c, 16c

Análisis elemental

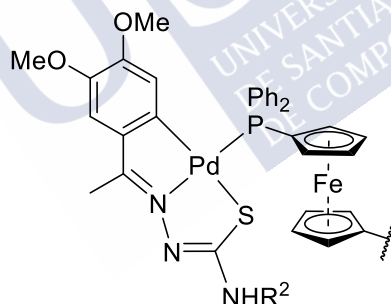
Del análisis elemental realizado a los productos obtenidos del **grupo 4C** se obtuvieron los resultados que se recogen en la Tabla 60.

Tabla 60. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
13c	53,0/52,8	4,3/4,2	6,6/6,6	5,1/5,1
14c	53,7/53,8	4,5/4,3	6,5/6,3	5,0/5,0
15c	54,4/54,4	4,7/4,6	6,3/6,3	4,8/4,9
16c	57,4/57,5	4,4/4,2	5,9/5,7	4,5/4,4

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 61 se recogen las posiciones de las bandas representativas de los compuestos **13c**, **14c**, **15c**, y **16c**, las cuales están de acuerdo con las estructuras planteadas.

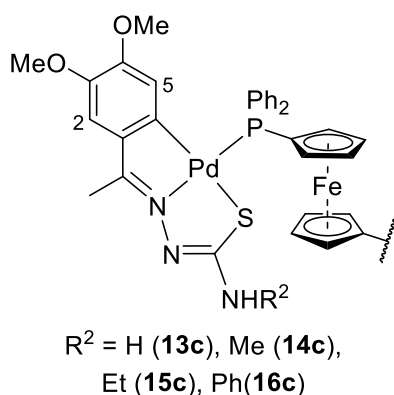


$R^2 = \text{H}$ (**13c**), Me (**14c**),
 Et (**15c**), Ph (**16c**)

Tabla 61. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
13c	15	1599	3390/3478
14c	18	1593	3409
15c	14	1592	3421
16c	28	1598	3420

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



En este caso el sistema aromático del anillo fenílico se simplifica enormemente observándose dos únicas señales. La señal que aparece a campo más bajo (a 6,7 ppm en cloroformo) es, en todos los casos, un singlete y se corresponde con el protón H2, mientras que la señal que atañe al protón H5 aparece, cuando se resuelve el acoplamiento con el núcleo de fósforo, como un doblete.

Esta señal como la debida al grupo metoxilo de la posición cuatro aparecen desplazadas a campo alto con respecto al compuesto del que derivan (*vide supra*).

Las señales correspondientes a los protones de la fosfina, al metilo imínico ($\text{MeC}=\text{N}$) y al grupo tioamídico (NHR^2) aparecen en las mismas zonas y con la misma multiplicidad que para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno de los grupos anteriores.

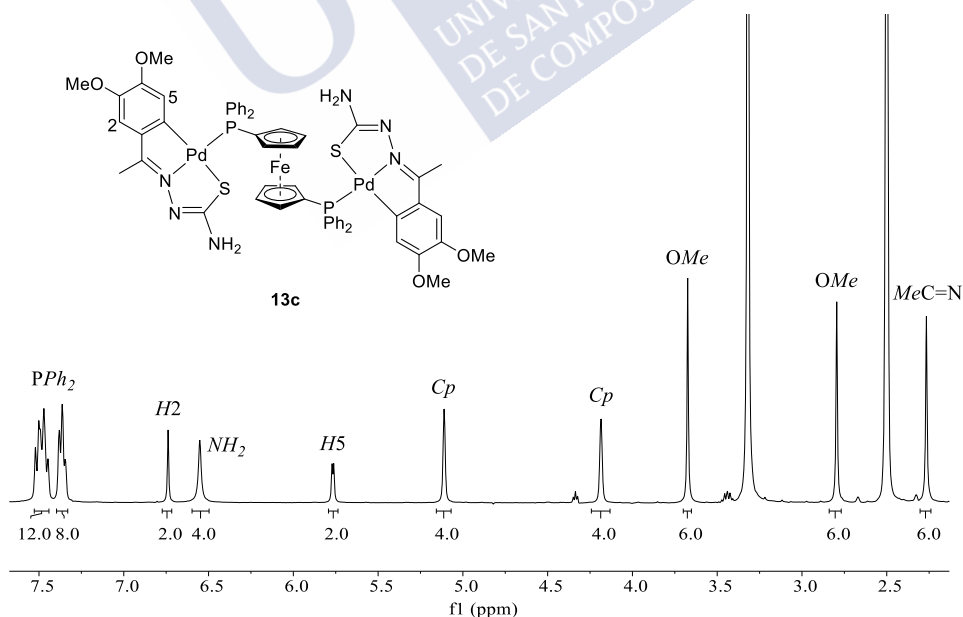


Imagen 75. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, dms0-d_6) del compuesto **13c**

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

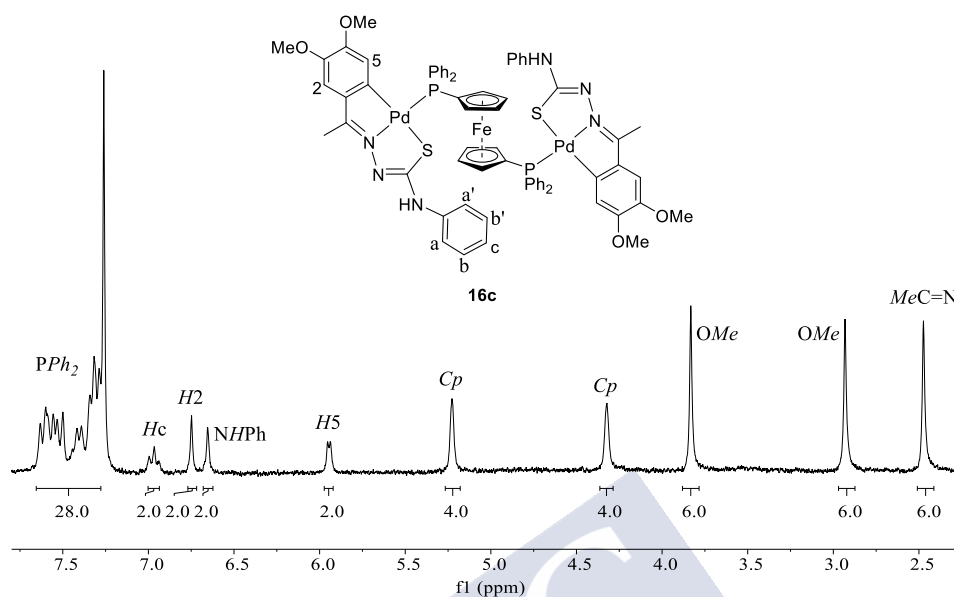


Imagen 76. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **16c**

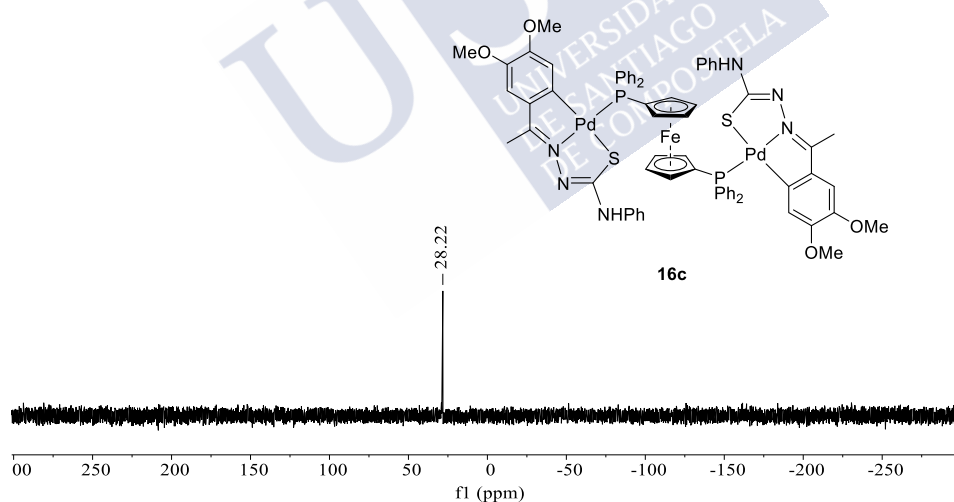


Imagen 77. Espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **16c**

La presencia de una señal singlete ca. 30 ppm en los espectros de RMN de fósforo indica, de nuevo, que ambos fósforos son equivalentes y que se encuentran coordinados a un átomo metálico.

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del **grupo 4C** aparecen recogidas en la Tabla 62.

Tabla 62. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del **grupo 4C**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

13c	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,48 (m, 12H, <i>m</i> -PPh $_2$, <i>p</i> -PPh $_2$); 7,37 (m, 8H, <i>o</i> -PPh $_2$); 6,74 (s, 2H, H $_2$); 6,55 (s, 4H, 2xNH $_2$); 5,77 (d, $^4J_{\text{HP}}=4,1$ Hz, 2H, H $_5$); 5,11 (s, 4H, Cp); 4,19 (s, 4H, Cp); 3,67 (s, 6H, 2xOMe); 2,80 (s, 6H, 2xOMe); 2,27 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 32,45 (s)
14c	^1H RMN (400 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, <i>m</i> -PPh $_2$); 7,39 (t, $^3J=7,0$ Hz, 4H, <i>p</i> -PPh $_2$); 7,30 (m, 8H, <i>o</i> -PPh $_2$); 6,69 (s, 2H, H $_2$); 5,91 (d, $^4J_{\text{HP}}=4,3$ Hz, 2H, H $_5$); 5,17 (s, 4H, Cp); 4,71 (s, 2H, 2xNHMe); 4,28 (s, 4H, Cp); 3,81 (s, 6H, 2xOMe); 2,97 (d, $^3J=4,9$ Hz, 6H, 2xNHMe); 2,92 (s, 6H, 2xOMe); 2,40 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 28,25 (s)
15c	^1H RMN (400 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 7,43 (m, 20H, PPh $_2$); 6,66 (s, 2H, H $_2$); 5,88 (s, 2H, H $_5$); 5,15 (s, 4H, Cp); 4,68 (s, 2H, 2xNHCH $_2$ CH $_3$); 4,25 (s, 4H, Cp); 3,78 (s, 6H, OMe); 3,37 (m, 4H, 2xNHCH $_2$ CH $_3$); 2,90 (s, 6H, 2xOMe); 2,35 (s, 6H, 2xMeC=N); 1,14 (t, 6H, $^3J=6,8$ Hz, 2xNHCH $_2$ CH $_3$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 28,25 (s)
16c	^1H RMN (250 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 7,47 (m, 28H, PPh $_2$, HaHa'HbHb'); 6,97 (t, $^3J=7,1$ Hz, 2H, Hc); 6,75 (s, 2H, H $_2$); 6,65 (s, 2H, 2xNHPH); 5,95 (d, $^4J_{\text{HP}}=3,6$ Hz, 2H, H $_5$); 5,23 (s, 4H, Cp); 4,32 (s, 4H, Cp); 3,83 (s, 6H, 2xOMe); 2,93 (s, 6H, 2xOMe); 2,47 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 28,22 (s)

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal del compuesto ciclometalado con fosfina ferroceno **14c** por evaporación lenta de una disolución en acetona.

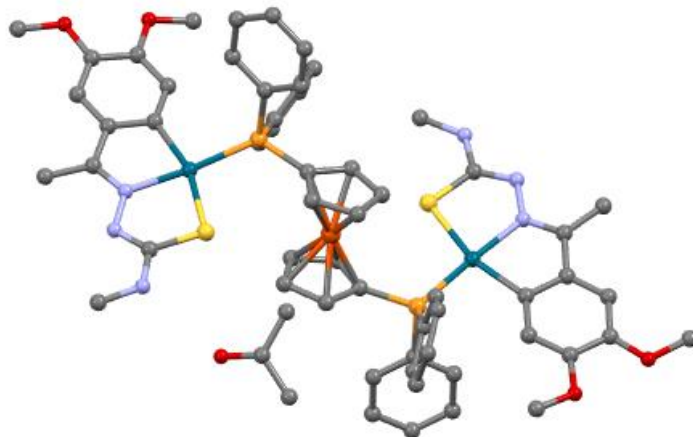


Imagen 78. Estructura cristalina del compuesto **14c**

Cristaliza en el sistema triclinico, en el grupo espacial P-1. La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto y una molécula de acetona. Las dos unidades de ligando metaladas se sitúan en dos planos casi paralelos (con un ángulo entre ellos de $2,82^\circ$).

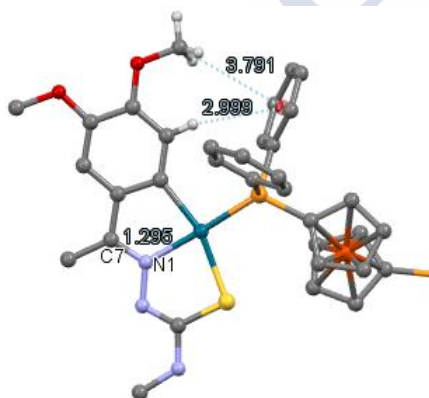


Imagen 79. Estructura cristalina de una parte del compuesto **14c**

La distancia del enlace imínico C7-N1 (1,295 Å) es más corta que en el caso del precursor ciclometalado, lo cual concuerda con los resultados observados en el desplazamiento de las bandas de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$.

También se puede observar como uno de los anillos fenílicos de la fosfina es perpendicular a la posición donde se encuentran el protón H5 y uno de los grupos metoxilo lo cual explica los efectos observados en los espectros de resonancia magnética nuclear sobre estas señales.

Por otro lado, los anillos ciclopentadienilo se colocan en una conformación casi eclipsada a pesar de ser una disposición de mayor energía.

Tabla 63. Datos cristalográficos del compuesto ciclotmetalado con fosfina ferroceno **14c**

Ligando	14c
Fórmula molecular	$C_{58}H_{58}FeN_6O_4P_2Pd_2S_2 \cdot C_3H_6O$
Masa molecular	1355,89
Temperatura	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11,148 (5) \text{ \AA}$; $\alpha = 86,251 (5)^\circ$ $b = 12,652 (5) \text{ \AA}$; $\beta = 84,791 (5)^\circ$ $c = 20,736 (5) \text{ \AA}$; $\gamma = 78,360 (5)^\circ$
Volumen	$2849 (18) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,580 \text{ Mg/m}^3$
Coef. de absorción	$1,061 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1384
Tamaño del cristal	$0,22 \times 0,15 \times 0,04 \text{ mm}^3$
Intervalo de θ	$0,987\text{--}26,373^\circ$
Intervalo de h, k, l	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 25$
Reflexiones medidas	87669
Reflexiones independientes	11617 [$R(int)=0,0444$]
Datos / restricciones / parámetros	11617 / 0 / 888
Bondad del ajuste según F^2	1,028
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0273$; $wR_2 = 0,0588$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0405$; $wR_2 = 0,0632$
Densidad electrónica residual máx y mín	$0,675$ y $-0,662 \text{ e/\AA}^3$

4.4.2.5 Grupo 5C: Compuestos 17c, 18c, 19c, 20c

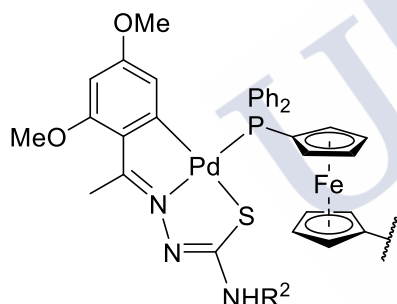
Análisis elemental

Los resultados de la determinación analítica de estos compuestos se recogen en la Tabla 64.

Tabla 64. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
17c	53,0/53,2	4,3/4,2	6,6/6,5	5,1/4,8
18c	53,7/53,7	4,5/4,5	6,5/6,3	5,0/4,8
19c	54,4/54,3	4,7/4,6	6,3/6,3	4,8/4,9
20c	57,4/57,3	4,4/4,4	5,9/5,8	4,5/4,5

Espectroscopía infrarroja



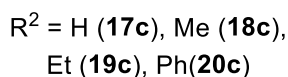
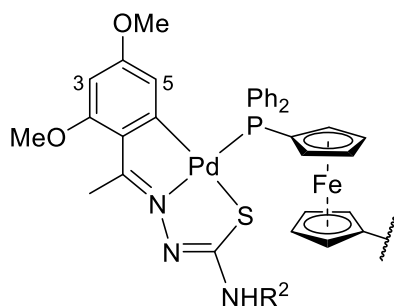
R² = H (**17c**), Me (**18c**),
Et (**19c**), Ph(**20c**)

Los espectros de IR están de acuerdo con la formulación previa de los compuestos. En la Tabla 65 se recogen los valores de los números de onda a los que aparecen las bandas típicas para los compuestos **17c**, **18c**, **19c**, y **20c**.

Tabla 65. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-H})$
17c	14	1594	3384/3434
18c	15	1596	3419
19c	12	1594	3426
20c	18	1600	3432

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



En los espectros de resonancia magnética de protón de los compuestos con fosfina ferroceno del **grupo 5C** se observan dos señales singlete en la zona aromática correspondientes a los protones H3 y H5. La señal del protón H5, en el caso del compuesto **17c**, aparece desdoblada como un doblete al resolverse el acoplamiento con un núcleo de fósforo de la difosfina.

Las demás señales, como se observa en la Tabla 66, aparecen en posiciones similares e igual multiplicidad que en los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno de los grupos anteriores

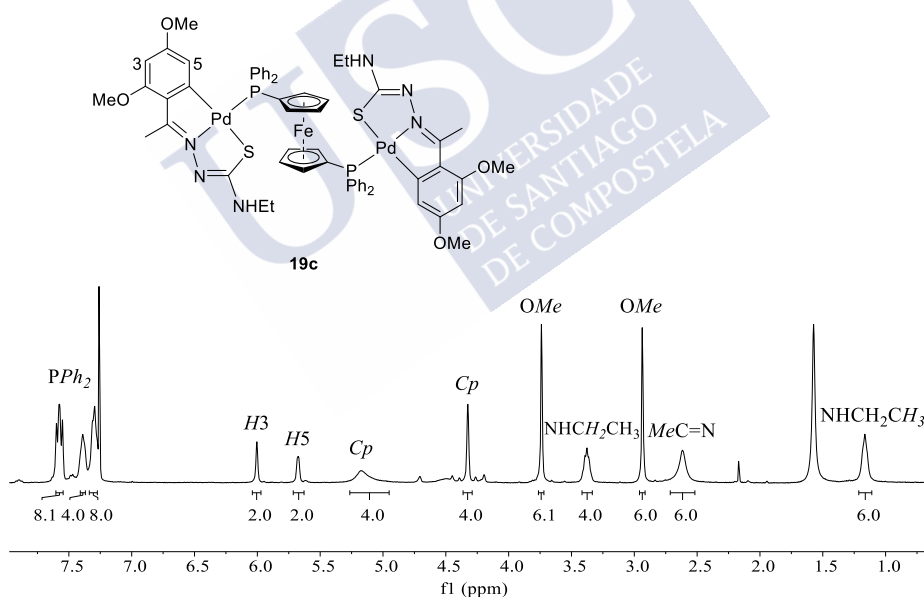


Imagen 80. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **19c**

El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que ambos núcleos son equivalentes y que se encuentran coordinados a un átomo metálico.

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del **grupo 5C** aparecen recogidas en la Tabla 66.

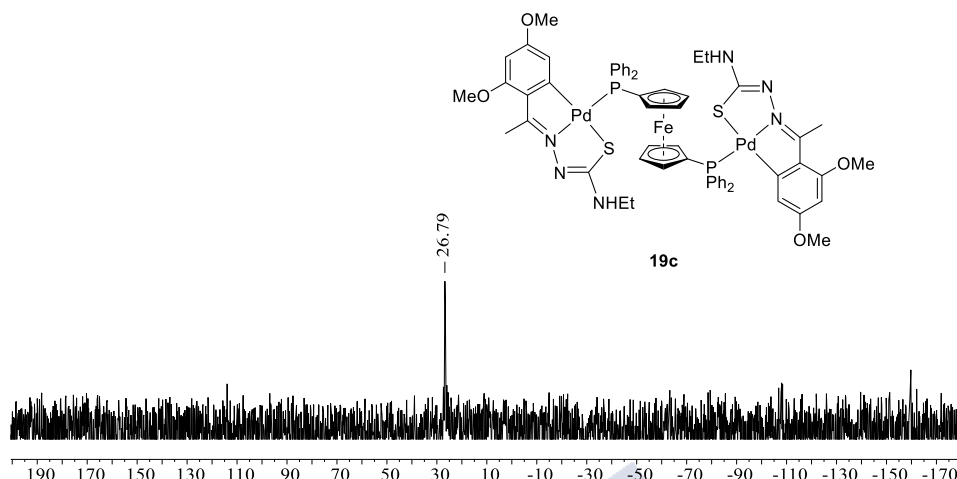


Imagen 81. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **19c**

Tabla 66. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno del **grupo 5C**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

17c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,47 (m, 20H, PPh_2); 6,03 (s, 2H, H_3); 5,66 (d, $^4J_{\text{HP}}=4,6$ Hz, 2H, H_5); 5,13 (s, 4H, Cp); 4,35 (s, 4H, Cp); 3,76 (s, 6H, 2xOMe); 2,96 (s, 6H, 2xOMe); 2,70 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 27,72 (s)
18c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, $m\text{-PPh}_2$); 7,39 (m, 4H, $p\text{-PPh}_2$); 7,30 (m, 8H, $o\text{-PPh}_2$); 6,00 (s, 2H, H_3); 5,67 (s, 2H, H_5); 5,15 (s, 4H, Cp); 4,32 (s, 4H, Cp); 3,74 (s, 6H, 2xOMe); 2,95 (s, 6H, 2xNHMe); 2,94 (s, 6H, 2xOMe); 2,63 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 26,98 (s)
19c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, $m\text{-PPh}_2$); 7,39 (m, 4H, $p\text{-PPh}_2$); 7,30 (m, 8H, $o\text{-PPh}_2$); 6,00 (s, 2H, H_3); 5,67 (s, 2H, H_5); 5,18 (s, 4H, Cp); 4,33 (s, 4H, Cp); 3,74 (s, 6H, 2xOMe); 3,38 (m, 4H, 2xNHCH ₂ CH ₃); 2,94 (s, 6H, 2xOMe); 2,62 (s, 6H, 2xMeC=N); 1,16 (m, 6H, 2xNHCH ₂ CH ₃). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 26,79 (s)

20c ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,42 (m, 28H, PPh_2 , $\text{HaHa}'\text{HbHb}'$); 6,94 (m, 2H, Hc); 6,55 (s, 2H, 2x NHPH); 6,02 (s, 2H, H3); 5,70 (s, 2H, H5); 5,22 (s, 4H, Cp); 4,35 (s, 4H, Cp); 3,76 (s, 6H, 2x OMe); 2,94 (s, 6H, 2x OMe); 2,69 (s, 6H, 2x $\text{MeC}=\text{N}$).

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 26,74 (s)

4.4.2.6 Grupo 6C: Compuestos 21c, 22c, 23c, 24c

Análisis elemental

Los resultados recopilados mediante el empleo de esta técnica para los compuestos del **grupo 6C** se muestran en la Tabla 67.

Tabla 67. Resultados obtenidos mediante análisis elemental

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
21c	52,4/52,2	4,4/4,2	6,3/6,4	4,8/4,8
22c	53,1/53,0	4,6/4,5	6,2/6,0	4,7/4,8
23c	53,7/53,4	4,8/4,7	6,1/6,0	4,6/4,3
24c	56,7/56,6	4,5/4,6	5,7/5,7	4,3/4,4

Espectroscopía infrarroja

En la

Tabla 68 se recogen los datos más significativos de IR para los compuestos **21c**, **22c**, **23c**, y **24c**.

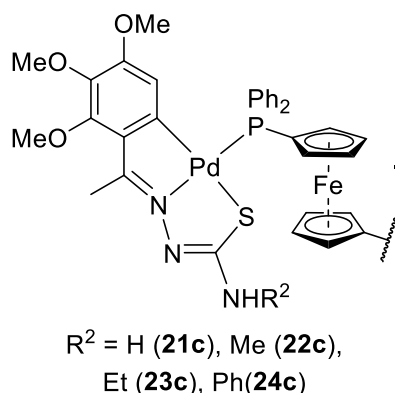
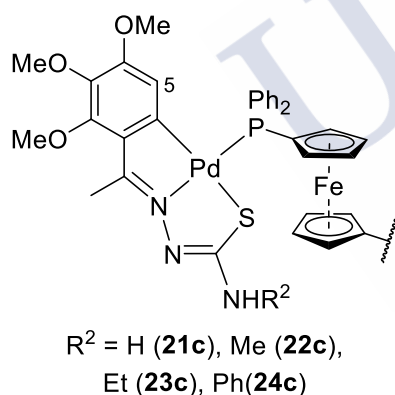


Tabla 68. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm^{-1}

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
21c	15	1578	3372/3421
22c	19	1585	3402
23c	17	1577	3415
24c	18	1574	3399

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



En los espectros de resonancia magnética de protón de los compuestos ciclotalados con fosfina ferroceno del **grupo 6C** solamente una de las posiciones del anillo aromático se encuentra sin sustituir, por tanto se observa únicamente la señal correspondiente a dicho protón (H5). Esta señal, aparece siempre como un doblete por acoplamiento con el núcleo de fósforo de la difosfina y, al igual que

la debida al grupo metoxilo de la posición 4, desplazada a campo alto con respecto al compuesto tetranuclear de partida

La demás señales se corresponden con lo esperado con las estructuras expuestas.

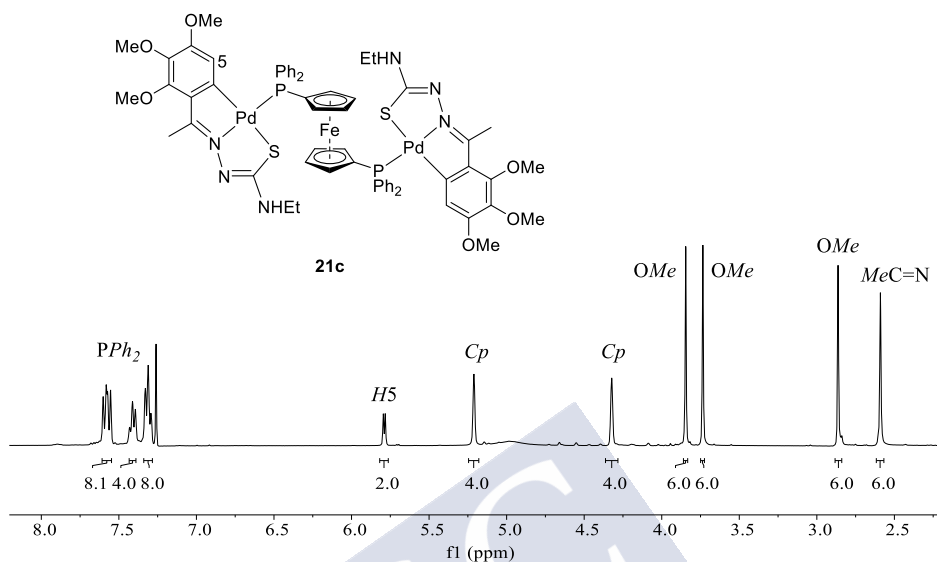


Imagen 82. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **21c**

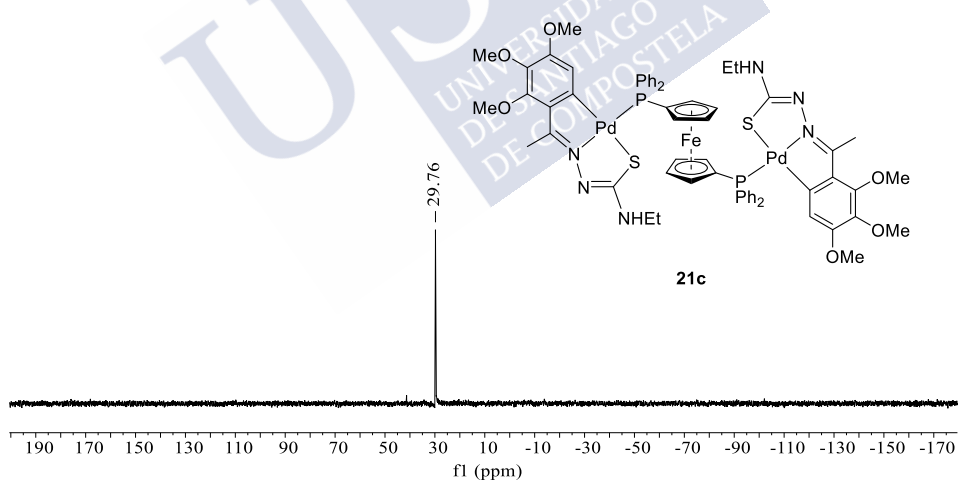


Imagen 83. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **21c**

El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que ambos fósforos son equivalentes y que se encuentran coordinados a un átomo metálico.

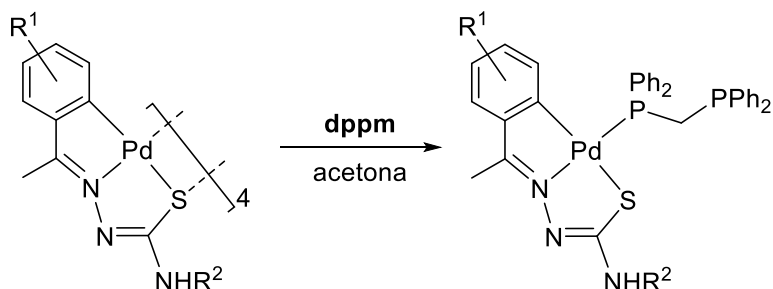
Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclotalados con fosfina ferroceno del **grupo 6C** aparecen recogidas en la Tabla 69.

Tabla 69. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos
ciclometalados con fosfina ferroceno del **grupo6C**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

21c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,58 (m, 8H, <i>m</i> - PPh_2); 7,41 (t, $^3J=7,3$ Hz, 4H, <i>p</i> - PPh_2); 7,31 (m, 8H, <i>o</i> - PPh_2); 5,79 (d, $^4J_{\text{HP}}=5,0$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 5,21 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,32 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,85 (s, 6H, 2xOMe); 3,73 (s, 6H, 2xOMe); 2,86 (s, 6H, 2xOMe); 2,59 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,76 (s)
22c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,57 (m, 8H, <i>m</i> - PPh_2); 7,39 (t, $^3J=7,1$ Hz, 4H, <i>p</i> - PPh_2); 7,29 (m, 8H, <i>o</i> - PPh_2); 5,80 (d, $^4J_{\text{HP}}=4,7$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 5,20 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,31 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,84 (s, 6H, 2xOMe); 3,74 (s, 6H, 2xOMe); 2,95 (d, $^3J=4,9$ Hz, 6H, 2xNHMe); 2,86 (s, 6H, 2xOMe); 2,62 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,63 (s)
23c	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,48 (m, 20H, PPh_2); 5,77 (d, $^4J_{\text{HP}}=4,2$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 5,10 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,35 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,86 (s, 6H, 2xOMe); 3,74 (s, 6H, 2xOMe); 3,44 (m, 4H, 2xNHCH ₂ CH ₃); 2,86 (s, 6H, 2xOMe); 2,82 (s, 6H, 2xMeC=N); 1,26 (m, 6H, 2xNHCH ₂ CH ₃). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 28,12 (s)
24c	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,47 (m, 28H, PPh_2 , <i>HaHa'HbHb'</i>); 6,96 (t, $^3J=7,2$ Hz, 2H, <i>Hc</i>); 6,61 (s, 2H, 2xNHPh); 5,83 (d, $^4J_{\text{HP}}=4,8$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 5,24 (s, 4H, <i>Cp</i>); 4,36 (s, 4H, <i>Cp</i>); 3,87 (s, 6H, 2xOMe); 3,75 (s, 6H, 2xOMe); 2,87 (s, 6H, 2xOMe); 2,72 (s, 6H, 2xMeC=N). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29,64 (s)

4.4.3 Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm



Para la síntesis de los compuestos con dppm se introducen 20 mg de compuesto ciclometalado junto con la cantidad correspondiente de difosfina en un tubo Radleys y se realizan tres ciclos de vacío-nitrógeno. A continuación, se introducen 10 cm³ de acetona previamente desoxigenada. La mezcla se agita a 50 °C durante 24 horas.

Los productos obtenidos se precipitan en diclorometano-hexano se separan por centrifugación y se secan a vacío. No se ha conseguido aislar el compuesto **8d**.

Tabla 70. Cantidades de difosfina utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm

Producto	dppm (mg)	R ¹	R ²
1d	21	<i>4-Br</i>	<i>H</i>
2d	20	<i>4-Br</i>	<i>Me</i>
3d	19	<i>4-Br</i>	<i>Et</i>
5d	23	<i>4-OMe</i>	<i>H</i>
6d	22	<i>4-OMe</i>	<i>Me</i>
7d	21	<i>4-OMe</i>	<i>Et</i>
8d	19	<i>4-OMe</i>	<i>Ph</i>

4.4.4 Estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm

La discusión sobre la formación de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm se realizará de modo global debido a la similitud de los resultados obtenidos.

Análisis elemental

En el análisis realizado del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en los compuestos ciclometalados con fosfina dppm los resultados obtenidos, recogidos en la Tabla 71, concuerdan con la estructura, con la fosfina actuando como ligando monodentado, propuesta.

Tabla 71. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
1d	53,7/53,6	4,0/4,0	5,5/5,6	4,2/4,0
2d	54,2/54,1	4,2/4,4	5,4/5,4	4,1/4,0
3d	54,8/54,6	4,3/4,4	5,3/5,1	4,1/4,1
5d	59,0/59,0	4,7/4,9	5,9/5,8	4,5/4,3
6d	59,6/59,3	4,9/4,8	5,8/5,6	4,4/4,3
7d	60,0/60,1	5,0/5,1	5,7/5,5	4,3/4,2

Espectroscopía infrarroja

En estos compuesto al igual que los anteriores, la coordinación del núcleo de fósforo al átomo de paladio hace que la retrodonación de carga hacia el nitrógeno imínico sea menor; lo que se traduce en un desplazamiento a números de onda mayores, de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ con respecto a los compuestos tetranucleares de los que proceden.

En la Tabla 72 se recogen los datos más significativos de IR para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm.

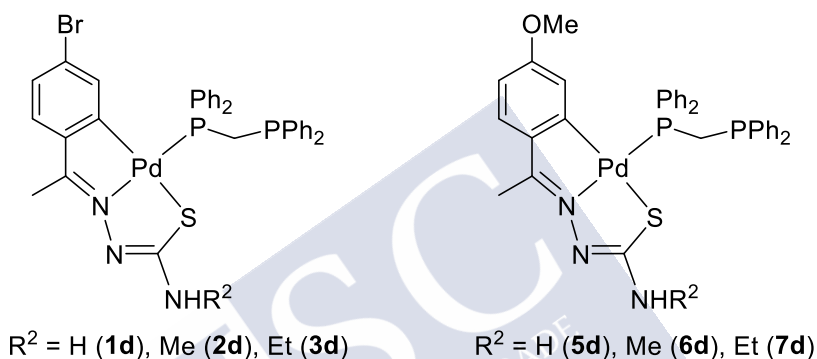
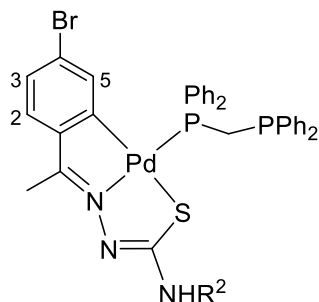


Tabla 72. Asignación de las bandas de tensión de enlace para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm en cm^{-1}

Ligando	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
1d	29	1594	3286/3462
2d	27	1587	3451
3d	22	1582	3436
5d	2	1575	3285/3466
6d	7	1578	3445
7d	5	1577	3435

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.



R² = H (**1d**), Me (**2d**), Et (**3d**)

El sistema aromático que resulta del anillo fenílico es similar en su forma al de los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno, observándose tres señales diferenciadas, una para cada posición no sustituida del anillo.

En todos los casos se observa un fuerte desplazamiento hacia campo alto de la señal correspondiente al protón H5 con respecto a la posición que presenta en los espectros de los compuestos tetranucleares precursores. Lo mismo sucede con la señal del metoxilo en los espectros de los compuestos **5d-7d**.

En algunos casos se puede observar que la señal correspondiente al protón H5 se acopla con el núcleo de fósforo.

Las posiciones de las señales de los protones H2 y H3 aparecen intercambiadas dependiendo del sustituyente de la posición cuatro; cuando el sustituyente es bromo la señal que se observa a campo más bajo se corresponde con el protón H3, mientras que, cuando el sustituyente es un grupo metoxilo la señal observada a campo más bajo se corresponde con el protón H2.

Las señales correspondientes a los protones de la fosfina coordinada aparecen en dos zonas, los protones de los anillos fenílicos aparecen entre 7,3 y 7,6 ppm, y los protones de grupo metileno aparecen *ca.* 3,3 ppm en cloroformo.

También se observan las señales del metilo imínico (MeC=N) y del grupo tioamídico (NHR²).

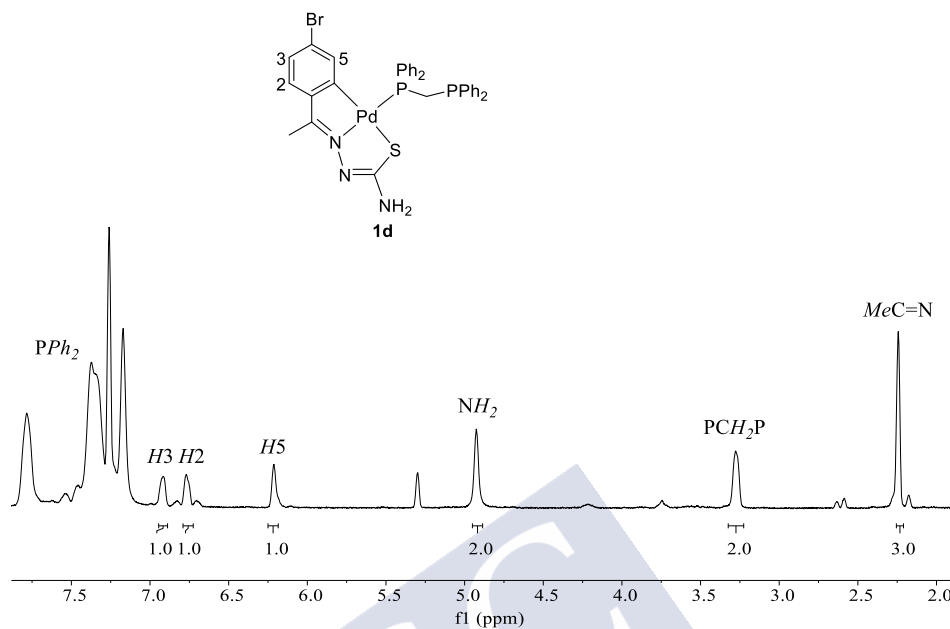


Imagen 84. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **1d**

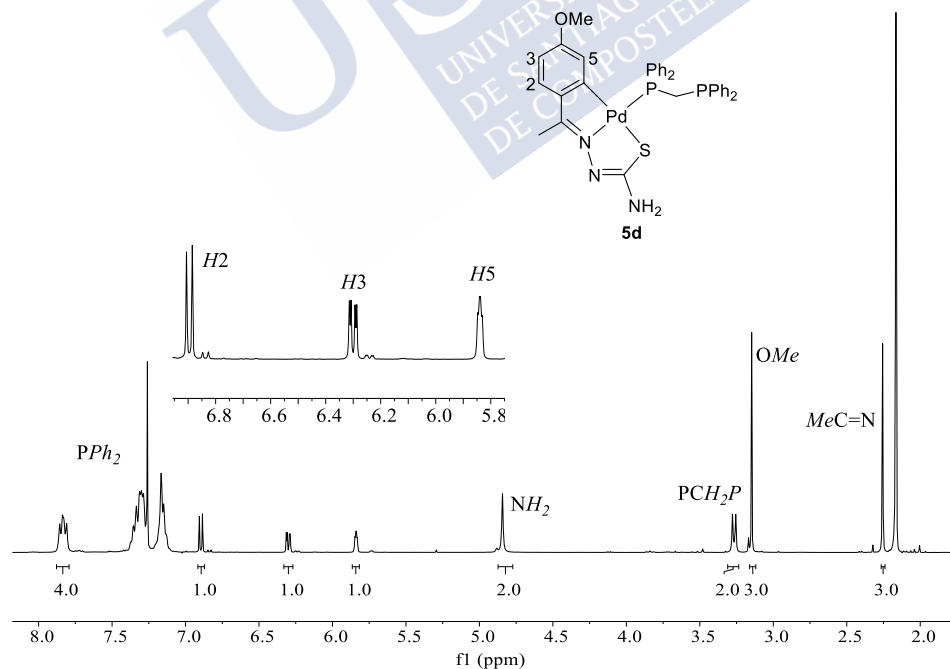


Imagen 85. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **5d**

El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que existen dos tipos de fósforos diferentes, uno de ellos tiene una naturaleza más parecida a los núcleos de fósforo de la fosfina libre (-25 ppm); mientras que el otro se desplaza fuertemente hacia campo bajo lo cual indica la coordinación de este último al centro metálico.

Los datos extraídos de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm aparecen recogidas en la Tabla 73.

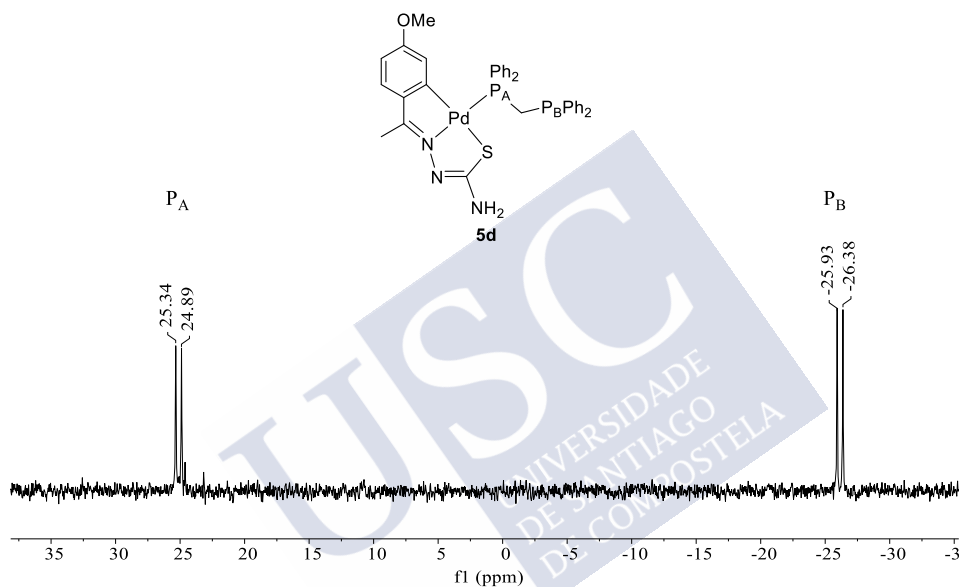


Imagen 86. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **5d**

Tabla 73. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm

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

1d	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,48 (m, 20H, PPh_2); 6,91 (s, 1H, H_3); 6,77 (s, 1H, H_2); 6,21 (s, 1H, H_5); 4,93 (s, 2H, NH_2); 3,27 (s, 2H, PCH_2P); 2,24 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 25,56 (d, $^2J=78,7$ Hz, P_A); -24,06 (d, $^2J=78,7$ Hz, P_B)
-----------	---

- 2d** ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,45 (m, 20H, PPh_2); 6,95 (dd, $^3J=8,1$ Hz, $^4J=1,9$ Hz, 1H, H_3); 6,79 (d, $^3J=8,1$ Hz, 1H, H_2); 6,21 (d, $^4J=1,9$ Hz, 1H, H_5); 3,27 (m, 2H, PCH_2P); 2,99 (d, $^3J=4,9$ Hz, 3H, NHMe); 2,36 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 34,13 (d, $^2J=77,6$ Hz, P_A); -30,76 (d, $^2J=77,6$ Hz, P_B)
- 3d** ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,42 (m, 20H, PPh_2); 6,98 (d, $^3J=7,9$ Hz, 1H, H_3); 6,80 (d, $^3J=7,9$ Hz, 1H, H_2); 6,19 (s, 1H, H_5); 3,44 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 3,31 (m, 2H, PCH_2P); 2,45 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$); 1,24 (m, 3H, NHCH_2CH_3).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 25,08 (d, $^2J=90,0$ Hz, P_A); -24,24 (d, $^2J=90,0$ Hz, P_B)
- 5d** ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85 (m, 4H, PPh_2); 7,31 (m, 8H, PPh_2); 7,16 (m, 8H, PPh_2); 6,90 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, H_2); 6,30 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, H_3); 5,84 (m, 1H, H_5); 4,84 (s, 2H, NH_2); 3,27 (m, 2H, PCH_2P); 3,15 (s, 3H, OMe); 2,35 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 25,12 (d, $^2J=72,4$ Hz, P_A); -26,15 (d, $^2J=72,4$ Hz, P_B)
- 6d** ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,83 (m, 4H, PPh_2); 7,27 (m, 16H, PPh_2); 6,92 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, H_2); 6,31 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, H_3); 5,85 (s, 1H, H_5); 3,26 (m, 2H, PCH_2P); 3,14 (s, 3H, OMe); 2,97 (d, $^3J=4,8$ Hz, 3H, NHMe); 2,33 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 25,18 (d, $^2J=73,5$ Hz, P_A); -26,64 (d, $^2J=73,5$ Hz, P_B)
- 7d** ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,82 (m, 4H, PPh_2); 7,26 (m, 16H, PPh_2); 6,92 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, H_2); 6,33 (d, $^3J=8,3$ Hz, 1H, H_3); 5,83 (s, 1H, H_5); 3,41 (m, 2H, NHCH_2CH_3); 3,28 (m, 2H, PCH_2P); 3,17 (s, 3H, OMe); 2,35 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$); 1,21 (t, 3H, $^3J=7,0$ Hz, NHCH_2CH_3).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 25,06 (d, $^2J=74,6$ Hz, P_A); -26,74 (d, $^2J=74,6$ Hz, P_B)

4.4.5 Síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py

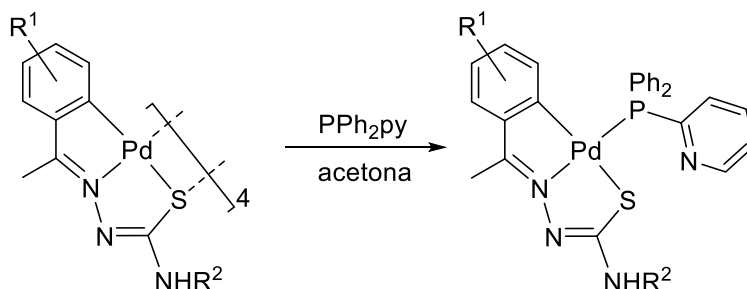


Tabla 74. Cantidades de fosfina utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py

Producto	PPh ₂ py (mg)	R ¹	R ²
5e	16	4-OMe	H
6e	15	4-OMe	Me
7e	15	4-OMe	Et
8e	13	4-OMe	Ph

Para la síntesis de los compuestos derivados de la fosfina PPh₂py se sigue el procedimiento descrito en el apartado anterior.

4.4.6 Estudio de los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py

Análisis elemental

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 75 y concuerdan con las estructuras propuestas.

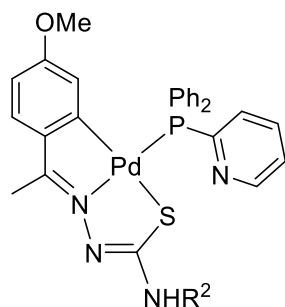
Tabla 75. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
5e	54,9/54,5	4,3/4,2	9,5/9,3	5,4/5,3
6e	55,6/55,8	4,5/4,4	9,3/9,2	5,3/5,4
7e	56,3/56,3	4,7/4,6	9,1/8,9	5,2/5,0
8e	59,4/59,2	4,4/4,2	8,4/8,3	4,8/4,7

Espectroscopía infrarroja

En los espectros de IR de este grupo de compuestos se observa de nuevo el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda superiores con respecto a los compuestos precursores, como consecuencia de la coordinación del núcleo de fósforo al átomo de paladio (*vide supra*).

En la Tabla 76 se recogen los datos correspondientes a las bandas de tensión más características para los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py.



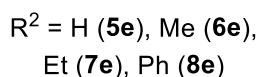
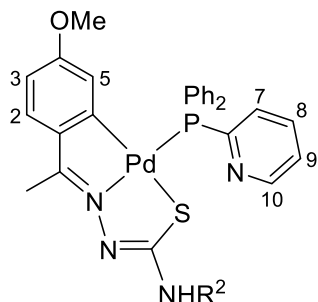
R² = H (**5e**), Me (**6e**),
Et (**7e**), Ph (**8e**)

Tabla 76. Asignación de las bandas de tensión de enlace en cm⁻¹

Ligando	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
5e	23	1600	3320/3457
6e	11	1582	3366
7e	10	1582	3384
8e	25	1602	3386

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos ciclometalados con fosfina PPh_2py , mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.



El sistema aromático que resulta del anillo principal en este grupo de compuestos es similar al de los compuestos ciclometalados con fosfina $dppm$, sin embargo, la presencia en esa zona del espectro de las señales debidas a los protones de los anillos fenílicos y del anillo de piridina de la difosfina provoca que no siempre se puedan asignar los tres protones correctamente.

Sí es posible diferenciar la señal correspondiente al protón H5 ya que esta se encuentra desplazada hacia campo alto y se distancia del resto de señales de la zona aromática como consecuencia del apantallamiento producido por uno de los fenilos de la fosfina. También se observan con claridad las señales de los protones H10 y H8 por el efecto contrario, pues aparecen hacia campo bajo con respecto a la zona aromática del espectro. La señal del grupo metoxilo se encuentra, asimismo, desplazada a campo alto por el apantallamiento mencionado.

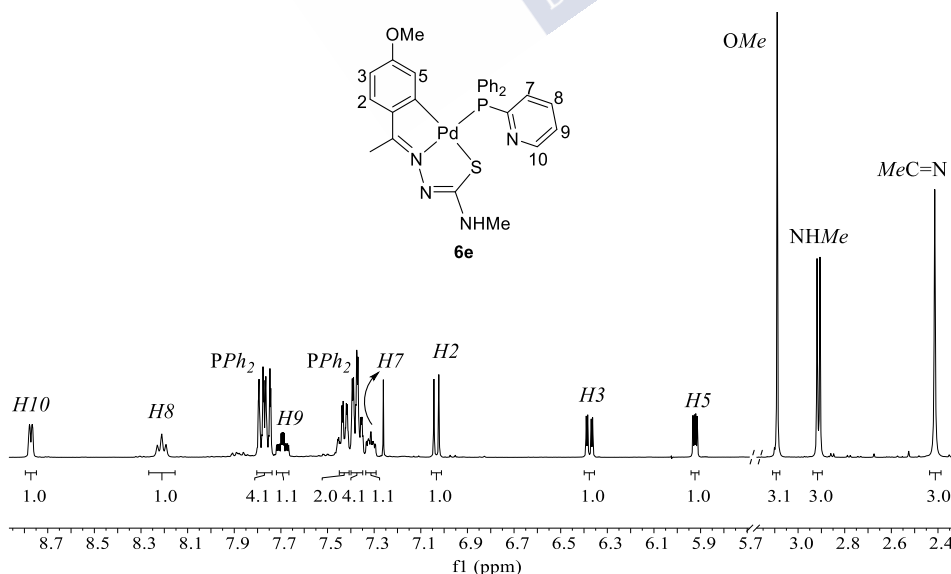


Imagen 87. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) del compuesto **6e**

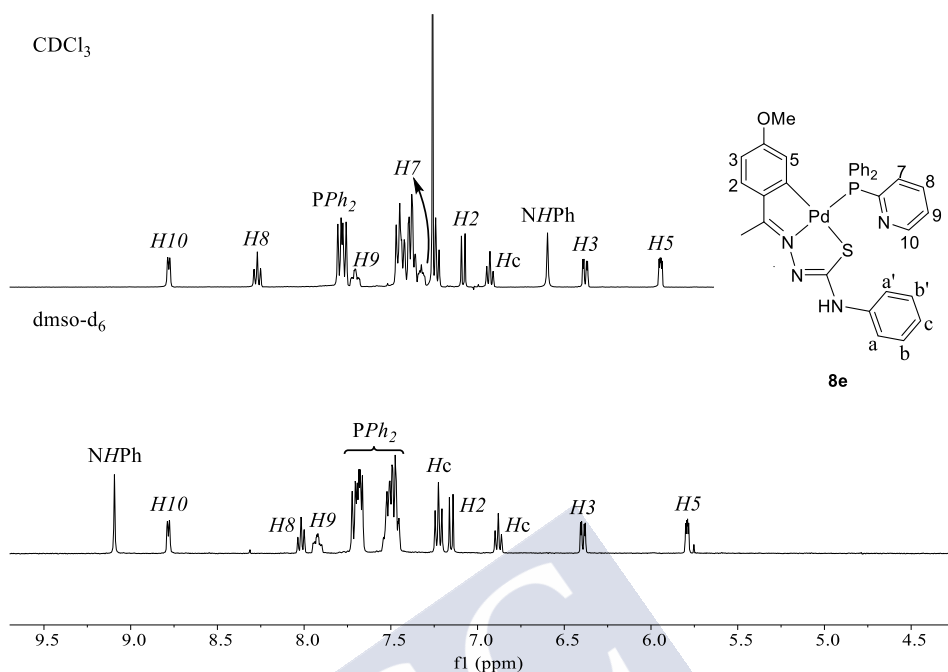


Imagen 88. Espectro comparativo de RMN de ^1H del compuesto **8e** en CDCl_3 y dmsd-d_6

También se observan las señales del metilo imínico ($\text{MeC}=\text{N}$) y del grupo tioamídico (NHR^2).

El análisis de los espectros de RMN de fósforo indica que el átomo de fósforo se encuentra en todos los casos coordinado al núcleo metálico ya que se observa un desplazamiento de la señal hacia campo bajo con respecto al valor de la señal de la fosfina libre (-6,7 ppm en cloroformo).

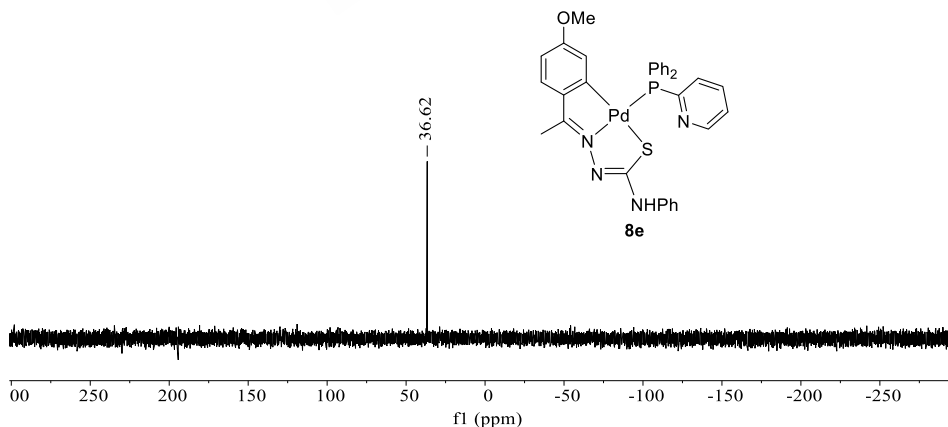


Imagen 89. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **8e**

Los datos de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py aparecen recogidas en la Tabla 77.

Tabla 77. Datos de RMN de ¹H y de ³¹P-^{{1}H} para los compuestos ciclometalados con fosfina PPh₂py

Datos de RMN de ¹H y de ³¹P-^{{1}H}	
5e	<p>¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,79 (d, ³J=4,7 Hz, 1H, H10); 8,15 (t, ³J=7,3 Hz, 1H, H8); 7,76 (m, 4H, <i>m</i>-PPh₂); 7,71 (m, 1H, H9); 7,46 (m, 2H, <i>p</i>-PPh₂); 7,39 (m, 4H, <i>o</i>-PPh₂); 7,34 (m, 1H, H7); 7,05 (d, ³J=8,5 Hz, 1H, H2); 6,39 (dd, ³J=8,5 Hz, ⁴J=2,5 Hz, 1H, H3); 5,91 (dd, ⁴J_{HP}=5,0 Hz, ⁴J=2,5 Hz, 1H, H5); 3,10 (s, 3H, OMe); 2,44 (s, 3H, MeC=N).</p> <p>³¹P-^{{1}H} RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 39,36 (s)</p>
6e	<p>¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,77 (d, ³J=4,7 Hz, 1H, H10); 8,21 (t, ³J=7,3 Hz, 1H, H8); 7,77 (m, 4H, <i>m</i>-PPh₂); 7,69 (m, 1H, H9); 7,43 (dd, ³J=7,2 Hz, ⁴J=1,8 Hz, 2H, <i>p</i>-PPh₂); 7,37 (m, 4H, <i>o</i>-PPh₂); 7,32 (m, 1H, H7); 7,03 (d, ³J=8,4 Hz, 1H, H2); 6,38 (dd, ³J=8,4 Hz, ⁴J=2,5 Hz, 1H, H3); 5,92 (dd, ⁴J_{HP}=4,9 Hz, ⁴J=2,5 Hz, 1H, H5); 3,09 (s, 3H, OMe); 2,91 (d, ³J=5,0 Hz, 3H, NHMe); 2,44 (s, 3H, MeC=N).</p> <p>³¹P-^{{1}H} RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 39,21 (s)</p>
7e	<p>¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,77 (d, ³J=4,6 Hz, 1H, H10); 8,25 (t, ³J=7,3 Hz, 1H, H8); 7,78 (m, 4H, <i>m</i>-PPh₂); 7,69 (m, 1H, H9); 7,42 (m, 2H, <i>p</i>-PPh₂); 7,37 (m, 4H, <i>o</i>-PPh₂); 7,31 (m, 1H, H7); 7,02 (d, ³J=8,4 Hz, 1H, H2); 6,37 (dd, ³J=8,4 Hz, ⁴J=2,5 Hz, 1H, H3); 5,93 (dd, ⁴J_{HP}=4,8 Hz, ⁴J=2,5 Hz, 1H, H5); 3,35 (m, 2H, NHCH₂CH₃); 3,09 (s, 3H, OMe); 2,38 (s, 3H, MeC=N); 1,12 (t, ³J=7,2 Hz, 3H, NHCH₂CH₃).</p> <p>³¹P-^{{1}H} RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 39,12 (s)</p>

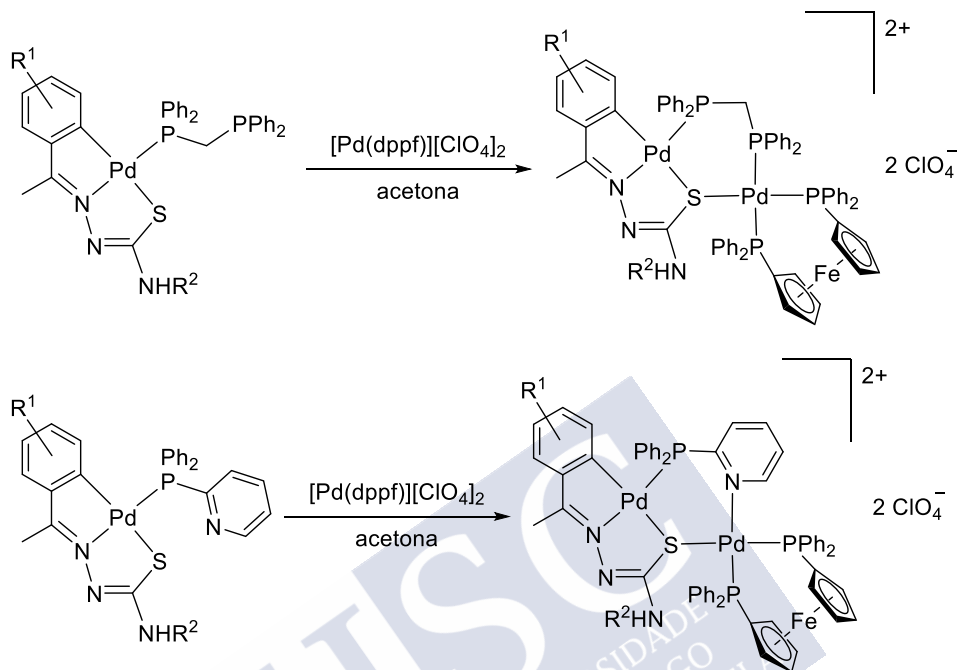
8e ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,78 (d, $^3J=4,6$ Hz, 1H, *H10*); 8,27 (t, $^3J=7,5$ Hz, 1H, *H8*); 7,79 (m, 4H, *m-PPh}_2*); 7,71 (m, 1H, *H9*); 7,44 (m, 4H, *p-PPh}_2*, *HaHa'*); 7,38 (m, 4H, *o-PPh}_2*); 7,33 (m, 1H, *H7*); 7,24 (m, 2H, *HbHb'*); 7,08 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, *H2*); 6,93 (t, $^3J=7,3$ Hz, 1H, *Hc*); 6,60 (s, 1H, *NHPh*); 6,38 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, *H3*); 5,94 (dd, $^4J_{HP}=4,6$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, *H5*); 3,10 (s, 3H, *OMe*); 2,45 (s, 3H, *MeC=N*).

^1H RMN (400 MHz, dmsO-d_6) δ (ppm): 9,09 (s, 1H, *NHPh*); 8,78 (d, $^3J=4,5$ Hz, 1H, *H10*); 8,02 (t, $^3J=7,3$ Hz, 1H, *H8*); 7,93 (m, 1H, *H9*); 7,69 (m, 6H, *m-PPh}_2*, *HaHa'*); 7,50 (m, 7H, *o-PPh}_2*, *HbHb'*, *H7*); 7,23 (t, $^3J=7,3$ Hz, 2H, *p-PPh}_2*); 7,15 (d, $^3J=8,4$ Hz, 1H, *H2*); 6,88 (t, $^3J=7,3$ Hz, 1H, *Hc*); 6,39 (dd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, *H3*); 5,79 (dd, $^4J_{HP}=4,5$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 1H, *H5*); 3,15 (s, 3H, *OMe*); 2,42 (s, 3H, *MeC=N*).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 36,62 (s)



4.4.7 Síntesis de los compuestos ciclometalados derivados de los metaloligandos [P,S] y [N,S]



En un tubo de centrifuga se disuelve la cantidad necesaria de [PdCl₂(dppf)] en 10 cm³ de acetona. A continuación, se añaden 2,2 Eq de perclorato de plata y la mezcla de reacción se agita durante dos horas a temperatura ambiente.

El precipitado blanco de AgCl formado se separa por centrifugación, y el sobrenadante se adiciona sobre una disolución que contiene 20 mg del correspondiente metaloligando disuelto en 10 cm³ de acetona. Se agita a temperatura ambiente durante 18 horas.

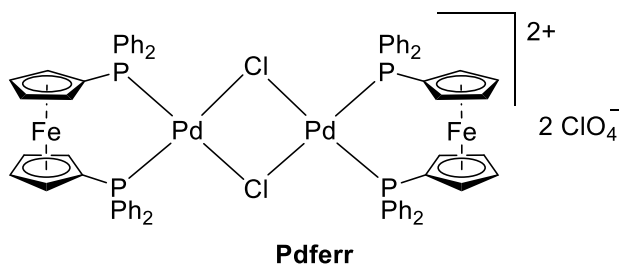
Después se elimina el disolvente a presión reducida, los productos obtenidos se solidifican en diclorometano-hexano, se separan por centrifugación y se secan a vacío.

Tabla 78. Cantidades utilizadas en las reacciones para la síntesis de los compuestos ciclotmetalados con $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$

Producto	Metaloligando	R ¹	R ²	$[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (mg)
1f	1d	4-Br	H	19
2f	2d	4-Br	Me	19
3f	3d	4-Br	Et	18
5f	5d	4-OMe	H	21
6f	6d	4-OMe	Me	20
7f	7d	4-OMe	Et	20
8f	8d	4-OMe	Ph	19
5g	5e	4-OMe	H	25
6g	6e	4-OMe	Me	24
7g	7e	4-OMe	Et	24
8g	8e	4-OMe	Ph	22

A pesar de llevar a cabo todas las reacciones indicadas en la Tabla 78 sólo se han conseguido aislar los productos **1f** y **8g**. Se han obtenido cristales aptos para su resolución por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **8g** a partir de una disolución en cloroformo.

Por otro lado, el resto de las reacciones no dieron lugar a los productos deseados, obteniéndose en varios casos un producto de coordinación que nombraremos **Pdferr** del cual también se obtuvieron cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.



4.4.8 Estudio de los compuestos ciclometalados derivados de los metaloligandos [P,S] y [N,S]

Análisis elemental

Los análisis realizados para calcular la proporción de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en los compuestos **1f** y **8g** derivados de los metaloligandos [P,S] y [N,S] dieron como resultado los valores que se muestran en la Tabla 79.

Tabla 79. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para **1f** y **8g**

Ligando	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
1f	50,4/43,8	3,6/3,3	2,6/3,0	2,0/1,8
8g	52,7/52,6	3,8/3,6	3,7/3,5	2,1/2,0

Espectroscopía infrarroja

La coordinación de un segundo núcleo metálico no afecta en gran medida a las bandas de tensión de enlace estudiadas. En la Tabla 80 se recogen los datos de las bandas de tensión para los compuestos **1f** y **8g**.

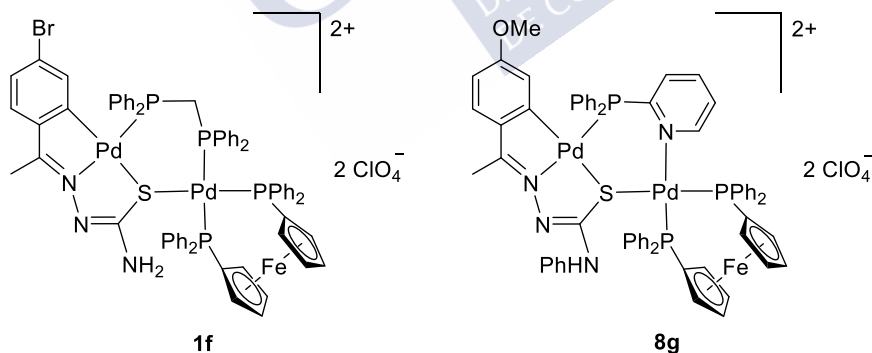


Tabla 80. Asignación de las bandas de tensión de enlace para **1f** y **8g** en cm^{-1}

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$
1f	1608	3057/3361	1099/557
8g	1582	3366	1102/546

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos **1f** y **8g**, mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.

En este caso el sistema aromático que resulta del anillo principal es muy similar al de los precursores ya que la coordinación del segundo centro metálico no lo modifica. Las señales correspondientes a los protones de los anillos fenílicos de la fosfina ferroceno aparecen principalmente en la zona aromática, y las señales de los protones de los anillos ciclopentadienilo aparecen entre 4,3 y 4,8 ppm.

Para el compuesto **1f** se observa que la señal correspondiente al grupo metilénico (PCH₂P) se encuentra desplazada hacia campo bajo si se compara con la señal observada en el precursor (3,3 ppm) también debido al efecto de la coordinación del segundo centro metálico de paladio.

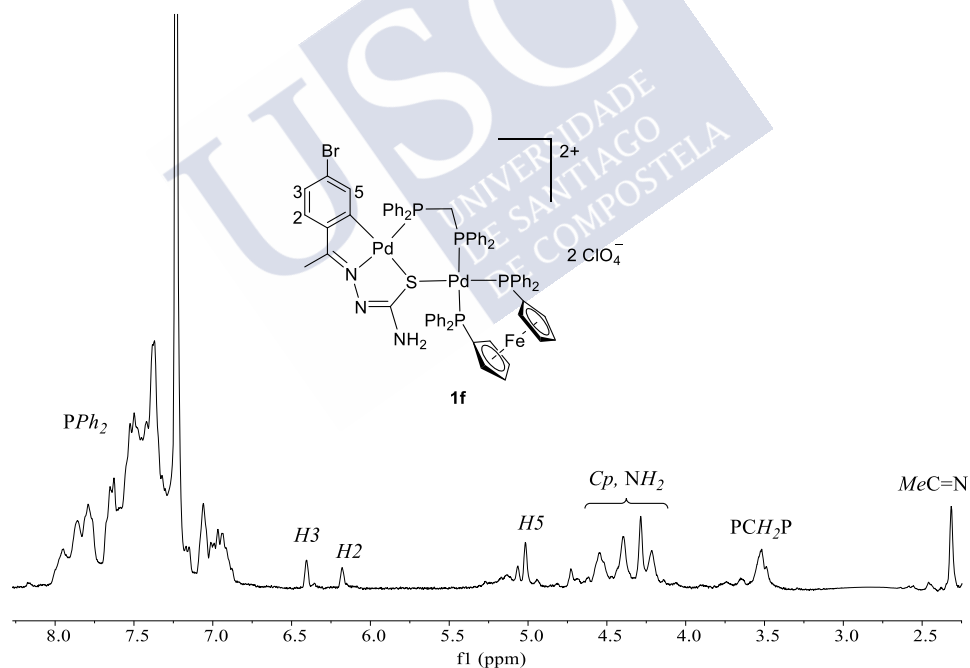


Imagen 90. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) del compuesto **1f**

Por otro lado, para el compuesto **8g** se puede diferenciar la señal del protón H10 y también se observa la señal del grupo metoxilo así como las señales del metilo imínico (MeC=N) y del grupo tioamídico (NHR²).

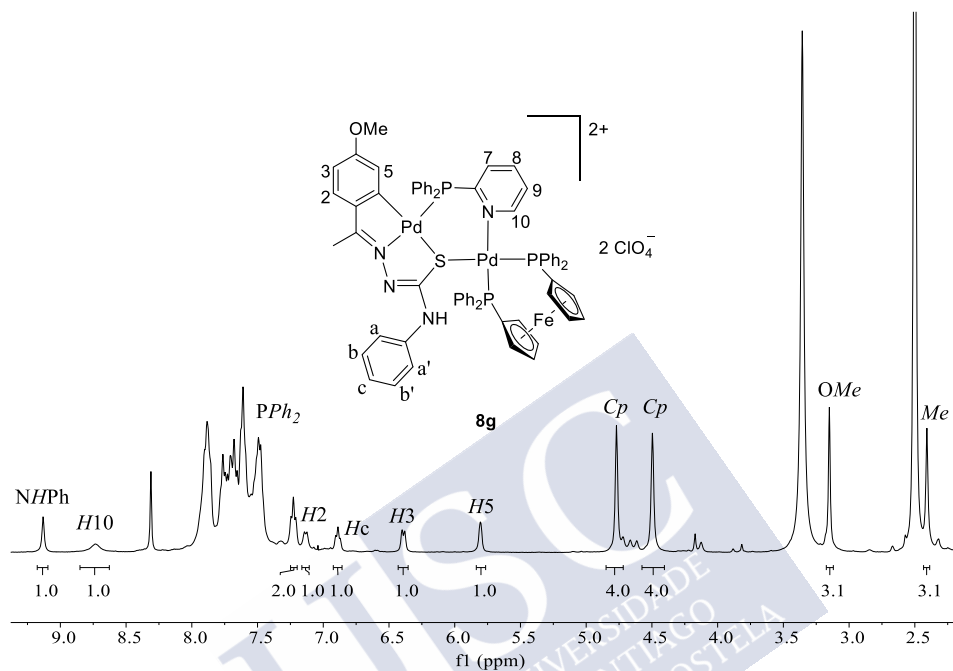


Imagen 91. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) del compuesto **8g**

En el espectro de RMN de fósforo del compuesto **1f** se pueden observar cuatro señales, una para cada uno de los fósforos de la molécula, en este caso se observa claramente el efecto *trans* que existe entre el P_B y el P_D lo que se traduce en una constante de acoplamiento *ca.* 390 Hz, mientras que cuando los núcleos se encuentran en posiciones *cis* la constante es mucho menor (*ca.* 70 Hz).

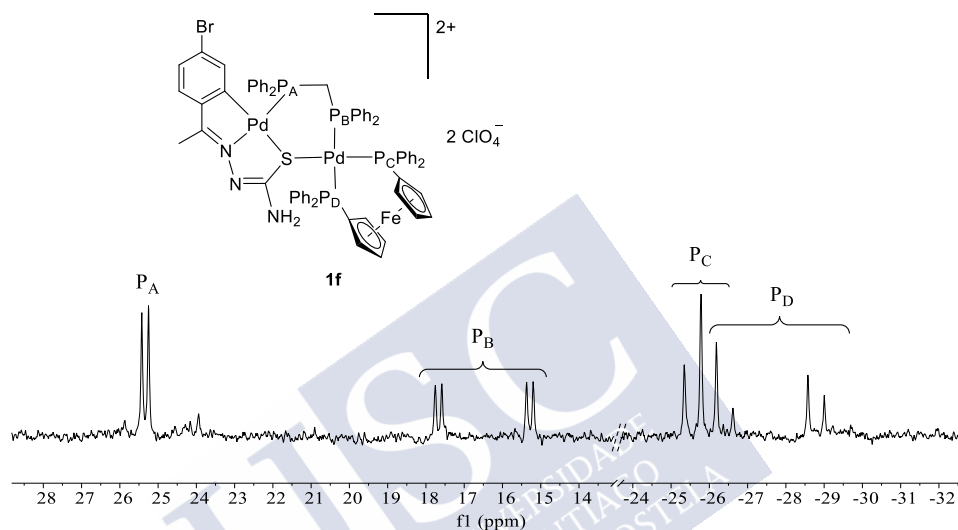


Imagen 92. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **1f**

En el espectro de RMN de fósforo del compuesto **8g** se observan dos señales, una que se corresponde con el fósforo de la fosfina PPh_2py (P_A) y otra, más intensa, que engloba los dos restantes (P_C y P_D).

Los datos obtenidos de las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos **1f**, **8g** y **Pdferr** aparecen en la Tabla 81.

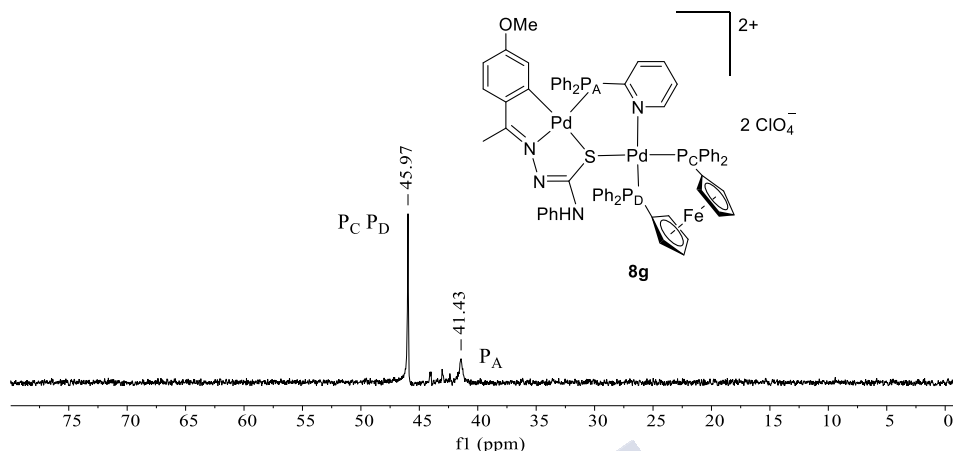


Imagen 93. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **8g**

Tabla 81. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con fosfina PPh_2py

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

1f	<p>^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,67 (m, Ar-H); 6,97 (m, Ar-H); 6,41 (s, 1H, H3); 6,18 (s, 1H, H2); 5,02 (s, 1H, H5); 4,55 (s, 4H, Cp); 4,40 (s, 4H, Cp); 3,53 (m, 2H, PCH_2P); 2,32 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 25,34 (d, $^2J=28,2$ Hz, P_A); 16,48 (dd, $^2J=386,8$ Hz, $^2J=28,2$ Hz, P_B); 25,77 (t, $N=68,6$ Hz, P_C); 25,34 (dd, $^2J=386,8$ Hz, $^2J=68,6$ Hz, P_D).</p>
8g	<p>^1H RMN (400 MHz, dmsO-d_6) δ (ppm): 9,13 (s, 1H, NHPh); 8,73 (s, 1H, H10); 7,69 (m, Ar-H); 7,23 (t, $^3J=7,3$ Hz, 2H, $p\text{-PPh}_2$); 7,13 (d, $^3J=7,6$ Hz, 1H, H2); 6,90 (d, $^3J=6,8$ Hz, 1H, Hc); 6,39 (d, $^3J=7,6$ Hz, 1H, H3); 5,80 (s, 1H, H5); 4,77 (s, 4H, Cp); 4,50 (s, 4H, Cp); 3,15 (s, 3H, OMe); 2,41 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dmsO-d_6) δ (ppm): 45,97 (s, P_C, P_D); 41,43 (s, P_A).</p>
PdFerr	<p>^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,40 (m, 40H, PPh_2); 4,64 (s, 8H, Cp); 4,49 (s, 8H, Cp).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 36,40 (s)</p>

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal del compuesto ciclotalado heterotrinuclear **8g** por evaporación lenta de una disolución en cloroformo.

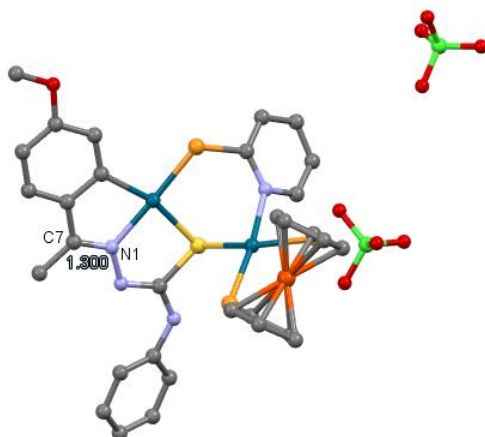


Imagen 94. Estructura cristalina del compuesto **8g**, se han omitido los grupos fenílicos de las fosfinas para facilitar su visualización.

(C9–S1 = 1,807 Å) y dos más largos con los átomos metálicos de paladio (S1–Pd1 = 2,340 Å; S1–Pd2 = 2,390 Å).

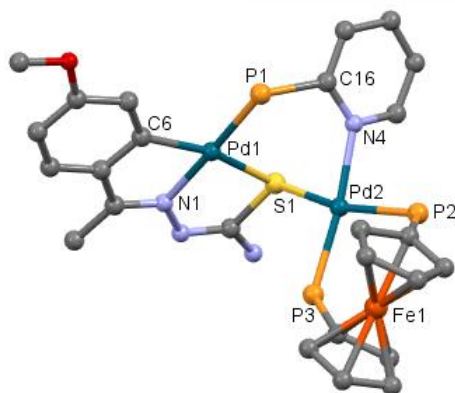


Imagen 95. Estructura cristalina del compuesto **8g**, se han omitido los grupos fenílicos de las fosfinas para facilitar su visualización.

Cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$. La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto y dos aniones de perclorato como contraiones.

La distancia del enlace imínico C7–N1 (1,300 Å) no varía en gran medida con respecto a la distancia en los compuestos con fosfina puente.

El átomo de azufre está formando tres enlaces, uno más corto con un átomo de carbono

Como consecuencia de la coordinación del segundo centro metálico se forma un nuevo anillo de seis miembros, que llamaremos anillo1, el cual está formado por los dos átomos metálicos (Pd1, Pd2), un átomo de azufre (S1), un átomo de fósforo (P1), un carbono (C16) y un nitrógeno (N4); por tanto, este anillo posee unas características bastante singulares.

Estos anillos de seis miembros se pueden clasificar según su conformación siguiendo los parámetros descritos por Cremer y Pople¹¹⁶ (Q , θ , ϕ). El parámetro Q es el radio de distorsión y es indicativo de la desviación en anillos, cuando el anillo es perfectamente plano $Q = 0$. Los ángulos θ y ϕ se denominan ángulo acimutal y ángulo meridiano respectivamente. Conociendo estos tres parámetros se puede asignar una de las siguientes conformaciones:

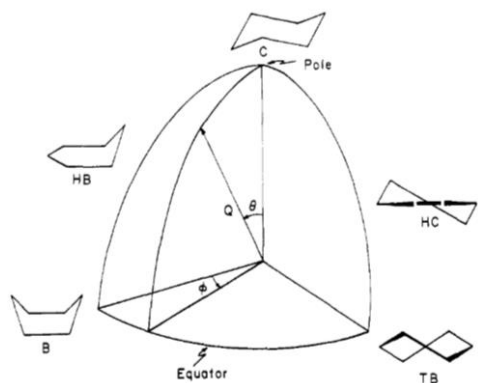


Imagen 96. Octante de una esfera, para Q constante, donde se muestran las diferentes conformaciones para anillos de seis miembros

$C = Chair =$ silla;

2 conf.: $\theta = 0^\circ$ o 180° ; $\phi = 0^\circ$

$B = Boat =$ bote

6 conf.: $\theta = 90^\circ$; $\phi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ$ o 300°

$HC = Half-Chair =$ media silla¹¹⁷

12 conf.: $\theta = 50,8^\circ$; $\phi = (30 + n\pi/3)^\circ$

$HB = Half-Boat =$ medio bote

12 conf.: $\theta = 54,7^\circ$; $\phi = n\pi/3^\circ$

$TB = Twist Boat =$ bote distorsionado

6 conf.: $\theta = 90^\circ$; $\phi = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ$ o 330°

También se observa un segundo anillo de seis miembros que proviene de la parte metálica que se coordina al metaloligando $[N,S]$ formado por: Pd2, P2, C21, Fe1, C31 y P3 (llamado anillo2).

Los anillos ciclopentadienilo se encuentran en una conformación alterna con un ángulo entre ambos fósforos de $29,70^\circ$.

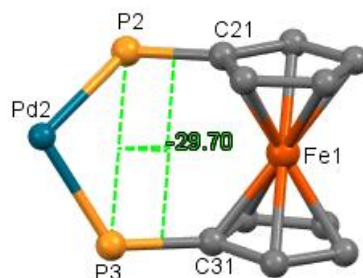


Imagen 97. Estructura cristalina parcial del compuesto **8g**

¹¹⁶ D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1354.

¹¹⁷ G. A. Jeffrey, J. H. Yates, *Carbohydr. Res.*, **1979**, 74, 319.

Tabla 82. Parámetros de Cremer y Pople para los anillos seleccionados del compuesto **8g**

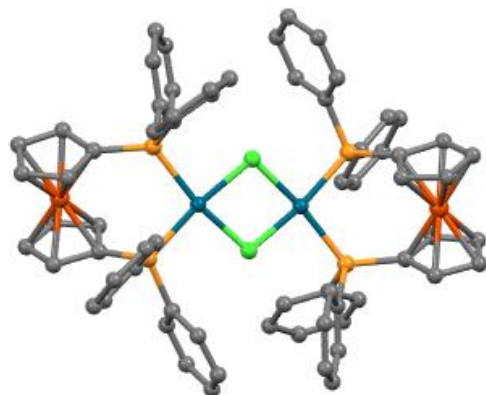
8g	Q	θ	ϕ	Conformación
Anillo1	1,4084 Å	113,25°	277,8079°	TB/HC
Anillo2	0,7366 Å	66,69°	43,9253°	HB

Tabla 83. Datos cristalográficos del compuesto ciclometalado heterotrinuclear **8g**

Compuesto	8g
Fórmula molecular	$C_{67}H_{57}FeN_4OP_3Pd_2S \cdot Cl_2O_8$
Masa molecular	1526,78
Temperatura	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13,319 (5) \text{ \AA}; \alpha = 90 (5)^\circ$ $b = 18,906 (5) \text{ \AA}; \beta = 92,122 (5)^\circ$ $c = 30,458 (5) \text{ \AA}; \gamma = 90 (5)^\circ$
Volumen	$7664 (4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,491 \text{ Mg/m}^3$
Coef. de absorción	$0,824 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2968
Tamaño del cristal	$0,26 \times 0,18 \times 0,10 \text{ mm}^3$
Intervalo de θ	$1,27\text{--}28,28^\circ$
Intervalo de h, k, l	$-17 \leq h \leq 17$ $0 \leq k \leq 25$ $0 \leq l \leq 40$
Reflexiones medidas	19036
Reflexiones independientes	19036 [$R(int) = 0,0578$]
Datos / restricciones / parámetros	19036 / 0 / 943
Bondad del ajuste según F^2	1,072
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0576; wR_2 = 0,1532$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0803; wR_2 = 0,1680$
Densidad electrónica residual máx y mín	$2,269 \text{ y } -1,168 \text{ e/\AA}^3$

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales del compuesto denominado **PdFerr** como producto obtenido en varias de las síntesis de los compuestos ciclometalados heterotrinucleares.



Cristaliza en el sistema triclínico, en el grupo espacial P-1. La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto, dos moléculas de perclorato como contraiones y cuatro moléculas de cloroformo.

Imagen 98. Estructura cristalina del compuesto **PdFerr**

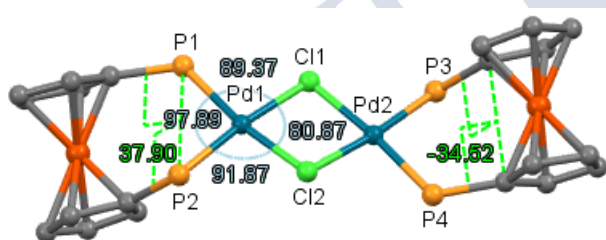


Imagen 99. Estructura cristalina del compuesto **PdFerr**, se han omitido los grupos fenílicos para facilitar su visualización

En esta estructura se observa que los anillos ciclopentadienilo se encuentran en una conformación alternada con un ángulo de torsión entre los planos [Fe1,C,P1] y [Fe1,C,P2] de *ca.* 35°.

Tabla 84. Datos cristalográficos para el producto PdFerr

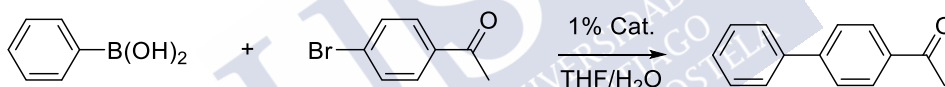
Compuesto	PdFerr
Fórmula molecular	$C_{68}H_{56}Cl_2Fe_2P_4Pd_2 \cdot Cl_2O_8 \cdot Cl_{12}C_4H_4$
Masa molecular	2068,89
Temperatura	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14,043 (5) \text{ \AA}; \alpha = 79,111 (5)^\circ$ $b = 16,949 (5) \text{ \AA}; \beta = 78,774 (5)^\circ$ $c = 17,272 (5) \text{ \AA}; \gamma = 75,613 (5)^\circ$
Volumen	$3863 (2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,420 \text{ Mg/m}^3$
Coef. de absorción	$1,097 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1672
Tamaño del cristal	$0,20 \times 0,17 \times 0,05 \text{ mm}^3$
Intervalo de θ	$1,25\text{--}28,28^\circ$
Intervalo de h, k, l	$-17 \leq h \leq 18$ $-21 \leq k \leq 22$ $0 \leq l \leq 23$
Reflexiones medidas	19136
Reflexiones independientes	19136 [$R(int)=0,0369$]
Datos / restricciones / parámetros	19136 / 0 / 954
Bondad del ajuste según F^2	0,886
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0411; wR_2 = 0,1014$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0550; wR_2 = 0,1120$
Densidad electrónica residual máx y mín	$1,430 \text{ y } -2,996 \text{ e/\AA}^3$

4.5 Actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

En la reacción de Suzuki-Miyaura se describe el proceso de formación de un enlace carbono-carbono entre dos anillos aromáticos que provienen, uno, de un ácido fenilborónico y el otro, de un haluro de arilo en presencia de un catalizador.¹¹⁸

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se introducen 20 mg de 4-bromoacetofenona junto con 14,7 mg de ácido fenilborónico (1,2 Eq) en una mezcla de THF/H₂O (2:1). Sobre esta mezcla se añaden 27,8 mg de carbonato potásico junto con la cantidad adecuada de catalizador (4 % molar en Pd), la mezcla se agita a 80°C durante 24 horas.

Al término de las 24 horas, se añade 0,1 cm³ de ácido clorhídrico (0,1M) y, a continuación, se realiza una extracción con diclorometano. La fase orgánica se separa, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida.



Del sólido obtenido se prepara una muestra para análisis de RMN de ¹H en CDCl₃ del cual se puede extraer el valor de la conversión producida durante el proceso mediante la integración de las señales correspondientes a los grupos metilo de ambas cetonas.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Integral del producto acoplado}}{\text{Suma de las integrales del producto acoplado y el producto de partida}} \times 100$$

¹¹⁸ N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866.

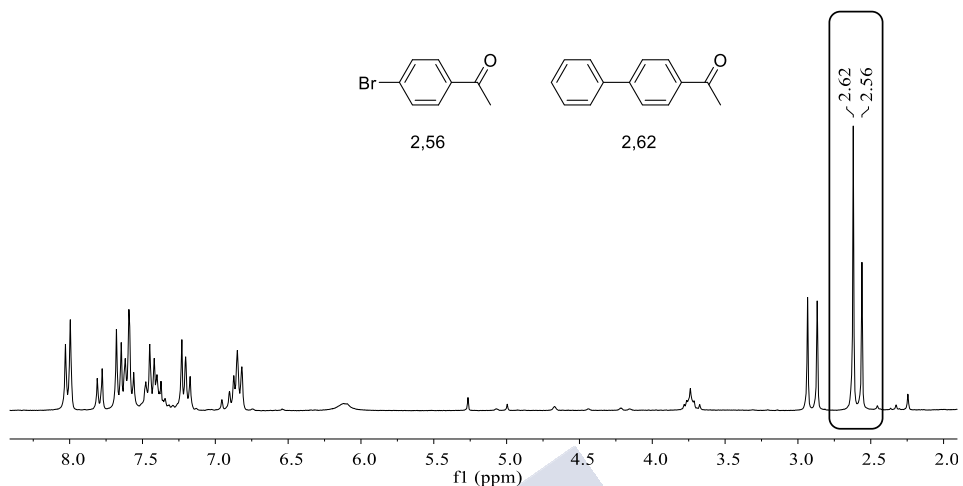


Imagen 100. Ejemplo del proceso de conversión para el catalizador **12c**

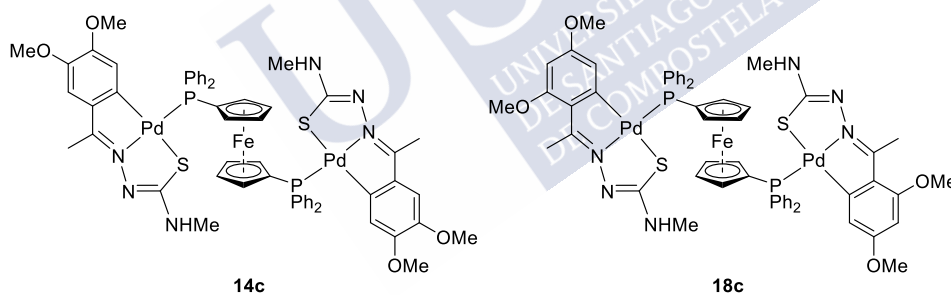
Tabla 85. Cantidades empleadas para la catálisis y conversiones

Catalizador	1 % en Pd (mg)	Conversión
1c	2,61	9 %
2c	2,67	19 %
3c	2,73	22 %
5c	2,42	15 %
6c	2,47	23 %
7c	2,53	37 %
9c	2,42	3 %
10c	2,47	7 %
11c	2,53	18 %
12c	2,72	65 %
13c	2,54	6 %
14c	2,56	83 %
15c	2,65	45 %
16c	2,84	10 %

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

Catalizador	1 % en Pd (mg)	Conversión
17c	2,54	7 %
18c	2,56	98 %
19c	2,65	70 %
20c	2,84	43 %
21c	2,65	3 %
22c	2,71	7 %
23c	2,77	18 %
24c	2,96	65 %

Los resultados indican que la mejor conversión se obtiene empleando como catalizador el compuesto **18c** seguido de **14c**. Estos dos compuestos tienen en común dos posiciones del anillo aromáticas sustituidas por grupo metoxilo y un grupo metilo en la posición tioamídico.



Capítulo 5

Bases de Schiff

5.1 Introducción

5.1.1 Propiedades

Las bases de Schiff son un grupo de compuestos derivados de la condensación entre el grupo carbonilo de un aldehído o cetona y una amina primaria (Imagen 101).

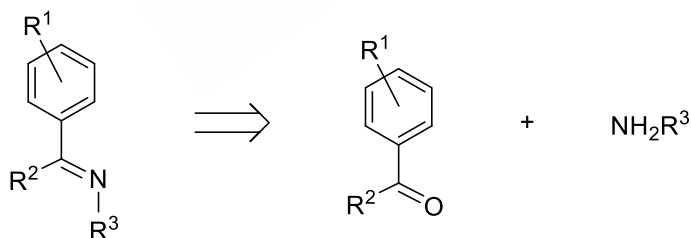


Imagen 101. Esquema retrosintético de una base de Schiff con grupo aromático

Para este estudio se han empleado tres bases de Schiff derivadas del 2,3,4-trimetoxibenzaldehído y diferentes diaminas.

5.1.1.1 Denticidad de los ligandos Base de Schiff

Existen numerosos tipos de bases de Schiff susceptibles de actuar como ligandos frente a un metal. Una manera de clasificarlos puede ser según el número de átomos potencialmente dadores que posee la molécula. Así las bases de Schiff pueden clasificarse como:

Ligandos monodentados

Sólo uno de los átomos dadores del ligando se encuentra coordinado al metal (Imagen 102).¹¹⁹

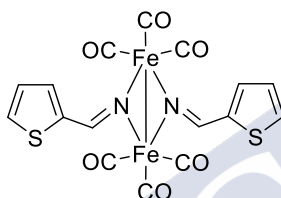


Imagen 102. Ejemplo de base de Schiff con un átomo dador coordinado

Ligandos bidentados

Dos átomos dadores se encuentran coordinados a un mismo centro metálico.^{120,121,122,123} Si uno de ellos es carbono se trataría de compuestos ciclometalados (Imagen 103).

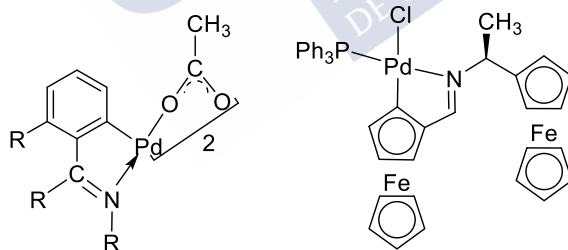


Imagen 103. Ejemplos de bases de Schiff bidentadas CN

¹¹⁹ C.-J. Lin, W.-S. Hwang, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 640, 85.

¹²⁰ M. T. Pereira, J. M. Vila, A. Suárez, E. Gayoso, M. Gayoso, *Gazz. Chim. Ital.*, **1988**, 118, 783.

¹²¹ L. L. Troitskaya, Z. A. Starikova, T. V. Demeshchik, S. T. Ovseenko, E. V. Vorontsov, V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3976.

¹²² L.-P. Li, H.-L. Peng, B.-H. Ye, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 482, 691.

¹²³ S. Perez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1599.

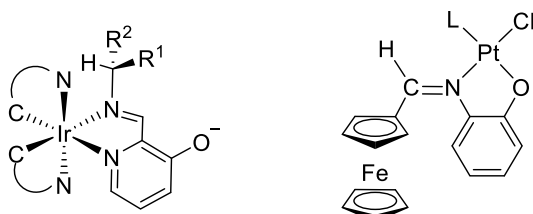


Imagen 104. Ejemplos base de Schiff NN y NO

Ligandos tridentados

Tres átomos se encuentran coordinados a un mismo centro metálico. Al aumentar el número de átomos coordinados al metal también se ve aumentada el número de combinaciones; así, por ejemplo en la bibliografía hay estudios sobre compuestos con coordinación en torno al metal del tipo $[C,N,O]$,^{124,125} $[C,N,S]$ ¹²⁶ y $[C,N,M]$ ¹²⁷ entre otras (Imagen 105).

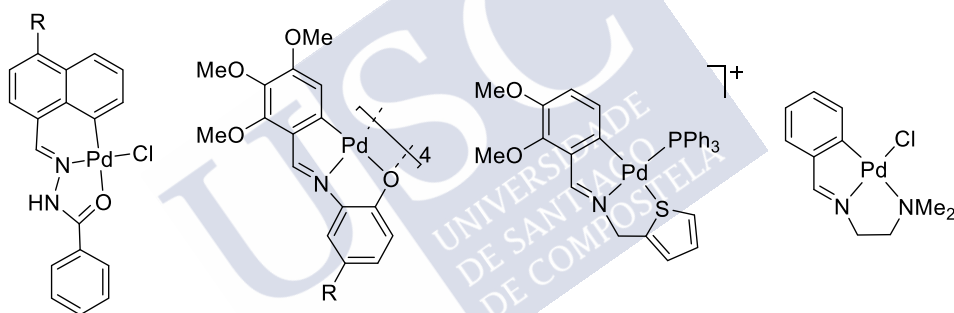


Imagen 105. Ejemplos de bases de Schiff tridentadas

¹²⁴ A. R. B. Rao, S. Pal, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 731, 67.

¹²⁵ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.

¹²⁶ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654, 162.

¹²⁷ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. L. Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortiueira, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 171.

Ligandos multidentados

En esta definición habitualmente se engloban aquellas situaciones en los que participan más de tres átomos dadores. Aunque existen ejemplos de coordinación tetradentada con paladio y platino¹²⁸ lo más habitual es que se presente en metales con índices de coordinación superiores a cuatro.^{129,130} Muchas veces este tipo de ligandos suelen ser ligandos con el mismo grupo funcional repetido.

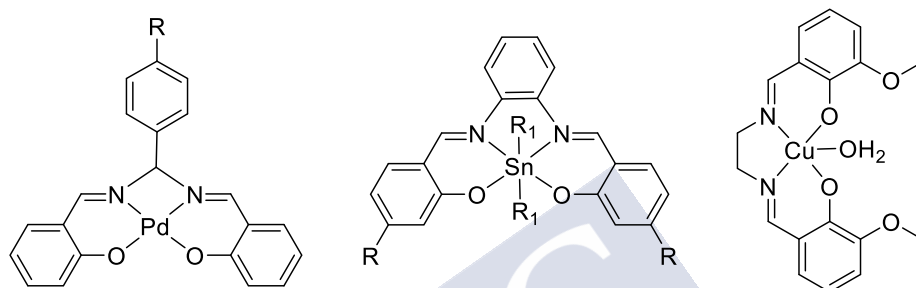


Imagen 106. Ejemplos base de Schiff multidentados

El diferente modo de coordinación dependerá en gran medida del espaciador que se encuentre entre los dos grupos funcionales.

Se deben tener en cuenta dos aspectos fundamentales, por un lado el tamaño y la geometría y por otro lado su naturaleza.

En los casos que el ligando tenga libertad de giro se podrán producir estructuras como las que se muestran en la Imagen 106, en las que la molécula de ligando es capaz de plegarse y coordinar hasta cuatro átomos a un mismo centro metálico.

Si los ligandos poseen una estructura más rígida se podrán dar situaciones en los que los átomos donadores del ligando se coordinen a distintos centros metálicos (Imagen 107).^{131,132}

¹²⁸ A. Dewan, U. Bora, G. Borah, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 1689.

¹²⁹ B. M. Munoz-Flores, R. Santillan, N. Farfan, V. Álvarez-Venicio, V. M. Jimenez-Perez, M. Rodríguez, O. G. Morales-Saavedra, P. G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 769, 64.

¹³⁰ P. Bhowmik, S. Jana, S. Chattopadhyay, *Polyhedron*, **2012**, 44, 11.

¹³¹ M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, *Organometallics*, **2002**, 21, 3628.

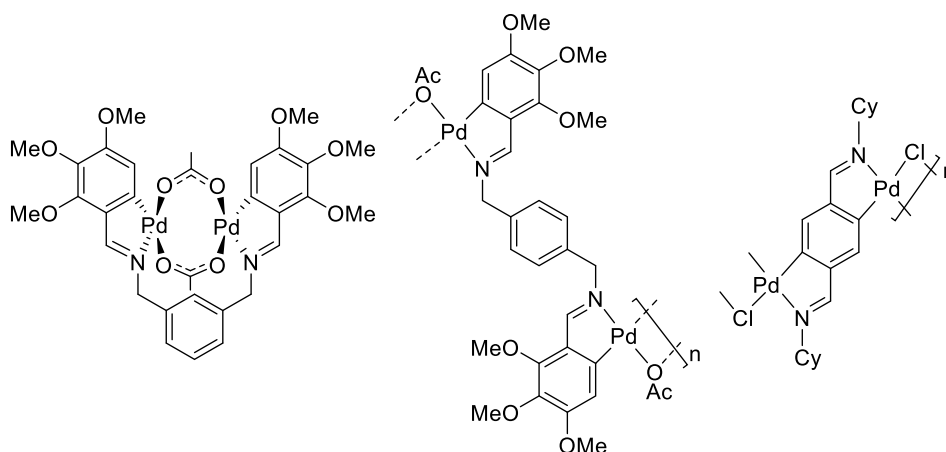


Imagen 107. Ejemplos de bases de Schiff dobles con dos metales

5.1.2 Ligandos empleados

En el estudio realizado en este trabajo se han empleado diferentes ligandos base de Schiff dobles que fundamentalmente se diferencian en el espaciador entre los dos grupos funcionales Imagen 108.

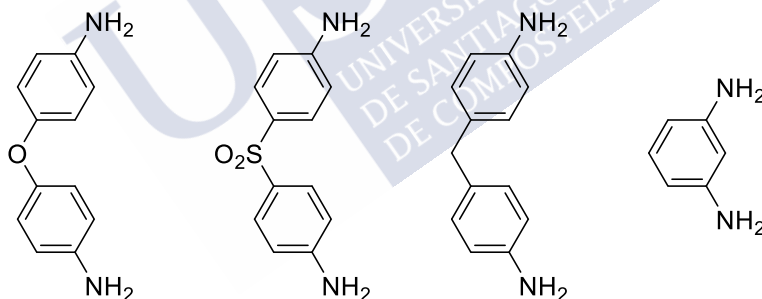


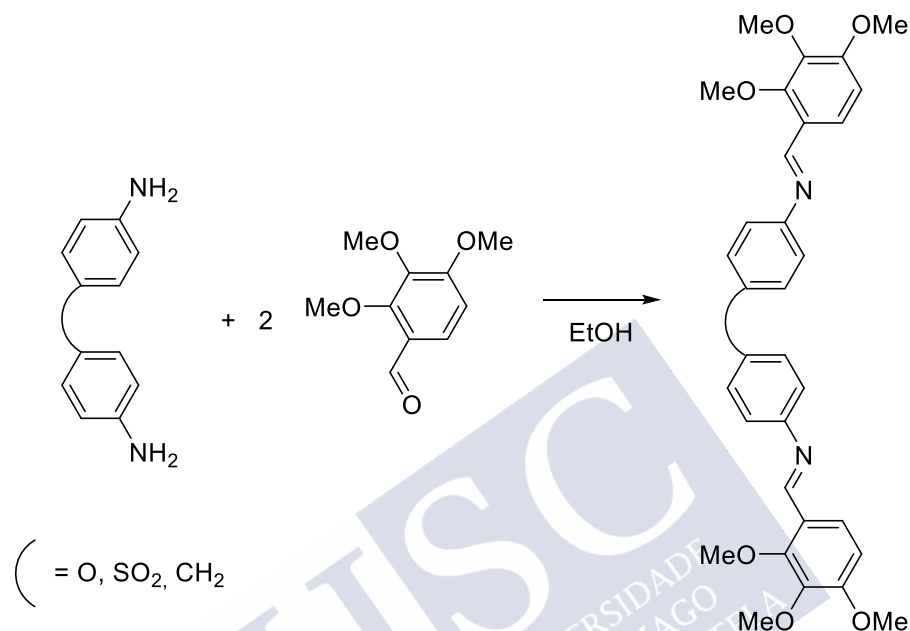
Imagen 108. Precursores empleados en la síntesis de los ligandos

Los factores a estudiar en este caso serán dos: la naturaleza y el tamaño del grupo que une los dos anillos aromáticos.

¹³² J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 844.

5.2 Estudio de los ligandos

5.2.1 Síntesis de los ligandos base de Schiff



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introduce 1,0 g de la correspondiente diamina junto con la cantidad adecuada de 2,3,4-trimetoxibenzaldehído (2 Eq) y 25 cm³ de etanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas, al cabo de las cuales se obtiene un sólido blanquecino en todos los casos que se separa por filtración y se seca a vacío.

Tabla 86. Cantidades utilizadas en la síntesis de los ligandos base de Schiff

Ligando	Diamina (g)	Aldehído (g)	Espaciador
25a	1,0	1,96	-O-
26a	1,0	1,58	-SO ₂ -
27a	1,0	1,98	-CH ₂ -

5.2.2 Caracterización de los ligandos base de Schiff

Análisis elemental

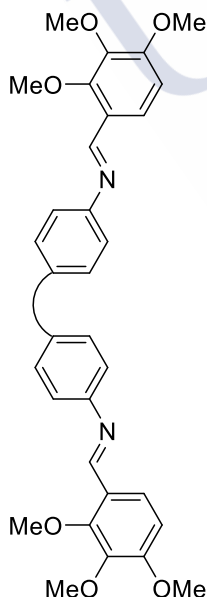
En el análisis realizado para los ligandos bases de Schiff se ha determinado el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Los resultados concuerdan con los valores teóricos y se muestran recogidos en la Tabla 87.

Tabla 87. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los ligandos base de Schiff

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
25a	69,1/68,9	5,8/6,0	5,0/5,1	–
26a	63,6/63,4	5,3/5,1	4,6/4,6	5,3/5,1
27a	71,5/71,4	6,2/6,3	5,1/5,0	–

Espectroscopía infrarroja

Mediante el empleo de la técnica de espectroscopía infrarroja se determina la presencia de una banda de tensión de enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$.



(= O (25a), SO₂ (26a), CH₂ (27a)

Para el compuesto **25a** se observa una banda que se asigna al enlace $\nu(\text{C}-\text{O})$ del grupo éter del espaciador y en el compuesto **26a** las correspondientes al grupo $\nu(\text{SO}_2)$.

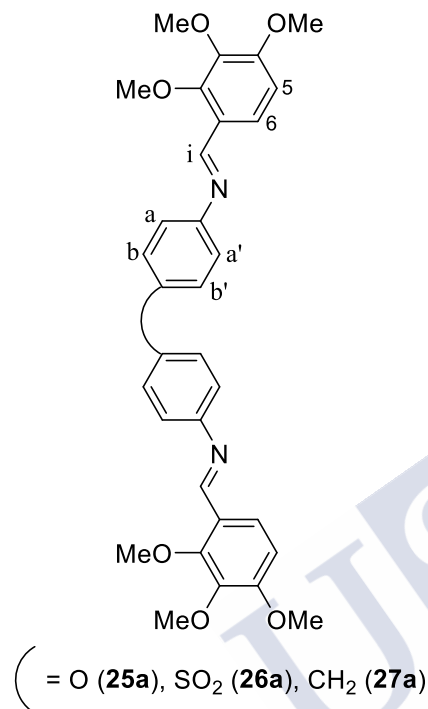
En la Tabla 88 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 88. Asignación de las bandas para los ligandos **25a**, **26a**, y **27a** en cm^{-1}

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{N})$
25a	1609 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1093
26a	1622 $\nu(\text{SO}_2)$ 1295/1090
27a	1620 –

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los ligandos base de Schiff **25a**, **26a** y **27a** mediante el análisis de los espectros de RMN de protón.



En estos compuestos la señal más característica de la formación del producto es la señal correspondiente al protón imínico (Hi), pues indica la formación del enlace C=N. El que aparezca una sola señal indica que ambos protones (Hi) son equivalentes. Con los demás protones ocurre una situación similar, como se verá seguidamente, tanto para la base libre como para los complejos metalados.

En el caso de los protones aromáticos se diferencian los que provienen del aldehído de partida (H5 y H6) de los que provienen de la amina; estos últimos forman un sistema del tipo AA'BB' que aparecen en compuestos que contienen anillos fenílicos *p*-disustituídos.

Lo que se observa son dos dobletes que corresponden a los protones H5 y H6 que se acoplan entre sí, y una señal compleja que se puede asignar como dos dobletes aparentes para los protones AA'BB'.

También se observan las señales de los tres grupos metoxilo diferentes y en el caso del compuesto **27a** la señal correspondiente al grupo metileno (CH₂) entre los anillos aromáticos.

Las señales de los espectros de RMN de protón para los ligandos **25a**, **26a** y **27a** aparecen recogidas en la Tabla 89.

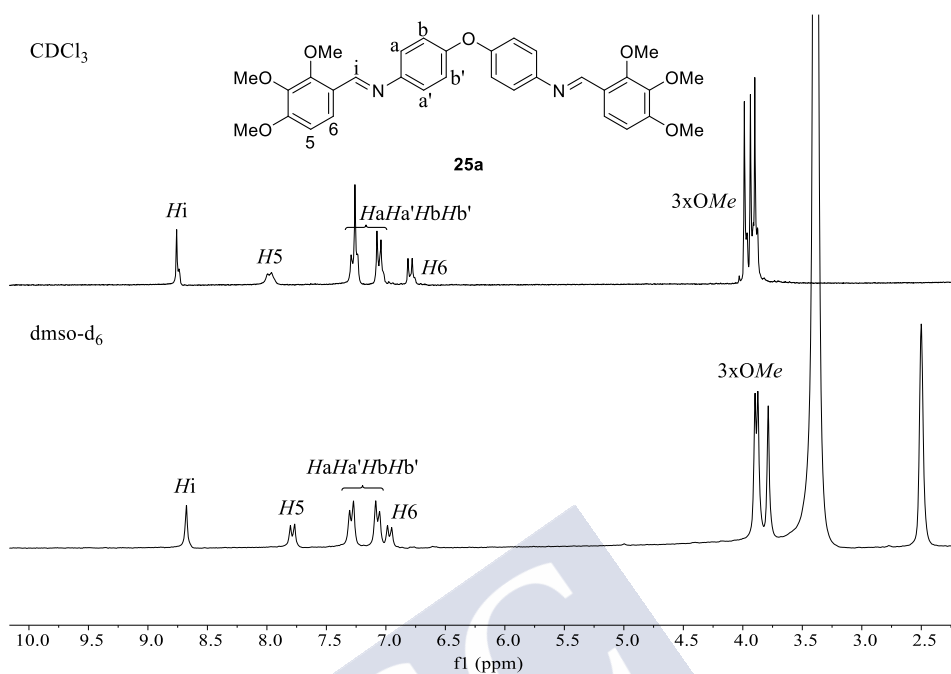


Imagen 109. Espectro comparativo de RMN de ^1H del compuesto **25a** en CDCl_3 y dmsO-d_6

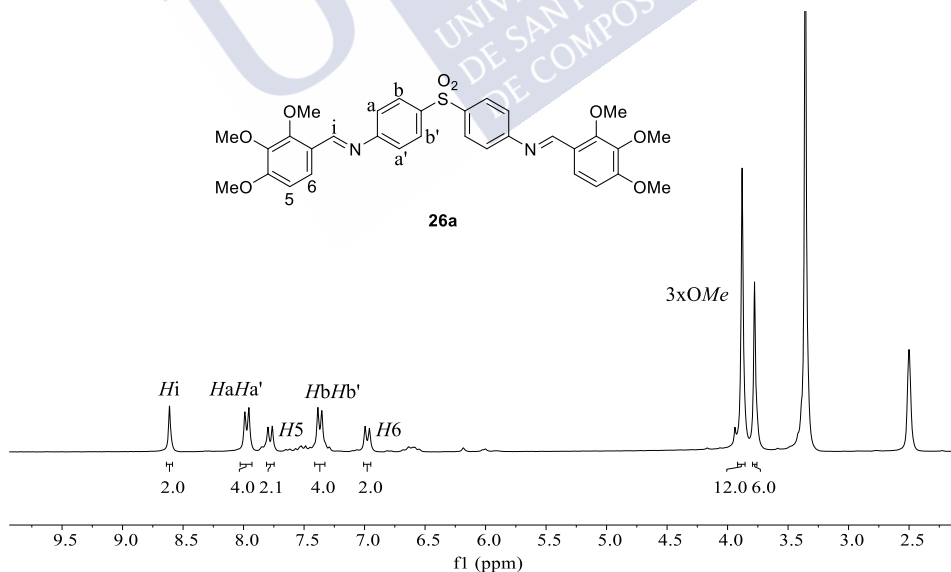


Imagen 110. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, dmsO-d_6) del compuesto **26a**

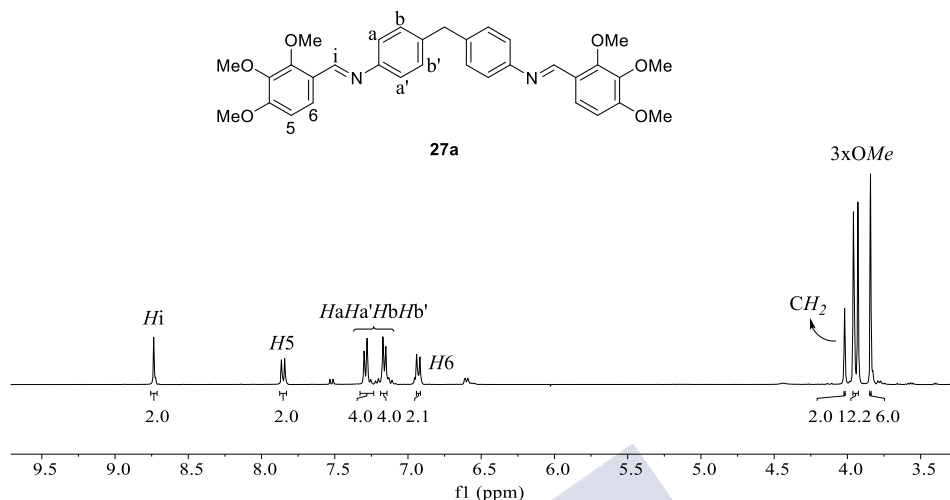


Imagen 111. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **27a**

Tabla 89. Datos de RMN de ^1H para los ligandos base se Schiff **25a**, **26a** y **27a**

Datos de RMN de ^1H

25a	<p>^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,76 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,98 (d, $^3J=8,8$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 7,27 (da, $N=8,6$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,06 (da, $N=8,6$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,80 (d, $^3J=8,8$ Hz, 2H, <i>H6</i>); 3,99 (s, 6H, 2xOMe); 3,94 (s, 6H, 2xOMe); 3,90 (s, 6H, 2xOMe).</p> <p>^1H RMN (250 MHz, dmsO-d_6) δ (ppm): 8,68 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,78 (d, $^3J=8,8$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 7,29 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,07 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,97 (d, $^3J=8,8$ Hz, 2H, <i>H6</i>); 3,90 (s, 6H, 2xOMe); 3,87 (s, 6H, 2xOMe); 3,79 (s, 6H, 2xOMe).</p>
26a	<p>^1H RMN (250 MHz, dmsO-d_6) δ (ppm): 8,61 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,97 (da, $N=8,2$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,78 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 7,37 (da, $N=8,2$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,98 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2H, <i>H6</i>); 3,88 (m, 12H, 4xOMe); 3,78 (s, 6H, 2xOMe).</p>
27a	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,74 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,85 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2H, <i>H5</i>); 7,29 (da, $N=7,9$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,16 (da, $N=7,9$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,93 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2H, <i>H6</i>); 4,02 (s, 2H, CH_2); 3,96 (s, 6H, 2xOMe); 3,93 (s, 6H, 2xOMe); 3,84 (s, 6H, 2xOMe).</p>

5.3 Estudio de los compuestos ciclometalados

5.3.1 Síntesis de compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente

Para las reacciones de metalación de los ligandos base de Schiff se emplea un sistema Carrusel Radleys de balones, el cual permite controlar las condiciones de reacción de hasta 6 reacciones simultáneas.



Imagen 112. Carousel 6 Plus Reaction Station™

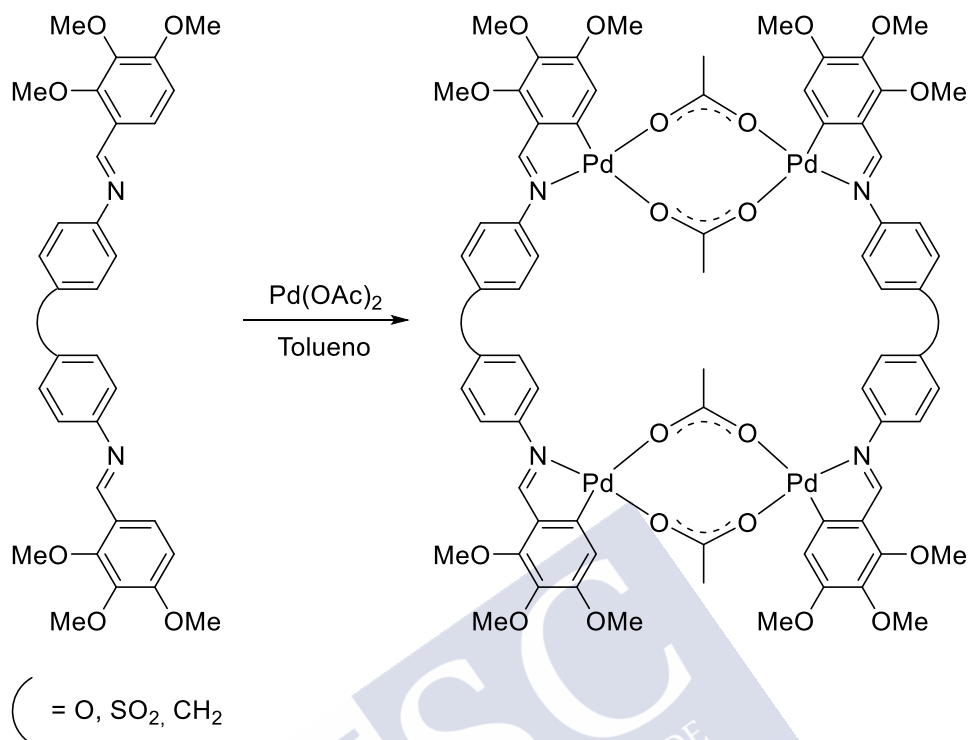
En un matraz de fondo redondo tipo Radleys de 100 mL se disuelven 500 mg del correspondiente ligando en 35 cm³ de tolueno. Una vez se ha disuelto el ligando se añade la cantidad correspondiente de acetato de paladio (2 Eq). La mezcla de reacción se agita a 55 °C durante 24 horas.

De la mezcla resultante se separan por decantación un precipitado viscoso de color rojo intenso y una disolución del mismo color. Se elimina el tolueno de la disolución a presión reducida y el residuo obtenido se precipita en diclorometano-hexano. Por su parte, el precipitado inicial también se precipita con diclorometano-hexano.

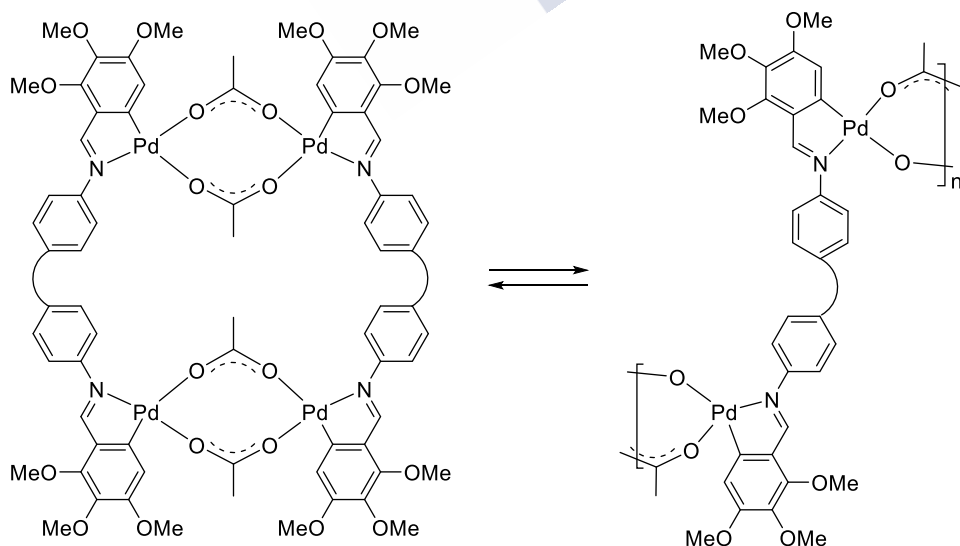
Tabla 90. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente

Ciclometalado	Ligando	Pd(OAc) ₂ (mg)	Espaciador
25b	25a	403	-O-
26b	26a	371	-SO ₂ -
27b	27a	405	-CH ₂ -

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN



Los resultados analíticos obtenidos permiten deducir que ambas fracciones se corresponden con el mismo tipo de compuesto lo cual parece indicar que pueda existir un equilibrio entre las formas tetranuclear y polimérica.



5.3.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente

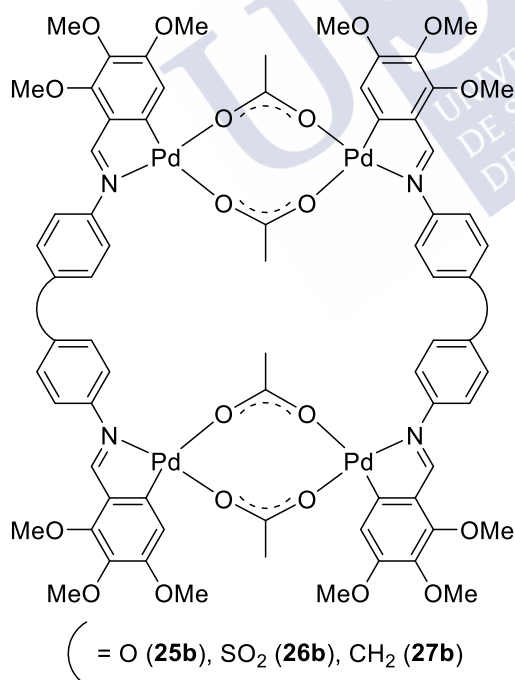
Análisis elemental

Los datos de la determinación analítica, que se muestran recogidos en la Tabla 91 concuerdan con los valores teóricos.

Tabla 91. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados con ligandos acetato

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
25b	48,8/48,9	4,1/4,1	3,2/3,3	–
26b	46,3/46,2	3,9/3,7	3,0/3,1	3,4/3,4
27b	50,3/50,1	4,3/4,4	3,2/3,1	–

Espectroscopía infrarroja



El proceso de ciclometalación ocurre con la coordinación del nitrógeno imínico al centro metálico, debido a ello la fortaleza del enlace imínico (C=N) se ve afectada por la retrodonación que se produce desde metal hacia el orbital π^* del grupo (C=N).

El enlace imínico se debilita y por tanto la posición de la banda asignada a dicho enlace se desplaza en torno a 25–30 cm^{-1} a números de onda menores con respecto a la posición en que aparece en el espectro del ligando.

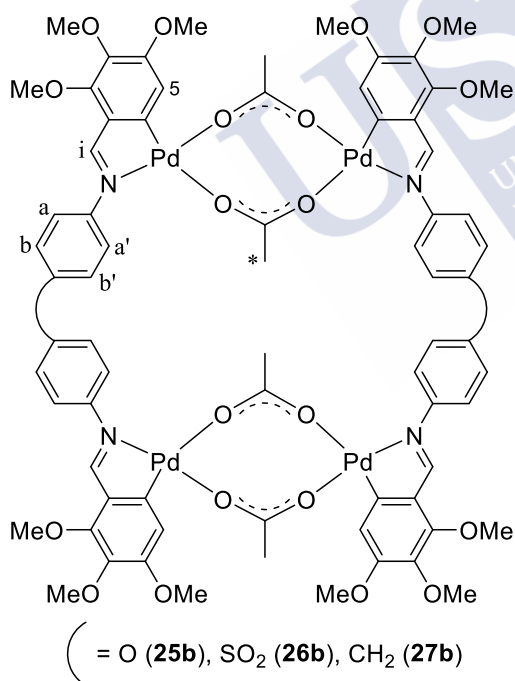
También se observan dos bandas que se asignan a los modos de vibración simétrico y asimétrico de los ligandos acetato; la diferencia entre la posición de estas dos bandas (*ca.* 155 cm⁻¹) concuerda con el modo de coordinación bidentado puente.¹³³

En la Tabla 92 se recogen los datos obtenidos para los compuestos ciclometalados con ligandos acetato.

Tabla 92. Asignación de las bandas para los compuestos **25b**, **26b**, y **27b** en cm⁻¹

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$	
25b	27	1582	1564/1404	160	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1239
26b	28	1594	1567/1412	155	$\nu(\text{SO}_2)$ 1281/1101
27b	32	1588	1566/1407	159	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



Se ha estudiado la formación de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato **25b**, **26b** y **27b** mediante el análisis de los espectros de RMN de protón.

El desplazamiento de la señal del protón (Hi) hacia campo alto y la ausencia del protón H6 son indicativos de la formación del enlace Pd–N y Pd–C, respectivamente.

Los ligandos acetato puente muestran dos señales en el espectro de RMN de ¹H, una para el grupo AcO *endo** *trans* al átomo de carbono, y otra para el grupo AcO *exo*.

¹³³ J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso, *Transition Met. Chem.*, **1986**, *11*, 342.

Las señales de los protones aromáticos aa'bb' y las señales de los tres grupos metoxilo concuerdan con la formulación propuesta. Además, en el caso del compuesto **27b** se observa la señal correspondiente al grupo metileno (CH₂) del espaciador. El hecho de que para cada uno de los protones, o grupo de ellos, indicados anteriormente aparezca una sola señal es indicativo de que el compuesto es simétrico en disolución.

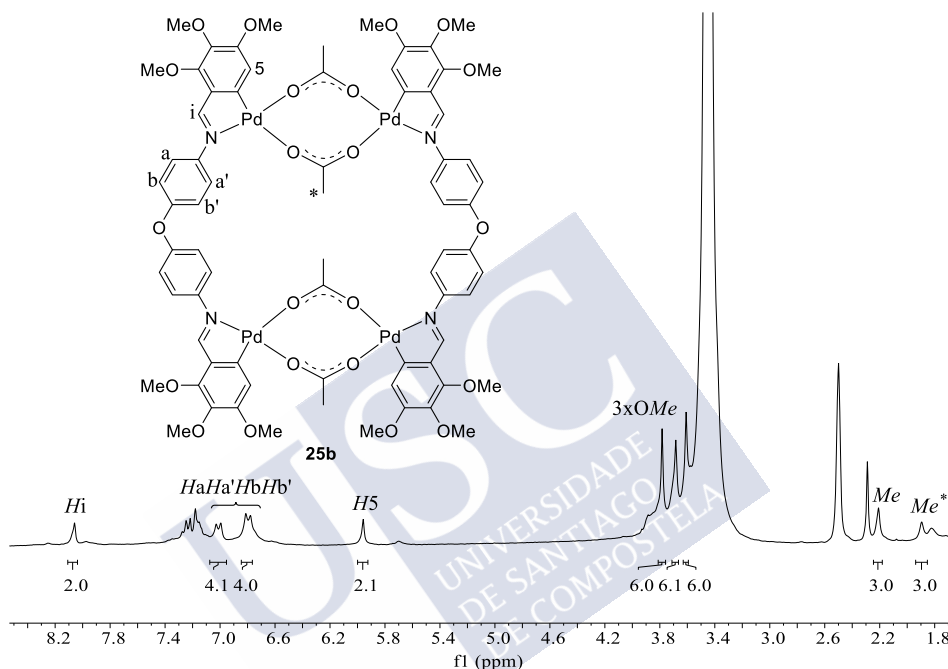


Imagen 113. Espectro de RMN de ¹H (250 MHz, dms_o-d₆) del compuesto **25b**

Las señales de los espectros de RMN de protón para los compuestos ciclometalados con ligandos acetato **25b**, **26b** y **27b** aparecen recogidas en la Tabla 93. Debido a la posible existencia de una conformación de tipo polimérica la asignación para las señales de los espectros de RMN de ¹H se realizaron en base a una única molécula de ligando.

Tabla 93. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **25b**, **26b** y **27b**

Datos de RMN de ^1H

25b	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 8,06 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,01 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 6,80 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 5,96 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,78 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,68 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,61 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,21 (s, 3H, <i>OAc</i>); 1,89 (s, 3H, <i>OAc</i> *).
26b	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 8,26 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,94 (da, $N=8,0$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,52 (da, $N=8,0$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,16 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,83 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,77 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,65 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,20 (s, 3H, <i>OAc</i>); 1,91 (s, 3H, <i>OAc</i> *).
27b	^1H RMN (250 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,02 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,33 (m, <i>HaHa'HbHb'</i>); 6,09 (s, 4H, <i>H5</i>); 4,07 (s, 4H, <i>CH</i> ₂); 3,89 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,74 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,70 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,19 (s, 3H, <i>OAc</i>); 1,94 (s, 3H, <i>OAc</i> *).

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato **25b** y **27b** por evaporación lenta de una disolución en acetona.

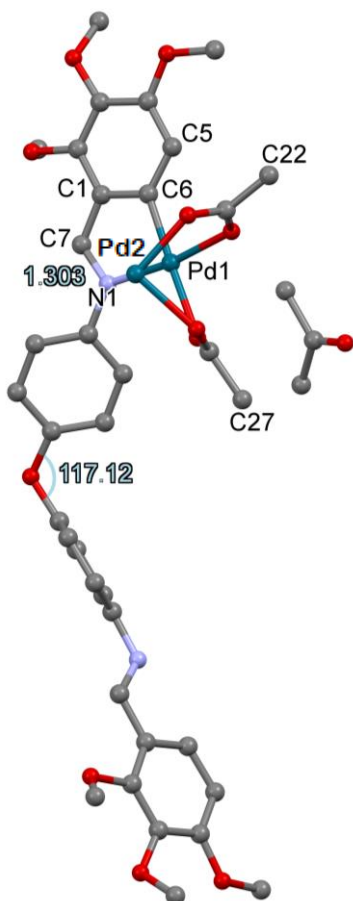


Imagen 114. Unidad asimétrica del compuesto **25b** **27b**.

Ambos cristalizan en el sistema monoclinico, en el grupo espacial C2. La unidad asimétrica está constituida por media molécula de compuesto y una molécula de disolvente.

La distancia del enlace imínico C7–N1 (1,303 Å) concuerda con lo esperado para un doble enlace en ambos casos.

Los ligandos acetato, que actúan como bidentados, se encuentran puenteando los dos átomos metálicos y como se puede observar el entorno alrededor del C22 es distinto que el entorno alrededor del C27. La distancia de enlace C–O en estos ligandos es *ca.* 1,264 Å, lo cual concuerda con la deslocalización del doble enlace.

El ángulo que se forma entre los dos grupos fenilénicos es de 117,1° cuando el espaciador es un átomo de oxígeno (compuesto **25b**) y de 115,6° cuando se trata de un carbono (compuesto **27b**); además se colocan en planos casi perpendiculares con un ángulo entre sí de 82,7° en el compuesto **25b** y de 87,9° en

La distancia entre los dos átomos metálicos es de 2,839Å en el compuesto **25b** y de 2,829 en el compuesto **27b**.

Por otro lado, y considerando la molécula completa, los anillos fenílicos se colocan de modo paralelo con una separación de 3,924Å, y un ángulo de deslizamiento entre los centroides de ambos anillos de 17,82°, esto indica que existe una interacción de tipo π - π aunque bastante débil.

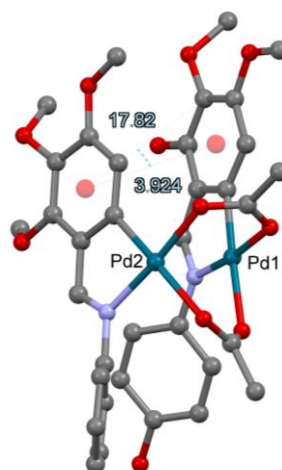


Tabla 94. Ángulos para el compuesto **25b**

Ángulos (°)	
C6–Pd1–O11	90,23 (9)
C6–Pd1–N1	81,62 (9)
O11–Pd1–O12	89,40 (8)
N1–Pd1–O12	98,72 (8)

Imagen 115. Media molécula compuesto **25b**

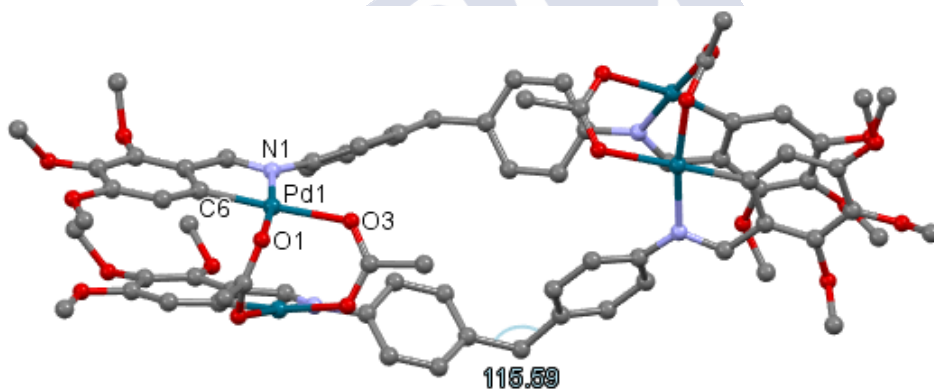


Imagen 116. Estructura cristalina para el compuesto **27b**

Tabla 95. Ángulos para el compuesto **27b**

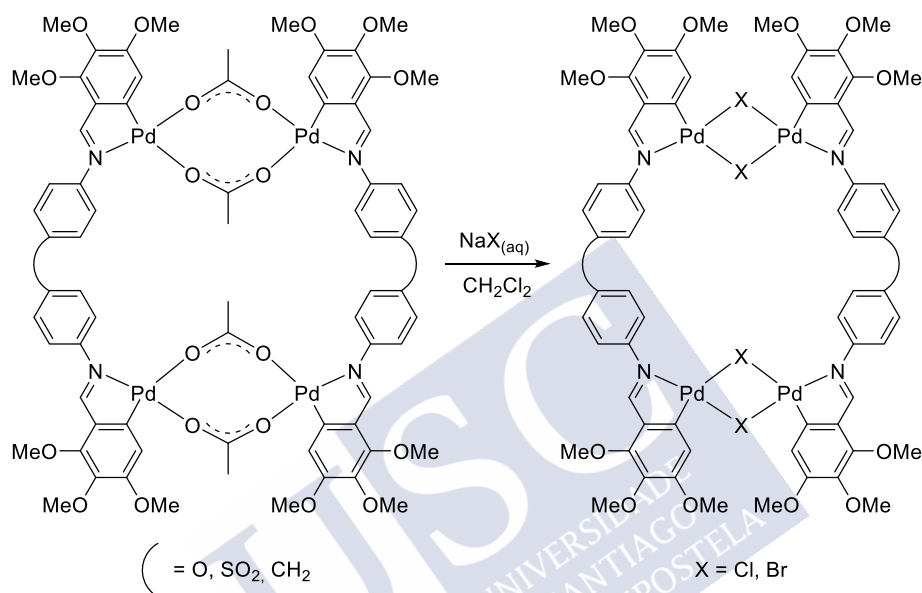
Ángulos (°)	
C6–Pd1–O1	90,44 (17)
C6–Pd1–N1	81,68 (11)
O1–Pd1–O3	89,09 (14)
N1–Pd1–O3	98,77 (14)

Tabla 96. Datos cristalográficos de los compuestos ciclometalados **25b** y **27b**

Compuesto	25b	27b
Fórmula molecular	$C_{36}H_{36}N_2O_{11}Pd_2 \cdot C_3H_6O$	$C_{37}H_{38}N_2O_{10}Pd_2 \cdot C_3H_6O$
Masa molecular	943,54	941,57
Temperatura	100 (2) K	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C 2	C 2
Dimensiones de la celda unidad	$a = 18,2615 (7) \text{ \AA}$	$a = 18,4085 (18) \text{ \AA}$
	$b = 10,6182 (4) \text{ \AA}$	$b = 10,8191 (11) \text{ \AA}$
	$c = 20,2922 (8) \text{ \AA}$	$c = 20,2324 (18) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 104,647 (2)^\circ$	$\beta = 105,862 (4)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3806,9 (3) \text{ \AA}^3$	$3876,1 (6) \text{ \AA}^3$
Z	4	4
Densidad (calculada)	$1,646 \text{ Mg/m}^3$	$1,613 \text{ Mg/m}^3$
Coef. de absorción	$1,011 \text{ mm}^{-1}$	$0,991 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1912	1912
Tamaño del cristal	0,43 x 0,25 x 0,12 mm ³	0,19 x 0,05 x 0,04 mm ³
Intervalo de θ	1,037–30,604°	2,206–30,522°
	$-26 \leq h \leq 26$	$-26 \leq h \leq 26$
Intervalo de h, k, l	$-15 \leq k \leq 15$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-29 \leq l \leq 29$	$-28 \leq l \leq 28$
Reflexiones medidas	89057	119593
Reflexiones independientes	11692	11839
	$[R(int)=0,0343]$	$[R(int)=0,0597]$
Datos / restricciones / parámetros	11692 / 1 / 506	11839 / 1 / 506
Bondad del ajuste según F^2	0,428	1,144
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0192$	$R_1 = 0,0328$
	$wR_2 = 0,0427$	$wR_2 = 0,0868$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0202$	$R_1 = 0,0366$
	$wR_2 = 0,0442$	$wR_2 = 0,0951$
Densidad electrónica residual máx y mín	0,504 y -0,465 e/Å ³	2,228 y -1,655 e/Å ³

5.4 Estudio de los compuestos con ligandos halógeno puente

5.4.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 200 mg de compuesto ciclometalado tetranuclear con ligandos acetato puente en 20 cm³ de diclorometano. A continuación se añade la cantidad correspondiente de una disolución acuosa de NaX 0,05 M (8 Eq) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas.

Transcurrido ese tiempo se separa la fase orgánica de la acuosa, se seca con sulfato sódico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido en cada caso se precipita con diclorometano-hexano, se separa por centrifugación y se seca a vacío.

Se puede pensar que para este tipo de compuestos también pueda existir un equilibrio entre las formas tetranuclear y polímero; sin embargo, de haberlo no se ha podido obtener ninguna prueba fehaciente de ello.

Tabla 97. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

Producto	NaX (mL)	X	Espaciador
25c	18	Cl	-O-
26c	17	Cl	-SO ₂ -
27c	18	Cl	-CH ₂ -
25d	18	Br	-O-
26d	17	Br	-SO ₂ -
27d	18	Br	-CH ₂ -

5.4.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

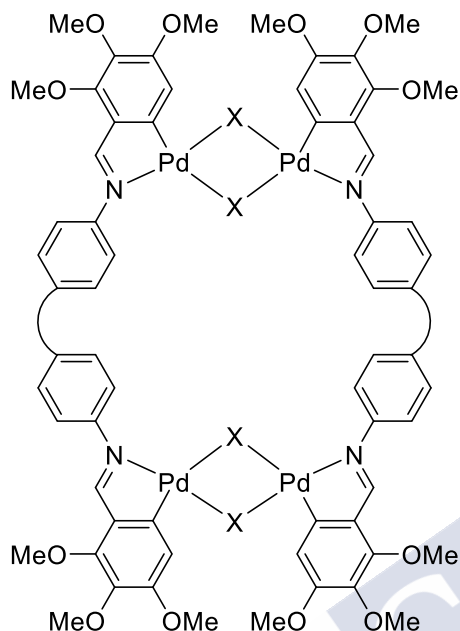
Análisis elemental

Los resultados obtenidos del análisis elemental del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno concuerdan con los valores teóricos (Tabla 98).

Tabla 98. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
25c	45,9/45,8	3,6/3,4	3,3/3,1	–
26c	43,4/43,2	3,4/3,2	3,2/3,3	3,6/3,5
27c	47,4/47,2	3,9/3,7	3,4/3,3	–
25d	41,5/41,3	3,3/3,3	3,0/3,1	–
26d	39,4/39,1	3,1/2,8	2,9/2,7	3,3/3,0
27d	42,8/42,6	3,5/3,5	3,0/2,8	–

Espectroscopía infrarroja



X = Cl; (= O (**25c**), SO₂ (**26c**), CH₂ (**27c**))

X = Br; (= O (**25d**), SO₂ (**26d**), CH₂ (**27d**))

Al realizar el intercambio de ligandos acetato por ligandos halógeno la banda correspondiente a la tensión de enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ experimenta un desplazamiento mínimo.

Las bandas correspondientes a los modos de vibración de enlace del grupo acetato desaparecen y se observan dos bandas correspondientes a $\nu(\text{Pd}-\text{X})$ asignables a los enlaces Pd-X *trans* carbono y Pd-X *trans* a nitrógeno.

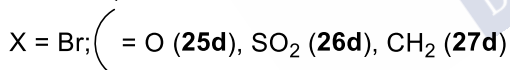
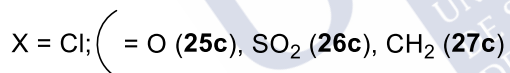
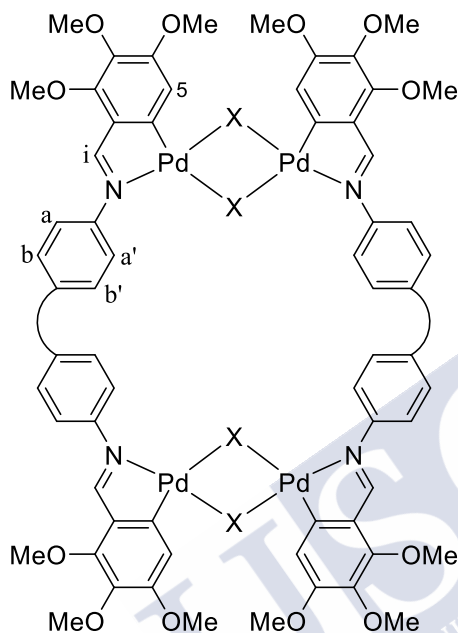
En la Tabla 99 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 99. Asignación de las bandas para los compuestos con ligandos halógeno puente en cm^{-1}

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Pd}-\text{X})_{\text{N}}$	$\nu(\text{Pd}-\text{X})_{\text{C}}$	X	
25c	10	1572	332	260	Cl	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1244
26c	22	1572	325	275	Cl	$\nu(\text{SO}_2)$ 1283/1107
27c	14	1574	322	285	Cl	
25d	12	1570	159	125	Br	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1240
26d	20	1574	162	143	Br	$\nu(\text{SO}_2)$ 1281/1105
27d	15	1573	160	138	Br	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos halógeno no presentan grandes diferencias con respecto a los de los compuestos con ligandos acetato.



Así, se observa, además de la desaparición de los singletes correspondientes a los grupos metilo de los ligandos acetato, el mismo número y tipo de señales que en los espectros de los compuestos de partida: dos singletes para H_i y H_5 , dos dobletes característicos del sistema $\text{AA}'\text{BB}'$ correspondiente a los anillos fenilénicos y los tres singletes, asignables a los grupos metoxilo.

Para los compuestos **27c** y **27d** también se observa una señal correspondiente al grupo metileno (CH_2) del espaciador.

Estos datos corroboran que estos compuestos, son simétricos en disolución.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

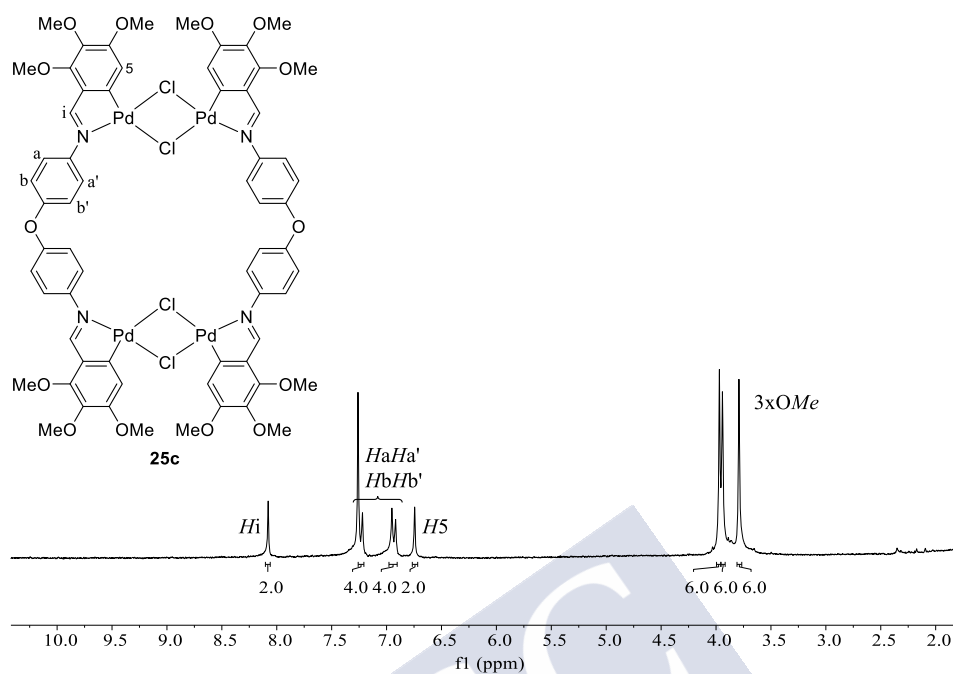


Imagen 117. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) del compuesto **25c**

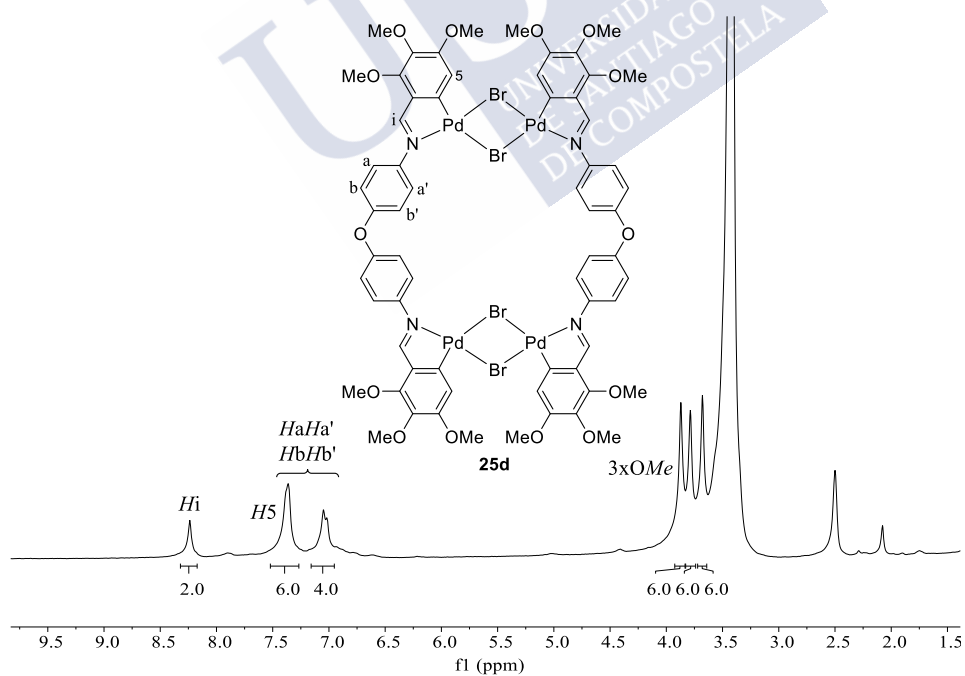


Imagen 118. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$) del compuesto **25d**

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de protón para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente, aparecen recogidas en la Tabla 100. La asignación de las señales de los espectros se realizó en base a una molécula de ligando.

Tabla 100. Datos de RMN de ^1H para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

Datos de RMN de ^1H

25c	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,08 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,24 (da, $N=8,6$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 6,93 (da, $N=8,6$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,74 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,97 (s, 6H, 2xOMe); 3,94 (s, 6H, 2xOMe); 3,79 (s, 6H, 2xOMe).
26c	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 8,30 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,82 (da, $N=8,4$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,55 (da, $N=8,4$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,20 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,86 (s, 6H, 2xOMe); 3,80 (s, 6H, 2xOMe) 3,68 (s, 6H, 2xOMe).
27c	^1H RMN (250 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,05 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,45 (m, <i>HaHa'HbHb'</i>); 6,07 (s, 4H, <i>H5</i>); 3,98 (s, 4H, CH_2); 3,82 (s, 6H, 2xOMe); 3,79 (s, 6H, 2xOMe); 3,72 (s, 6H, 2xOMe).
25d	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 8,24 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,37 (m, <i>H5</i> , <i>HaHa'</i>); 7,03 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 3,87 (s, 6H, 2xOMe); 3,79 (s, 6H, 2xOMe); 3,68 (s, 6H, 2xOMe).
26d	^1H RMN (250 MHz, dms o-d_6) δ (ppm): 8,29 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,62 (m, 8H, <i>HaHa'HbHb'</i>); 6,20 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,87 (s, 6H, 2xOMe); 3,80 (s, 6H, 2xOMe) 3,65 (s, 6H, 2xOMe).
27d	^1H RMN (250 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,02 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,42 (m, <i>HaHa'HbHb'</i>); 6,00 (s, 4H, <i>H5</i>); 4,02 (s, 4H, CH_2); 3,80 (s, 6H, 2xOMe); 3,75 (s, 6H, 2xOMe); 3,69 (s, 6H, 2xOMe).

5.5 Reactividad de los compuestos ciclometalados frente a diferentes fosfinas

5.5.1 Síntesis de los compuestos con fosfina dppm

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente en 10 cm³ de acetona; a continuación, se añaden 8 Eq de hexafluorofosfato amónico y 4 Eq de fosfina dppm. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas.

Pasado el tiempo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida, el producto se precipita en diclorometano-hexano y se seca a vacío.

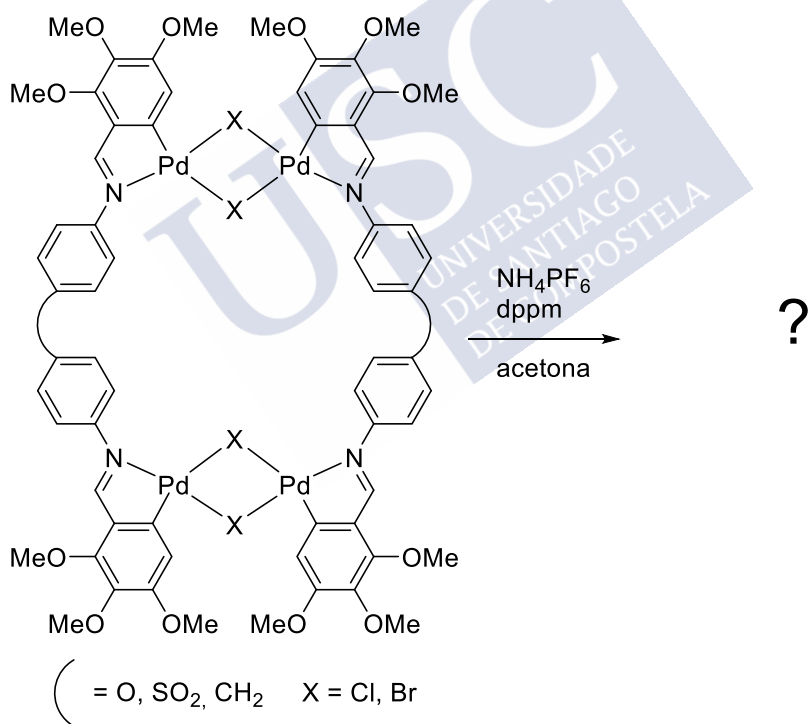


Tabla 101. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm

Producto	NH ₄ PF ₆ (mg)	dppm (mg)	X	Espaciador
25e	6,6	7,8	Cl	-O-
26e	6,2	7,4	Cl	-SO ₂ -
27e	6,6	7,8	Cl	-CH ₂ -
25e'	6,0	7,0	Br	-O-
26e'	5,7	6,7	Br	-SO ₂ -
27e'	6,0	7,0	Br	-CH ₂ -

Para llevar a cabo esta reacción se emplean 4 Eq de fosfina dppm por cada mol de compuesto ciclometalado. Con esta estequiometría se podrían esperar los siguientes productos de reacción o una mezcla de ambos:

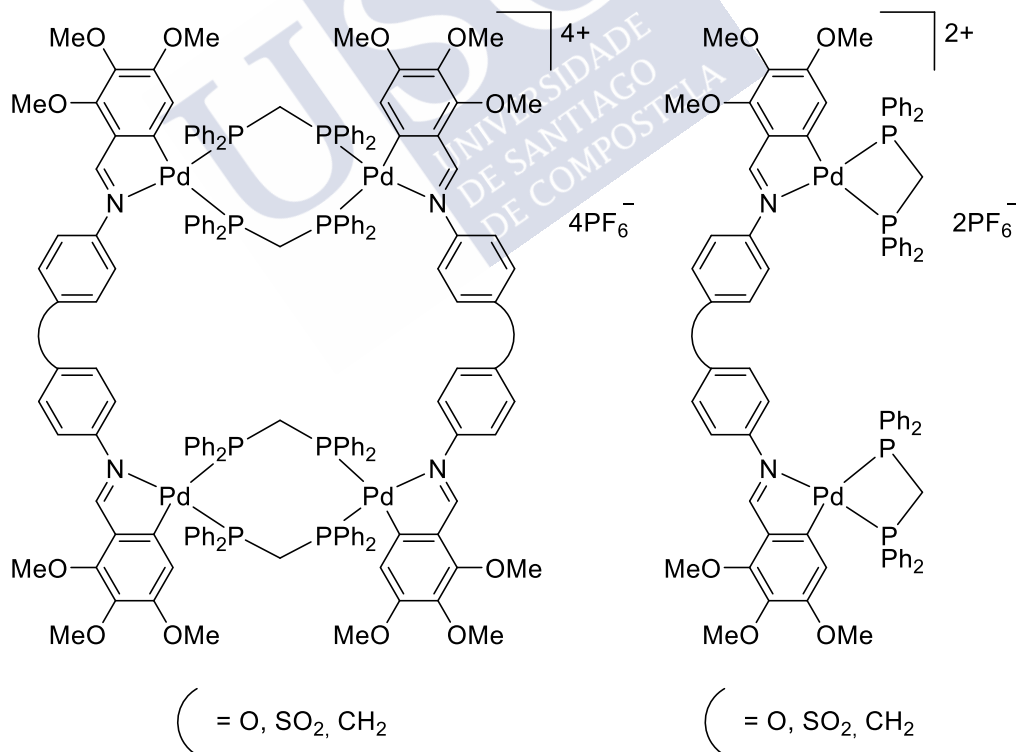
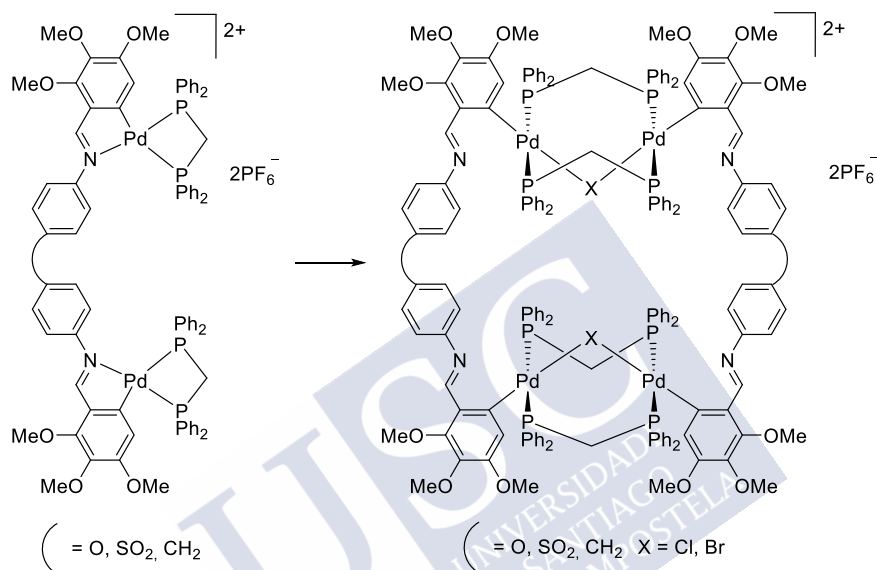


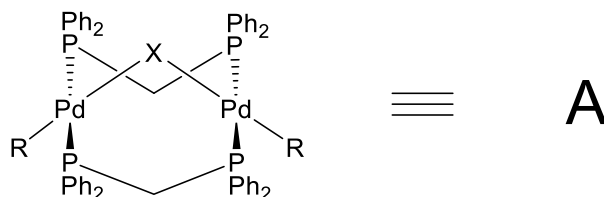
Imagen 119. Posibles productos de reacción esperados

Los resultados obtenidos permiten deducir que existe una mezcla de productos en disolución y que además la proporción de ellos varía en función del tiempo de reacción. Debido a esto, se realizaron estudios de RMN de ^1H y de ^{31}P a diferentes tiempos de reacción y temperaturas (desde $-95\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $25\text{ }^\circ\text{C}$) y desde tiempo cero hasta la total conversión pudiendo así aislar un nuevo producto termodinámicamente más estable, que no se corresponde con ninguno de los esperados.



Se han podido obtener cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos no ciclometalados, lo que ha permitido obtener una mayor información estructural de los mismos.

La estructura que se encuentra en torno a los átomos metálicos de paladio se denomina *A-frame* ya que posee forma de A y consta de dos núcleos de paladio donde hay dos unidades de difosfina dppm así como un ligando cloruro actuando como puente entre los dos centros metálicos.¹³⁴



¹³⁴ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gomez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 764.

5.5.2 Caracterización de los compuestos con fosfina dppm

Análisis elemental

El resultado de los análisis realizados para los compuestos con fosfina dppm concuerda con los valores teóricos y se muestran en la Tabla 102.

Tabla 102. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos con fosfina dppm

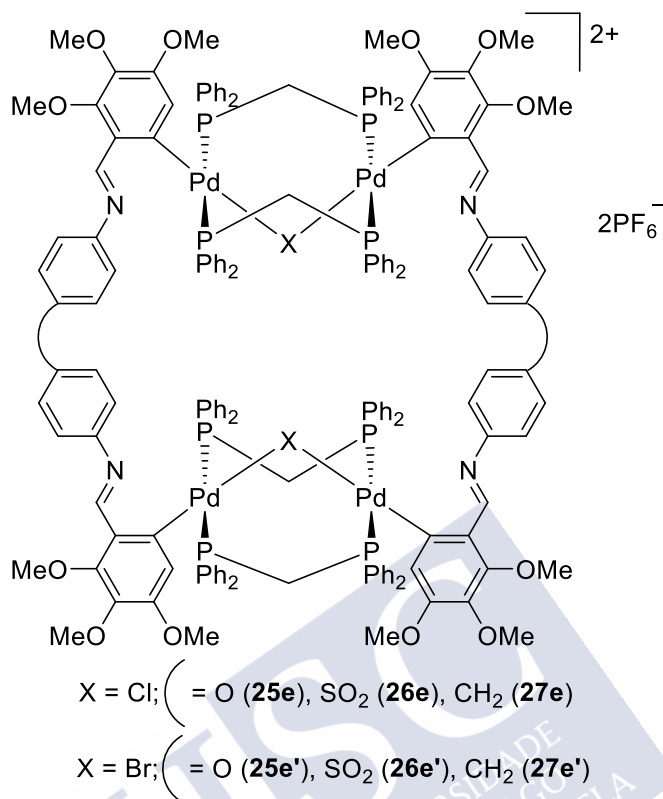
Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
25e	57,4/57,4	4,4/4,5	1,6/1,4	–
26e	55,8/55,7	4,2/4,2	1,6/1,5	1,8/1,8
27e	58,1/58,0	4,5/4,3	1,6/1,6	–
25e'	55,9/55,7	4,2/4,1	1,6/1,5	–
26e'	54,4/54,2	4,1/3,8	1,6/1,4	1,8/1,6
27e'	56,7/56,7	4,4/4,5	1,6/1,6	–

Espectroscopía infrarroja

La coordinación de la fosfina dppm en las estructuras A-frame provoca que el átomo de nitrógeno se descoordine del átomo metálico. Al no existir el enlace entre el paladio y el nitrógeno la magnitud del desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ es significativamente menor que la observada en los compuestos ciclotmetalados.

También se observa la banda correspondiente al enlace Pd–X como una única banda $\nu(\text{Pd}-\text{X})$ ya que no hay diferencia por el efecto *trans* producido. Las estructuras A-frame mostradas en estos compuestos presentan dos planos de simetría.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN



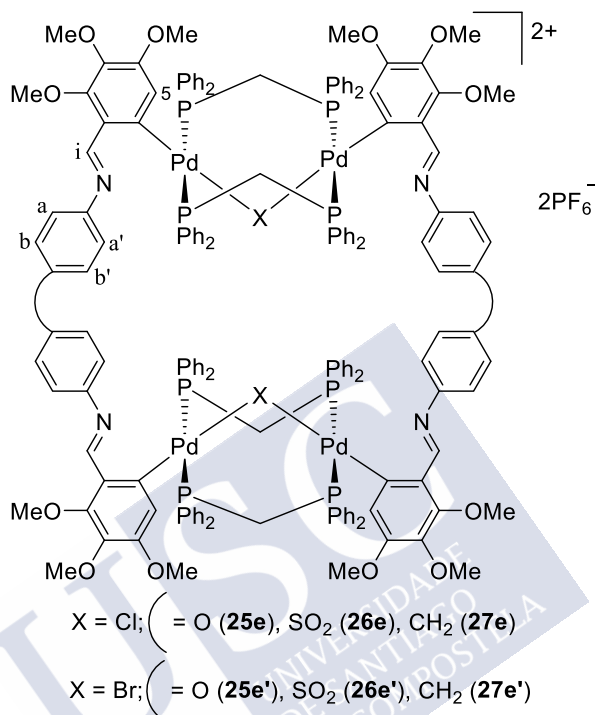
En la Tabla 103 se recogen los resultados obtenidos para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm.

Tabla 103. Asignación de las bandas para los compuestos con fosfina dppm en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Pd}-\text{X})$	X	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$	
25e	1594	326	Cl	831/556	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1242
26e	1595	328	Cl	837/557	$\nu(\text{SO}_2)$ 1286/1103
27e	1582	297	Cl	832/550	
25e'	1591	170	Br	839/555	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1240
26e'	1594	172	Br	835/556	$\nu(\text{SO}_2)$ 1280/1103
27e'	1592	169	Br	837/551	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.



En los espectros de RMN de protón que se realizaron para las mismas muestras, dependiendo del tiempo que llevaban en disolución, muestra que se produce una lenta transformación entre las formas quelato y A-frame. Las principales diferencias entre ambas estructuras se reflejan de forma notable en las señales de los protones imínico (Hi) y en el protón H5.

Cuando la estructura se corresponde con la forma quelato, la señal que se observa para el protón imínico (Q Hi) es un doblete ya que, al haber enlace entre el metal y el nitrógeno se produce acoplamiento entre el protón imínico y el núcleo de fósforo; y en la señal que se corresponde con H5 se pueden observar dos constantes de acoplamiento diferentes debido al diferente entorno de los dos átomos de fósforo coordinados al metal (*trans* carbono, o *trans* nitrógeno); mientras que, en la estructura A-frame la señal correspondiente al protón Hi se presenta como una señal singlete, al no existir posibilidad de acoplamiento con el átomo de fósforo.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

También se observan seis señales bien diferenciadas para los sustituyentes metoxilo en las diferentes posiciones del anillo aromático, tres para cada estructura, quelato y A-frame.

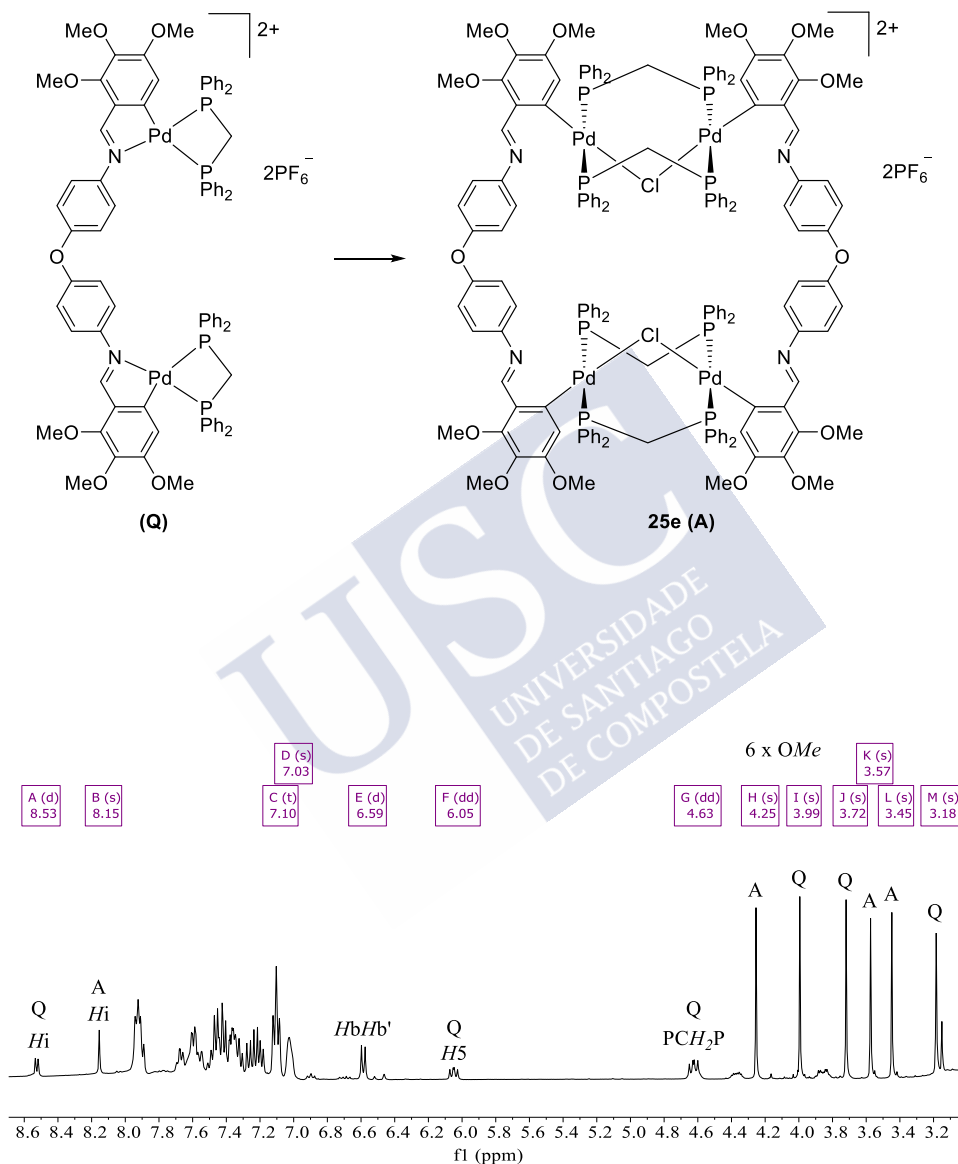


Imagen 120. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **25e** con conversión del 50% aproximadamente

Debido a que se observaron ambas estructuras en disolución se procedió a realizar un estudio a lo largo del tiempo de cómo se produce la conversión entre ambas.

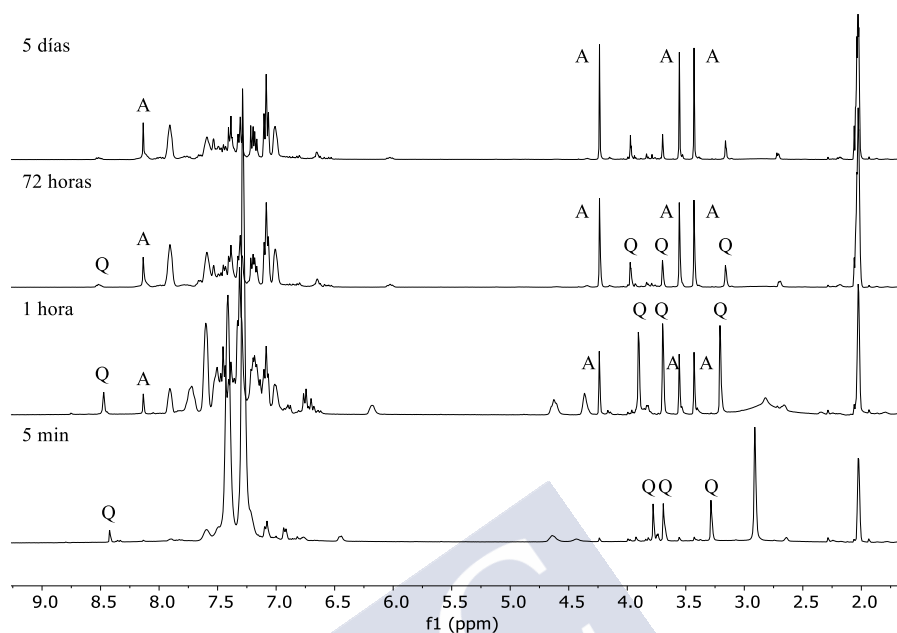


Imagen 121. Espectro de RMN de ^1H apilado (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **25e** a lo largo de 5 días

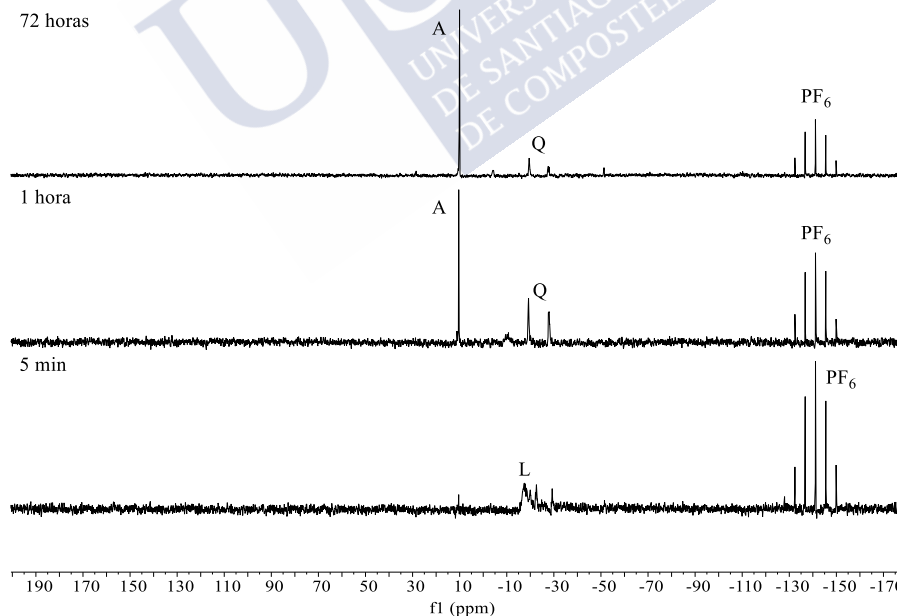


Imagen 122. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ apilado (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **25e** a lo largo de 72 horas (L = fosfina dppm libre)

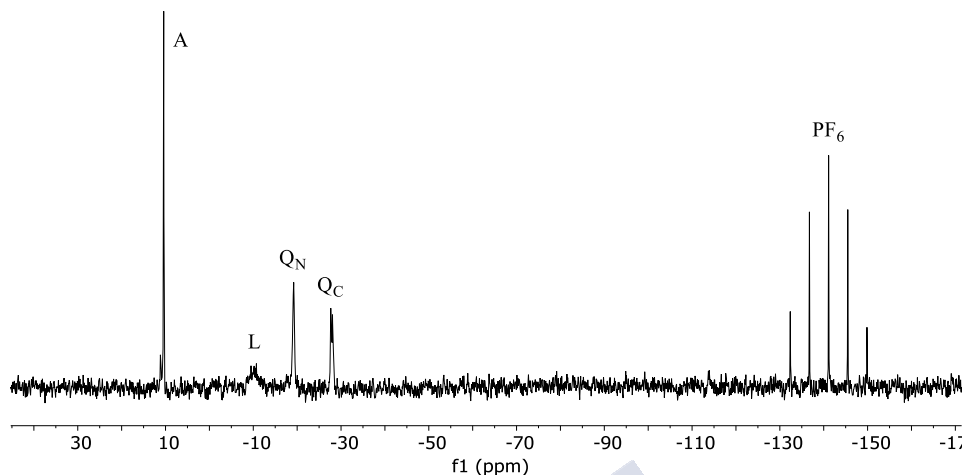


Imagen 123. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ apilado (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **25e** con conversión del 50% aproximadamente

En los espectros de RMN de fósforo se observa un singlete (*ca.* 10 ppm) que se corresponde con la estructura A-frame, lo que se ajusta al caso en que todos los átomos de fósforo tengan el mismo entorno.

También se observa una pequeña señal (L) para la fosfina libre y dos dobletes correspondientes a los dos fósforos de la estructura quelato: Q_N (se corresponde con el fósforo que se encuentra en posición *trans* al átomo de nitrógeno) y Q_C (para el fósforo que se encuentra en posición *trans* al carbono metalado) con una constante de acoplamiento entre ambos de $^2J = 63,6$ Hz. Por último, también se observa un heptaplete correspondiente al átomo de fósforo del contraión de hexafluoro fosfato.

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados con fosfina dppm aparecen recogidas en la Tabla 104.

Estos resultados fueron publicados gracias a la información suministrada por los coautores en la publicación P. Friero-Gomis, F. Lucio-Martínez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, P. Polo-Ces, D. Vázquez-García, J. M. Vila y A. Fernández,¹³⁵ y los resultados referentes al compuesto **26e** también se encuentra en la tesis doctoral de P. Friero-Gomis.

¹³⁵ P. Friero-Gomis, F. Lucio-Martínez, P. Munín-Cruz, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, P. Polo-Ces, D. Vázquez-García, J. M. Vila, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2018**, 54, 2662.

Tabla 104. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos con fosfina dppm

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P	
25e	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,15 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,92 (m, 16H, <i>m-PPh_2</i>); 7,45 (m, <i>Ar-H</i>); 4,24 (s, 12H, 4xOMe); 3,56 (s, 12H, 4xOMe); 3,43 (s, 12H, 4xOMe). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 10,40 (s); -141,13 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 724,1$ Hz, PF_6).
26e	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,10 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,90 (m, 16H, <i>m-PPh_2</i>); 7,42 (m, <i>Ar-H</i>); 7,02 (m, 4H, <i>H5</i>); 4,25 (s, 12H, 4xOMe); 3,58 (s, 12H, 4xOMe); 3,48 (s, 12H, 4xOMe). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 10,35 (s); -141,13 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 707,7$ Hz, PF_6).
27e	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,13 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,93 (m, 16H, <i>m-PPh_2</i>); 7,46 (m, <i>Ar-H</i>); 4,28 (s, 12H, 4xOMe); 3,58 (s, 12H, 4xOMe); 3,40 (s, 12H, 4xOMe). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,17 (s); -141,12 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 708,1$ Hz, PF_6).
25e'	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,16 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,94 (m, 16H, <i>m-PPh_2</i>); 7,27 (m, <i>Ar-H</i>); 4,23 (s, 12H, 4xOMe); 3,55 (s, 12H, 4xOMe); 3,43 (s, 12H, 4xOMe). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 9,72 (s); -141,12 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 709,6$ Hz, PF_6).
26e'	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,10 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,89 (m, 16H, <i>m-PPh_2</i>); 7,45 (m, <i>Ar-H</i>); 7,01 (m, 4H, <i>H5</i>); 4,25 (s, 12H, 4xOMe); 3,57 (s, 12H, 4xOMe); 3,48 (s, 12H, 4xOMe). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 9,57 (s); -141,13 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 709,7$ Hz, PF_6).
27e'	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,11 (s, 4H, <i>Hi</i>); 7,90 (m, 16H, <i>m-PPh_2</i>); 7,41 (m, <i>Ar-H</i>); 4,29 (s, 12H, 4xOMe); 3,58 (s, 12H, 4xOMe); 3,38 (s, 12H, 4xOMe). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,93 (s); -141,12 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 707,3$ Hz, PF_6).

Estudio mediante el empleo de cálculos teóricos de DFT

Los cálculos teóricos fueron realizados por F. Lucio-Martínez. Para ello se ha empleado el paquete de programas g09¹³⁶ con un nivel de cálculo B3LYP/LANL2DZ-ECP¹³⁷/6-31-G(d).

El resultado es consecuente con los resultados encontrados experimentalmente, de modo que el compuesto con estructura tipo A-frame presenta mayor estabilidad con un valor de ΔG^0 favorable de -171 Kcal/mol (Imagen 124).

Para el compuesto con la estructura donde la fosfina se encuentra coordinada como ligando bidentado quelato se encontraron dos situaciones límite con similar energía que se corresponden con dos conformeros debidos a la libre rotación que posee el enlace del grupo éter del espaciador.

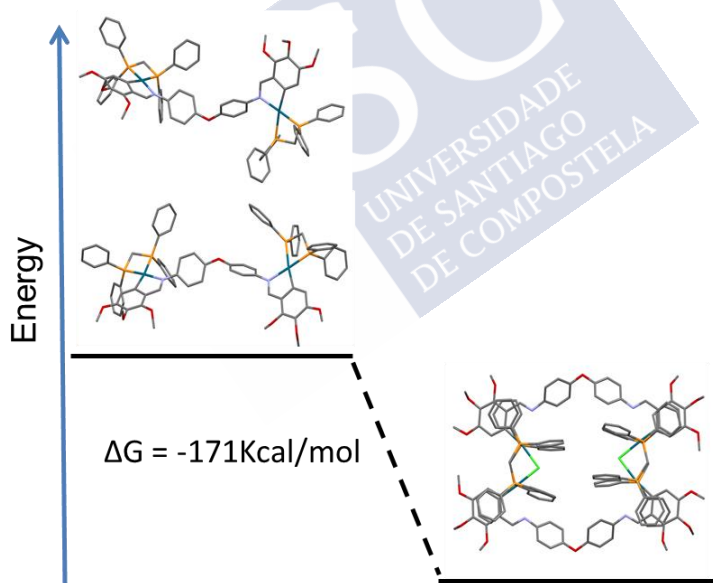


Imagen 124. Perfil energético compartido para las estructuras quelato y A-frame

¹³⁶ M. J. Frisch, *et. al. Gaussian 09, Revision D.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013,*

¹³⁷ P. J. Hay, W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics, 1985, 82, 270.*

Difracción de rayos X

Se han obtenido cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm **25e** y **25e'** por evaporación lenta de una disolución en acetona, y **26e** por evaporación lenta de una disolución en cloroformo.

Los productos **25e** y **25e'** cristalizan en el sistema triclínico en el grupo espacial P-1. La unidad asimétrica de ambos está constituida por media molécula de compuesto, una molécula del contraión (PF_6^-) y una molécula de disolvente (en este caso acetona).

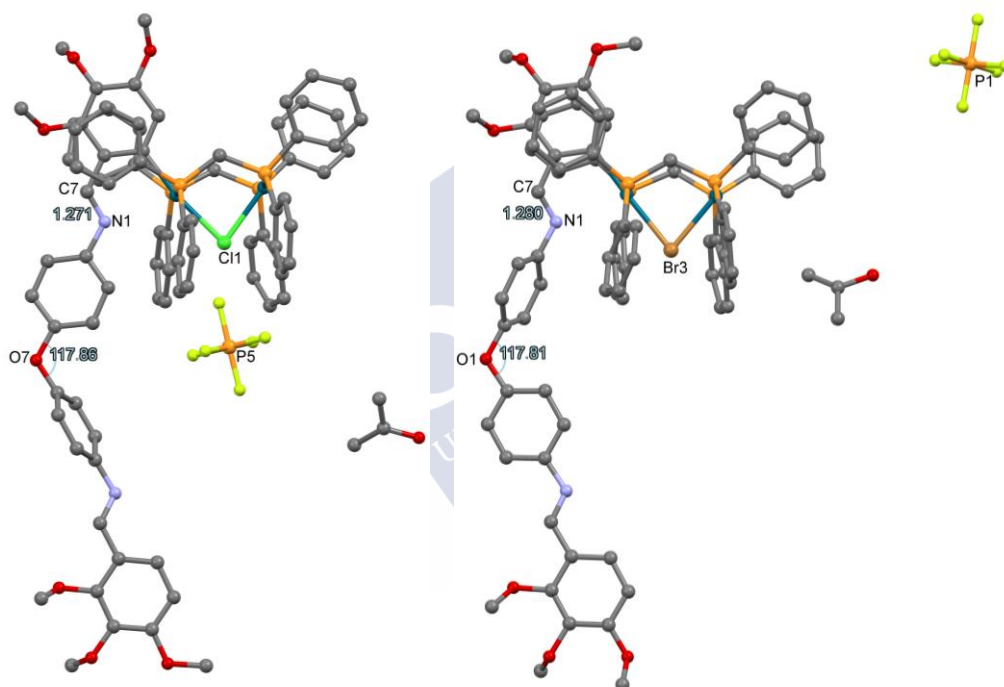


Imagen 125. Unidades asimétricas para los compuestos **25e** y **25e'**

Debido a la ausencia de enlace entre el centro metálico y el nitrógeno N1 la distancia del enlace imínico C7–N1 (**25e**, 1,271 Å; **25e'**, 1,280 Å) disminuye con respecto a la que se observaba en los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato lo cual concuerda con los datos obtenidos del estudio de los espectros IR.

Los ligandos haluro se encuentran colocados hacia el interior de la molécula como ligandos puente entre dos átomos.

Las distancias de enlace entre el haluro y los dos átomos metálicos son, como era de esperar, mayores en el caso del compuesto **25e'** (ca. 2,56 Å) donde el halógeno es un átomo de bromo, que las que se observan cuando el haluro es cloro (ca. 2,45 Å).

Por su lado, el compuesto **27e** cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial P21/n y la unidad asimétrica está constituida por media molécula de compuesto, una molécula del contraión (PF₆) y dos moléculas de cloroformo.

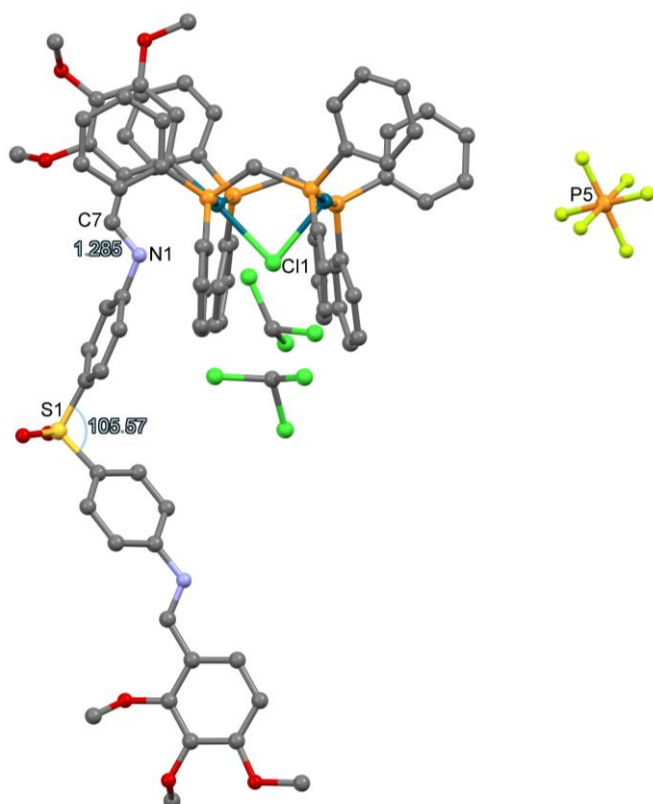


Imagen 126. Unidad asimétrica para el compuesto **26e**

El ángulo que se forma entre los dos grupos fenílicos es de 117,8° cuando el espaciador es un átomo de oxígeno (compuestos **25e** y **25e'**) mientras que para el compuesto **26e** es de 105,6° cuando se trata del grupo SO₂; en estas estructuras los anillos fenílicos se colocan en planos que forman un ángulo de 66,2° en **25e**, 64,9° para **25e'** y un poco más pequeño para **26e**, 63,5°.

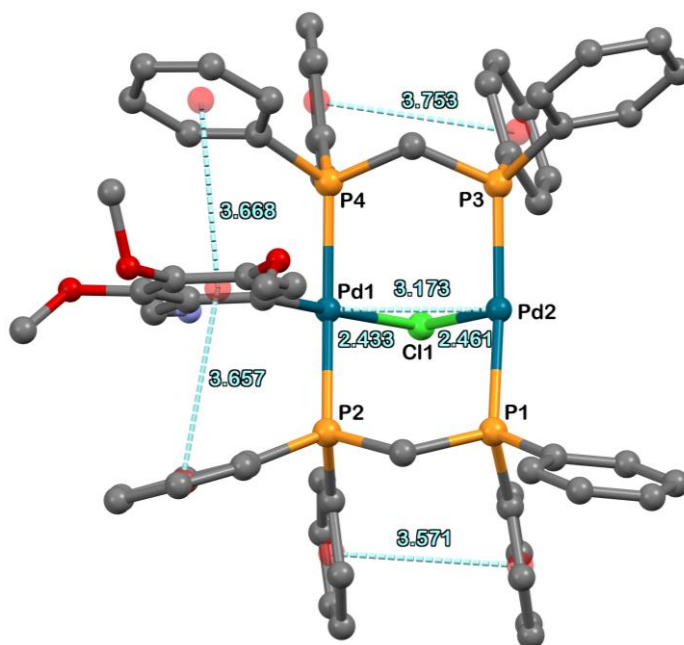


Imagen 127. Interacciones de tipo π - π encontradas en el compuesto **25e**

Para estas estructuras se encuentran interacciones de tipo π - π en distintos anillos aromáticos, estas interacciones se encuentran en las tres estructuras cristalinas obtenidas. Dos de ellas se producen entre los grupos fenílicos de un mismo ligando fosfina, mientras que en la otra intervienen tres anillos, dos de ellos pertenecientes a los dos ligandos fosfina, que se colocan por encima y por debajo del anillo fenílico de la molécula de ligando base de Schiff.

La distancia entre los dos átomos metálicos es de 3,173Å en el compuesto **25e**, de 3,222 en **25e'** y 3,253Å en el compuesto **26e**.

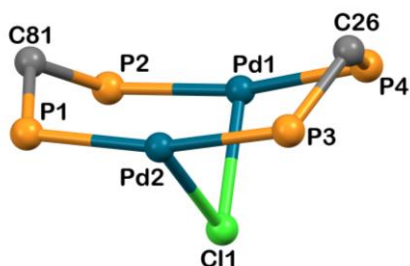


Imagen 128. Parte central del compuesto **25e**

La estructura central por la cual se denominan a estos compuestos tipo *A-frame* recuerda a una A. Esta estructura está conformada por nueve miembros del tipo biciclo [3.3.1] donde los átomos metálicos actúan como cabeza de puente con el átomo de halógeno correspondiente.

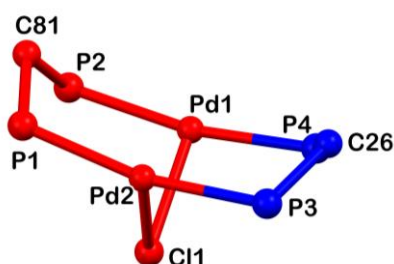


Imagen 129. Parte central del compuesto **25e**

También se pueden considerar como dos anillos de seis miembros fusionados que comparten tres átomos (Pd1, Pd2, Cl1). Ambos anillos visualmente pueden recordar a dos estructuras tipo silla, sin embargo, los resultados del análisis de los parámetros de Cremer y Pople indican que no se puede asignar inequívocamente una conformación si bien, la más parecida sería del tipo HB (Half-Boat).

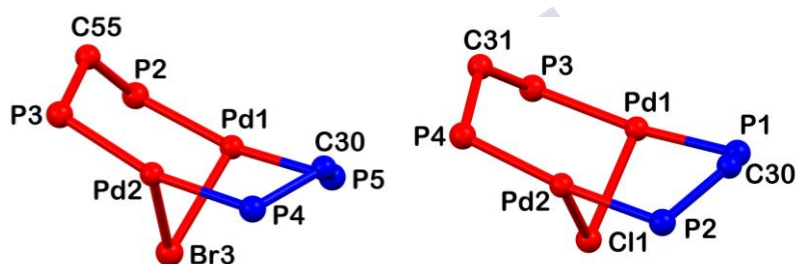


Imagen 130. Parte central de los compuestos **25e'** y **26e**

Tabla 105. Parámetros de Cremer y Pople de los anillos que conforman la estructura central en los compuestos **25e** y **25e'**

Q	θ	ϕ	Anillo	Compuesto
1,3914Å	28,43°	53,99°	Rojo	25e
1,4174Å	149,89°	245,08°	Azúl	25e
1,4492Å	29,20°	55,16°	Rojo	25e'
1,4884Å	148,44°	243,89°	Azúl	25e'
1,372Å	28,74°	53,20°	Rojo	26e
1,409Å	148,70°	251,50°	Azúl	26e

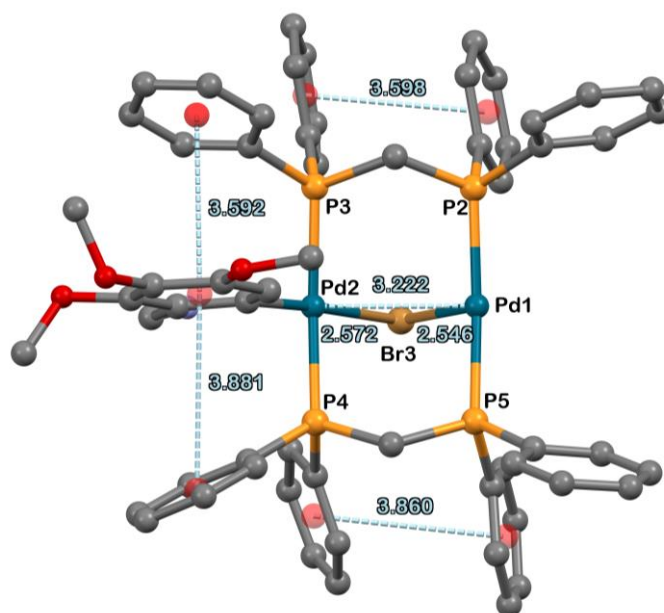


Imagen 131. Interacciones de tipo π - π encontradas en el compuesto **25e'**

En la estructura del compuesto **25e'**, se observan también interacciones de tipo π - π pero, debido al mayor tamaño del bromo con respecto al cloro, algunas de esas distancias superan los 3,8 Å a partir de la cual las interacciones se consideran de tipo débil.

Tabla 106. Distancias de enlace (Å) seleccionados de las estructuras de los compuestos **25e**, **25e'** y **26e**

	Distancias (Å) 25e	Distancias (Å) 25e'	Distancias (Å) 26e		
Pd1-C1	1,9970	Pd1-C20	2,0060	Pd1-C1	1,9960
Pd1-P2	2,3228	Pd1-P2	2,3237	Pd1-P1	2,3340
Pd1-P4	2,3331	Pd1-P5	2,3338	Pd1-P3	2,3420
Pd1-Cl1	2,4328	Pd1-Br3	2,5459	Pd1-Cl1	2,4520
Pd2-C82	1,9940	Pd2-C1	1,9950	Pd2-C17	2,0020
Pd2-P3	2,3168	Pd2-P4	2,3168	Pd2-P2	2,2990
Pd2-P1	2,3569	Pd2-P3	2,3557	Pd2-P4	2,3260
Pd2-Cl1	2,4607	Pd2-Br3	2,5722	Pd2-Cl1	2,4160

Tabla 107. Ángulos de enlace (°) seleccionados de las estructuras de los compuestos **25e**, **25e'** y **26e**

Ángulos (°) 25e		Ángulos (°) 25e'		Ángulos (°) 26e	
C1-Pd1-P2	84,98	C20-Pd1-P2	85,06	C1-Pd1-P1	88,90
C1-Pd1-P4	85,96	C20-Pd1-P5	85,55	C1-Pd1-P3	87,80
P2-Pd1-Cl1	93,40	P2-Pd1-Br3	93,90	P1-Pd1-Cl1	92,60
P4-Pd1-Cl1	94,58	P5-Pd1-Br3	94,24	P3-Pd1-Cl1	91,54
C82-Pd2-P3	85,79	C1-Pd2-P4	85,70	C17-Pd2-P2	88,70
C82-Pd2-P1	86,30	C1-Pd2-P3	86,02	C17-Pd2-P4	86,50
P3-Pd2-Cl1	91,27	P4-Pd2-Br3	91,19	P2-Pd2-Cl1	88,41
P1-Pd2-Cl1	96,33	P3-Pd2-Br3	96,77	P4-Pd2-Cl1	95,75

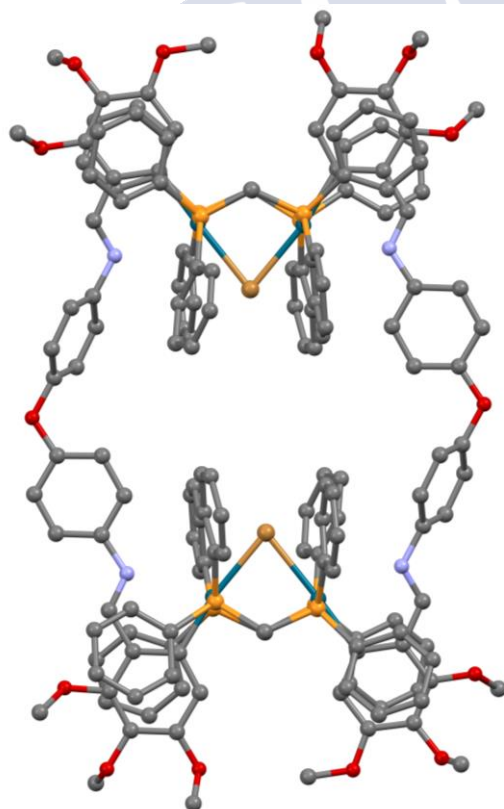


Imagen 132. Representación completa de una molécula de compuesto **25e'**

Tabla 108. Datos cristalográficos para los compuesto **25e** y **25e'**

Compuesto	25e	25e'
Fórmula molecular	$C_{164}H_{148}Cl_2N_4O_{14}P_8Pd_4 \cdot F_{12}P_2 \cdot C_{12}H_{24}O_4$	$C_{164}H_{148}Br_2N_4O_{14}P_8Pd_4 \cdot F_{12}P_2 \cdot C_6H_{12}O_2$
Masa molecular	3665,62	3638,37
Temperatura	97 (2) K	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P - 1	P - 1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16,4987 (6) \text{Å}$	$a = 16,4980 (17) \text{Å}$
	$b = 16,5332 (6) \text{Å}$	$b = 16,5610 (16) \text{Å}$
	$c = 17,1548 (5) \text{Å}$	$c = 17,1294 (19) \text{Å}$
	$\alpha = 82,897 (2)^\circ$	$\alpha = 83,263 (7)^\circ$
	$\beta = 71,882 (2)^\circ$	$\beta = 71,977 (7)^\circ$
Volumen	$4295,6 (3) \text{Å}^3$	$4299,7 (8) \text{Å}^3$
	Z	1
Densidad (calculada)	$1,429 \text{ Mg/m}^3$	$1,405 \text{ Mg/m}^3$
Coef. de absorción	$0,614 \text{ mm}^{-1}$	$1,042 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1892	1848
Tamaño del cristal	$0,25 \times 0,22 \times 0,16 \text{ mm}^3$	$0,16 \times 0,15 \times 0,09 \text{ mm}^3$
Intervalo de θ	$1,275\text{--}25,00^\circ$	$1,273\text{--}25,00^\circ$
	$-19 \leq h \leq 19$	$-19 \leq h \leq 19$
Intervalo de h, k, l	$-19 \leq k \leq 19$	$-19 \leq k \leq 19$
	$-20 \leq l \leq 20$	$-20 \leq l \leq 20$
Reflexiones medidas	140354	122609
Reflexiones independientes	15101 [$R(int)=0,0442$]	15141 [$R(int)=0,0595$]
Datos / restricciones / parámetros	15101 / 774 / 1046	15141 / 0 / 962
Bondad del ajuste según F^2	1,091	1,265
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0442$	$R_1 = 0,0437$
	$wR_2 = 0,1292$	$wR_2 = 0,1252$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0515$	$R_1 = 0,0547$
	$wR_2 = 0,1339$	$wR_2 = 0,1301$
Densidad electrónica residual máx y mín	$2,151 \text{ y } -0,969 \text{ e/Å}^3$	$2,036 \text{ y } -0,918 \text{ e/Å}^3$

Tabla 109. Datos cristalográficos para los compuesto **26e**

Compuesto	26e
Fórmula molecular	$C_{164}H_{148}Cl_2N_4O_{16}P_8Pd_4S_2 \cdot F_{12}P_2 \cdot C_2H_2Cl_6$
Masa molecular	3768,16
Temperatura	100 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14,8431 (11) \text{Å}$
	$b = 26,413 (2) \text{Å}$
	$c = 22,3504 (19) \text{Å}$
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93,090 (6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	8749,8 (12) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,479 Mg/m ³
Coef. de absorción	0,718 mm ⁻¹
F(000)	3966
Tamaño del cristal	0,19 x 0,18 x 0,08 mm ³
Intervalo de θ	1,580–24,43°
Intervalo de h, k, l	$-17 \leq h \leq 16$
	$-30 \leq k \leq 30$
	$-24 \leq l \leq 25$
Reflexiones medidas	14410
Reflexiones independientes	14410 [$R(int)=0,2121$]
Datos / restricciones / parámetros	14410 / 42 / 1074
Bondad del ajuste según F^2	0,992
Índices R finales	$R_1 = 0,0773$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR_2 = 0,1950$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,1533$ $wR_2 = 0,2570$
Densidad electrónica residual máx y mín	2,323 y -0.890 e/Å ³

5.5.3 Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$

A la vista de los resultados del apartado anterior el razonamiento siguiente sería comprobar cómo se podría limitar la evolución hacia el compuesto *A-frame*. Para ello sería necesario utilizar una difosfina fuertemente quelatante. Esto se logró usando la difosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$ con lo que se cumplieron plenamente las expectativas de poder frenar la transformación totalmente, como se discute a continuación.

Para la síntesis de los compuestos derivados de la fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$ se sigue el procedimiento descrito en el apartado anterior.

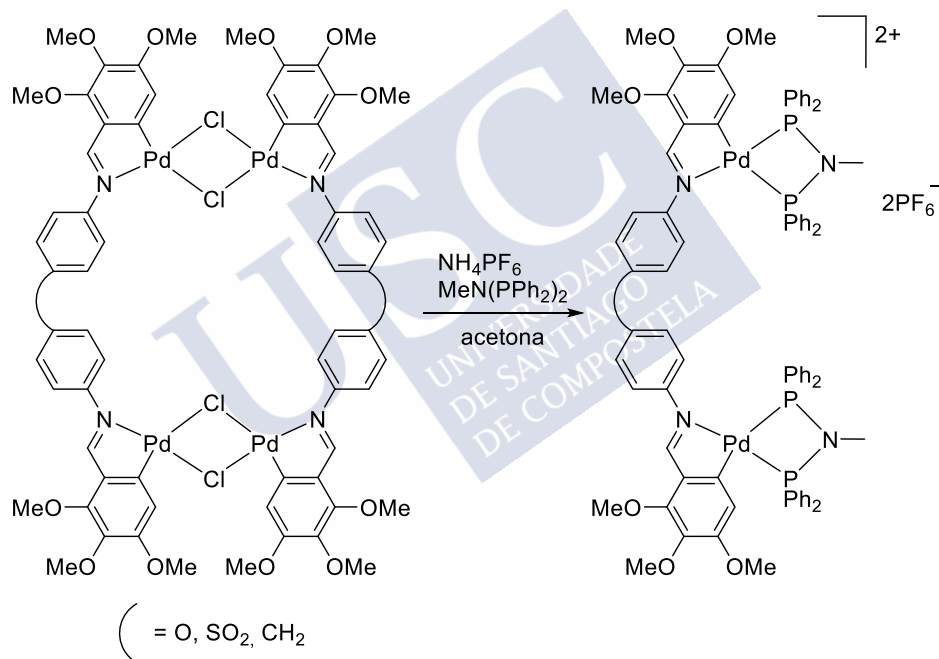


Tabla 110. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$

Producto	NH_4PF_6 (mg)	$\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$ (mg)	Espaciador
25f	6,6	8,1	-O-
26f	6,2	7,6	-SO ₂ -
27f	6,6	8,1	-CH ₂ -

5.5.4 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂

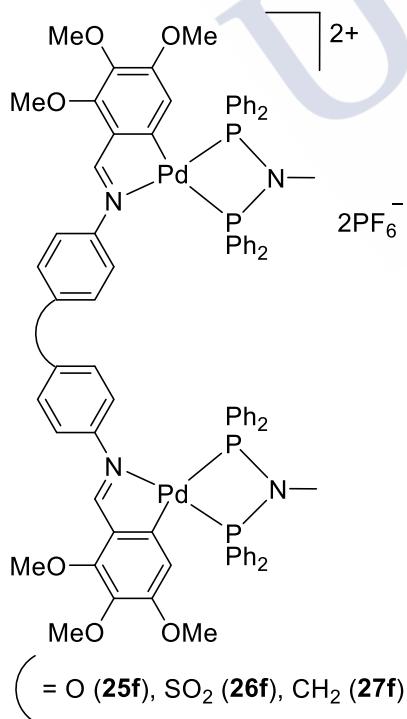
Análisis elemental

En los análisis realizados a los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂ para determinar la proporción de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre los resultados obtenidos concuerdan con los valores teóricos (Tabla 111).

Tabla 111. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
25f	53,1/52,8	4,1/4,0	3,0/2,8	–
26f	51,7/51,6	4,0/3,9	2,9/3,0	1,7/1,6
27f	53,8/53,7	4,2/4,1	3,0/3,1	–

Espectroscopía infrarroja



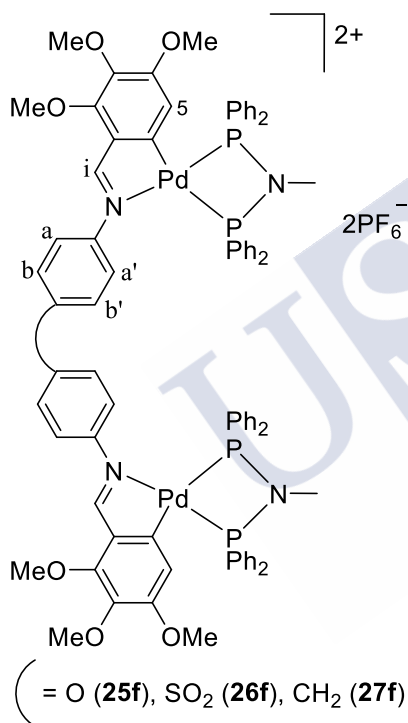
La coordinación de la fosfina MeN(PPh₂)₂ da lugar a estructuras dinucleares donde la difosfina actúa como ligando bidentado quelato con respecto al núcleo metálico.

La coordinación del núcleo de fósforo al átomo de paladio hace que la retrodonación de carga hacia el nitrógeno imínico sea menor; este efecto se traduce en un desplazamiento de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda mayores con respecto a los compuestos ciclometalados de los que derivan.

En la Tabla 112 se recogen los resultados obtenidos para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂.

Tabla 112. Asignación de las bandas para los compuestos ciclotalados dinucleares con fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$ en cm^{-1}

Comp.	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$
25f	16	1588	838/557 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1242
26f	17	1589	874/550 $\nu(\text{SO}_2)$ 1290/1101
27f	12	1586	836/556

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En estas estructuras las señales de RMN de ^1H significativas son las que se corresponden con los protones Hi y H5.

La señal correspondiente al protón imínico (Hi) se presenta como un doblete al acoplarse con el núcleo de fósforo, lo que es indicativo de que existe enlace entre el centro metálico y el nitrógeno imínico.

Por su parte, la señal correspondiente al protón H5 debe aparecer como un doblete de dobletes por acoplamiento con los núcleos de fósforo no equivalentes de la difosfina, siendo mayor el acoplamiento con el núcleo de ^{31}P en *trans* que con el núcleo de ^{31}P en *cis*. La señal de este protón y la del grupo CH_3O en posición 4 del anillo

metalado, experimentan un desplazamiento a campo alto, con respecto al ligando libre, aunque de menor magnitud que en los complejos citados con ligandos difosfina puente, lo que seguramente es debido al mayor distanciamiento de los anillos fenilo respecto al anillo metalado; mientras que las señales de los otros dos metoxilos aparecen en posiciones cercanas a las observadas para los ligandos libres.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

También se observa una señal triplete aparente *ca.* 2,70 ppm que se corresponde con el grupo metilo MeN, y en la zona aromática se observan el resto de las señales correspondientes a los protones de los fenilos de la fosfina, así como las señales de los protones aa'bb'. En el caso del compuesto **27f** aparece, además, la señal correspondiente al grupo metileno (CH₂) del espaciador.

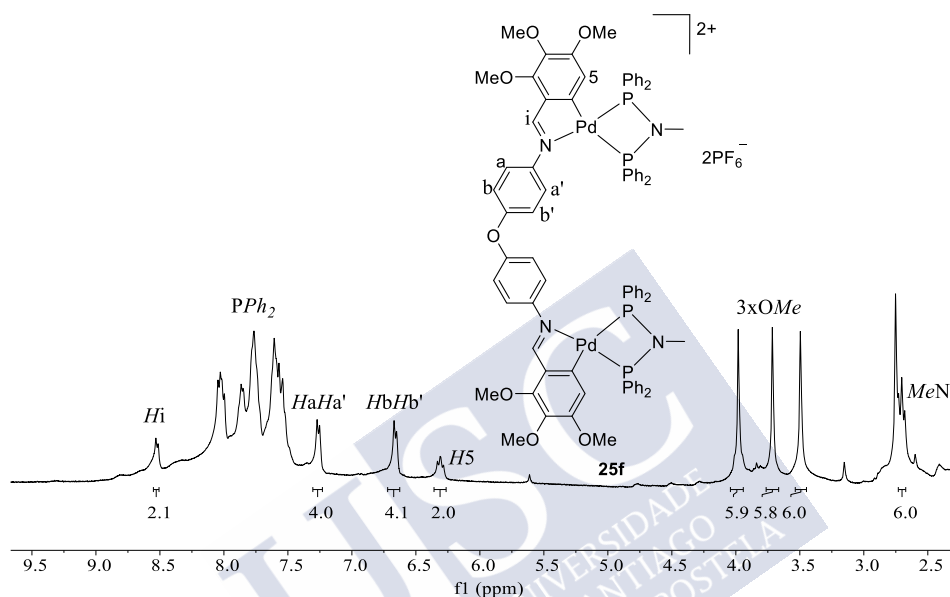


Imagen 133. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **25f**

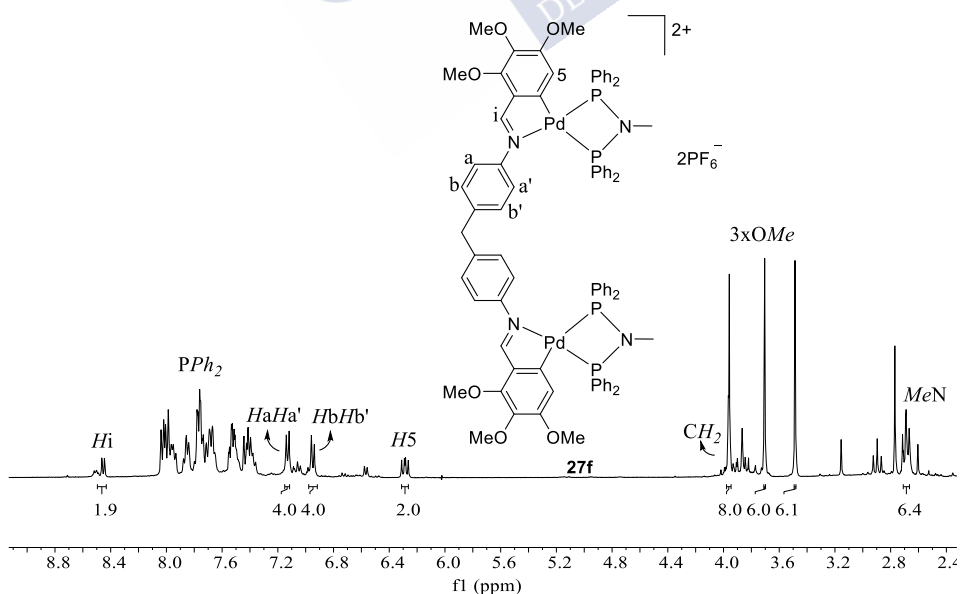


Imagen 134. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **27f**

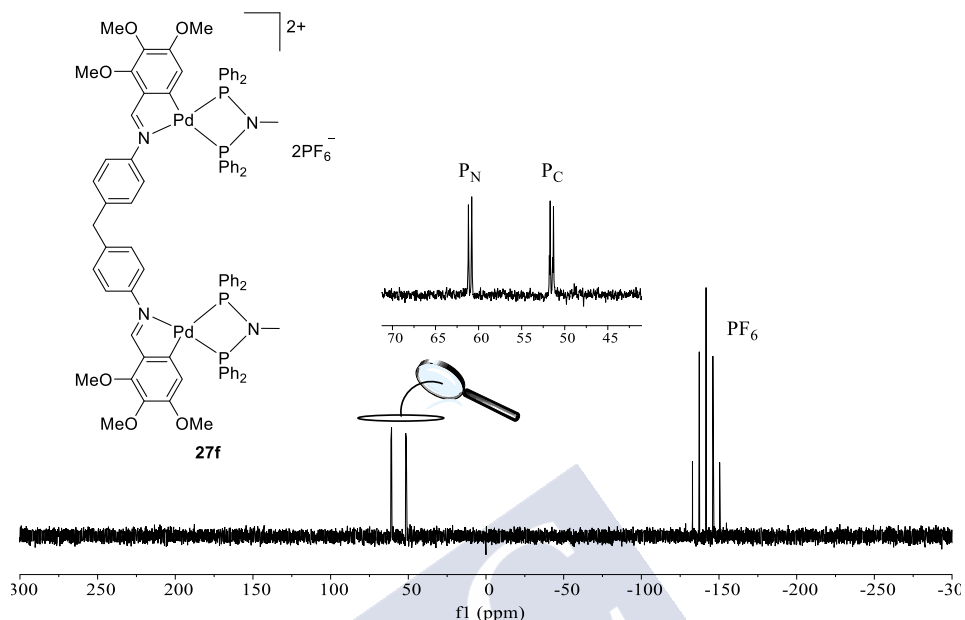


Imagen 135. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **27f**

En los espectros de RMN de fósforo se observan dos dobletes correspondientes a los dos fósforos no equivalentes de la estructura: P_N (se corresponde con el fósforo que se encuentra en posición *trans* al átomo de nitrógeno) y P_C (para el fósforo que se encuentra en posición *trans* al carbono metalado) con una constante de acoplamiento entre ambos de 62,0 Hz.

También se observa el heptaplete correspondiente al átomo de fósforo del contraión de hexafluoro fosfato.

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂ aparecen recogidas en la Tabla 113.

Tabla 113. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P	
25f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 8,52 (d, 2H, $^4J_{\text{HP}}=7,4$ Hz, <i>Hi</i>); 8,00 (m, <i>PPh</i>₂); 7,26 (da, 4H, $N=8,3$ Hz, <i>HaHa'</i>); 6,66 (da, 4H, $N=8,3$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,31 (m, 2H, <i>H5</i>); 3,98 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,71 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,50 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 2,70 (ta, 6H, $N_{\text{HP}}=10,0$ Hz, 2x<i>MeN</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 61,08 (d, $^2J=62,0$ Hz, P_{N}); 51,68 (d, $^2J=62,0$ Hz, P_{C}); -141,13 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,0$ Hz, PF_6).</p>
26f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 8,58 (d, 2H, $^4J_{\text{HP}}=7,1$ Hz, <i>Hi</i>); 7,65 (m, <i>Ar-H</i>); 6,68 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,27 (dd, 2H, $^4J_{\text{HP}}=11,0$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=8,2$ Hz, <i>H5</i>); 3,93 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,68 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,47 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 2,73 (m, 6H, 2x<i>MeN</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 58,82 (d, $^2J=62,5$ Hz, P_{N}); 49,34 (d, $^2J=62,5$ Hz, P_{C}); -143,74 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,6$ Hz, PF_6).</p>
27f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 8,45 (dd, 2H, $^4J_{\text{HP}}=7,4$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=1,3$ Hz, <i>Hi</i>); 7,77 (m, <i>PPh</i>₂); 7,13 (da, 4H, $N=8,2$ Hz, <i>HaHa'</i>); 6,95 (da, 4H, $N=8,2$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,29 (dd, 2H, $^4J_{\text{HP}}=11,0$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=8,1$ Hz, <i>H5</i>); 3,96 (m, 8H, 2x<i>OMe</i>, <i>CH</i>₂); 3,71 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,49 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 2,69 (ta, 6H, $N_{\text{HP}}=10,7$ Hz, 2x<i>MeN</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 60,98 (d, $^2J=62,4$ Hz, P_{N}); 51,50 (d, $^2J=62,4$ Hz, P_{C}); -139,48 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,2$ Hz, PF_6).</p>

5.5.5 Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg de compuesto ciclometalado en 10 cm³ de acetona a continuación se añaden 8 Eq de hexafluorofosfato amónico junto con 4 Eq de la difosfina dppp. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Los productos obtenidos se precipitan en diclorometano-hexano, se separan por centrifugación y se secan a vacío

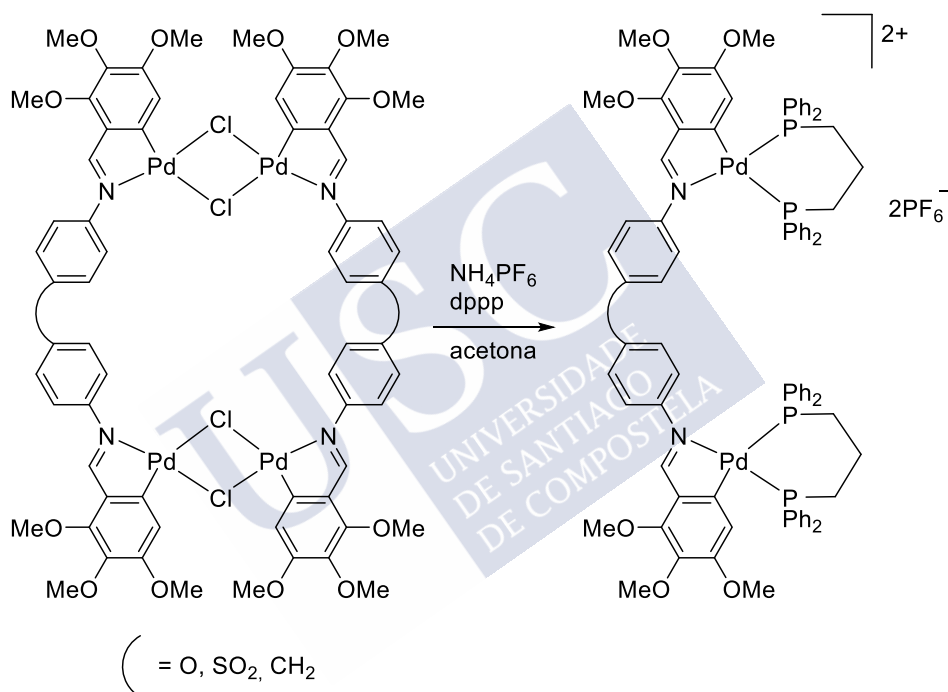


Tabla 114. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

Producto	NH_4PF_6 (mg)	dppp (mg)	Espaciador
25g	6,6	8,1	-O-
26g	6,2	7,6	-SO ₂ -
27g	6,6	8,1	-CH ₂ -

5.5.6 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

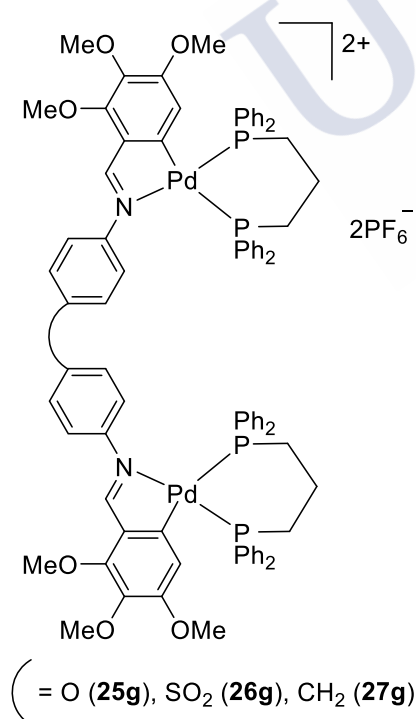
Análisis elemental

Los análisis realizados para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp señalan unos resultados concordantes con los valores teóricos que se muestran recogidos en la Tabla 115.

Tabla 115. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
25g	54,9/54,9	4,4/4,3	1,5/1,6	–
26g	53,5/53,2	4,3/4,1	1,5/1,4	1,7/1,6
27g	55,6/55,5	4,5/4,4	1,5/1,5	–

Espectroscopía infrarroja



Al aumentar la longitud de la cadena alifática de la difosfina se podría esperar modos de coordinación distintos; sin embargo, la coordinación de la fosfina dppp da lugar a estructuras dinucleares donde actúa como ligando bidentado quelato.

El estudio de las bandas características de estos compuestos, al igual que en el caso de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂ coincide con lo esperado para las estructuras propuestas.

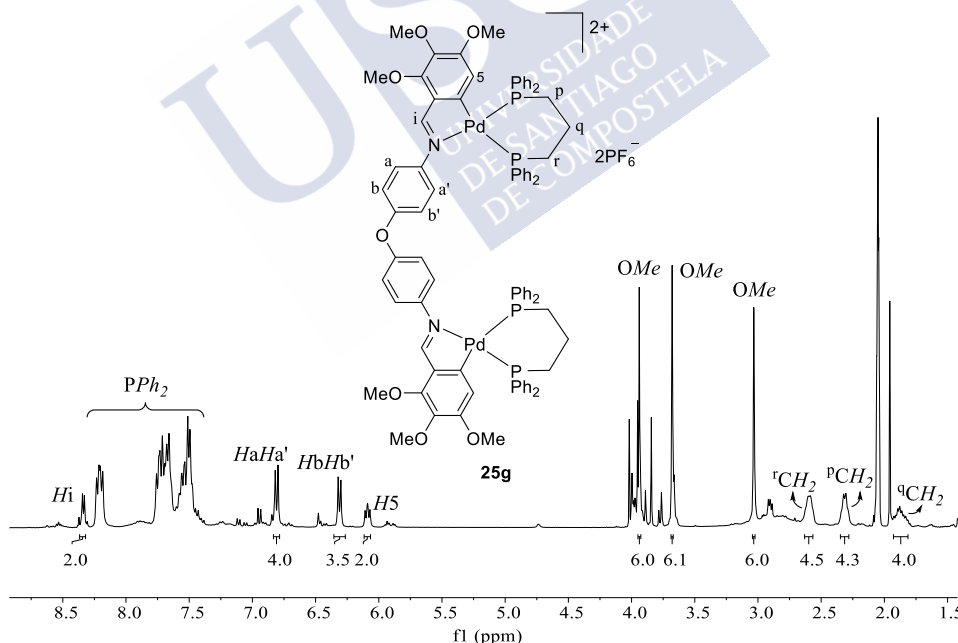
En la Tabla 116 se recogen los resultados obtenidos para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp.

Tabla 116. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$	
25g	0	1572	831/556	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1242
26g	1	1573	835/537	$\nu(\text{SO}_2)$ 1288/1093
27g	13	1587	833/556	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En los espectros de RMN de ^1H , el único hecho notable que se observa con respecto a los espectros de los compuestos con $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$, es la ausencia de la señal correspondiente al metilo de la difosfina y la presencia de las señales de la cadena alifática de la dppp. Las restantes señales son similares a los casos anteriores en su número y desplazamiento.

**Imagen 136.** Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **25g**

En los espectros de RMN de fósforo se observan dos dobletes correspondientes a los dos fósforos de la estructura: P_N (se corresponde con el fósforo que se encuentra en posición *trans* al átomo de nitrógeno) y P_C (para el fósforo que se encuentra en posición *trans* al carbono metalado) con una constante de acoplamiento entre ambos de *ca.* 57 Hz y el heptaplete correspondiente al PF₆⁻.

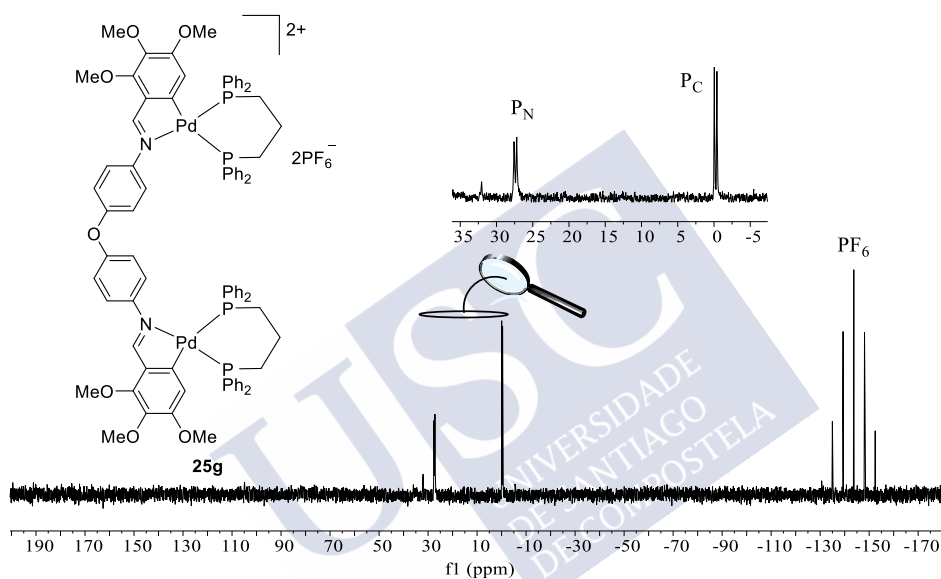


Imagen 137. Espectro de RMN de ³¹P-¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **25g**

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp aparecen recogidas en la Tabla 117.

Tabla 117. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

25g	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,34 (d, 2H, $^4J_{\text{HP}}=6,0$ Hz, <i>Hi</i>); 7,86 (m, <i>PPh</i> ₂); 6,81 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, <i>HaHa'</i>); 6,31 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,09 (m, 2H, <i>H5</i>); 3,94 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,68 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,03 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,60 (m, 4H, 2x ^{<i>r</i>} <i>CH</i> ₂); 2,31 (m, 4H, 2x ^{<i>p</i>} <i>CH</i> ₂); 1,87 (m, 4H, 2x ^{<i>q</i>} <i>CH</i> ₂).
	$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 27,39 (d, $^2J=57,5$ Hz, P_N); -0,23 (d, $^2J=57,5$ Hz, P_C); -143,73 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,0$ Hz, PF_6).
26g	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,46 (m, 2H, <i>Hi</i>); 7,56 (m, <i>PPh</i> ₂); 6,02 (m, 2H, <i>H5</i>); 3,89 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,77 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,08 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,63 (m, 4H, 2x ^{<i>r</i>} <i>CH</i> ₂); 2,40 (m, 4H, 2x ^{<i>p</i>} <i>CH</i> ₂); 1,92 (m, 4H, 2x ^{<i>q</i>} <i>CH</i> ₂).
	$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 27,39 (d, $^2J=57,6$ Hz, P_N); -0,23 (d, $^2J=57,4$ Hz, P_C); -143,73 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,0$ Hz, PF_6).
27g	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,66 (d, 2H, $^4J_{\text{HP}}=4,3$ Hz, <i>Hi</i>); 7,86 (m, <i>PPh</i> ₂); 6,68 (da, 4H, $N=8,2$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,07 (m, 2H, <i>H5</i>); 3,91 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,66 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,02 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,76 (m, 4H, 2x ^{<i>r</i>} <i>CH</i> ₂); 2,60 (m, 4H, 2x ^{<i>p</i>} <i>CH</i> ₂); 2,22 (m, 4H, 2x ^{<i>q</i>} <i>CH</i> ₂).
	$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 29,38 (d, $^2J=56,9$ Hz, P_N); 1,76 (d, $^2J=56,9$ Hz, P_C); -143,63 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,9$ Hz, PF_6).

5.6 Estudio de los compuestos con acac

5.6.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados con acac

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelven 30 mg de compuesto ciclometalado en 15 cm³ de diclorometano, y a continuación, se añaden 4 Eq de acetilacetato de talio. La mezcla se agita magnética a temperatura ambiente durante 18 horas, precipitando cloruro de talio como un sólido blanco que se separa por centrifugación. Por su parte, la disolución se concentra y el residuo que aparece se precipita con diclorometano-hexano, se filtra y se seca a vacío, resultado ser el correspondiente compuesto diciclometalado con dos ligandos quelato acac.

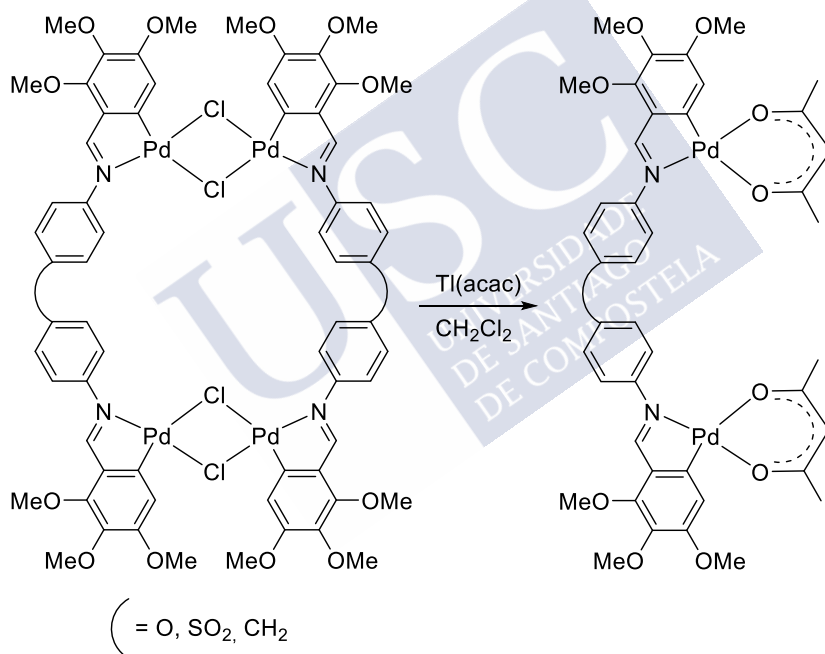


Tabla 118. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac

Producto	Tl(acac) (mg)	Espaciador
25h	21,7	-O-
26h	20,5	-SO ₂ -
27h	21,7	-CH ₂ -

5.6.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac

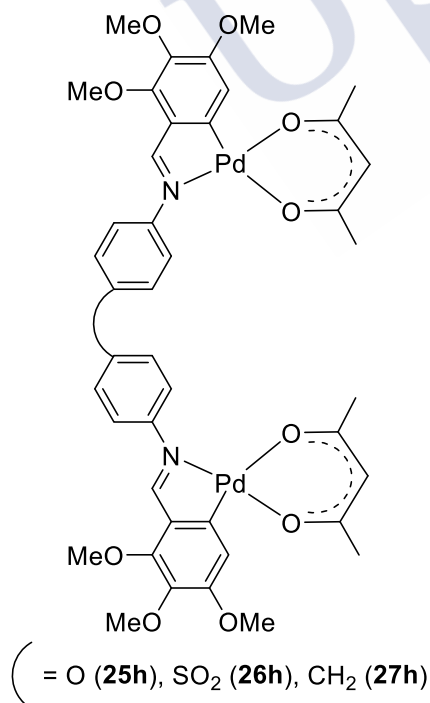
Análisis elemental

De los análisis realizados para calcular la proporción de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en los compuestos **25h-27h** se obtuvieron los valores que aparecen en la Tabla 119.

Tabla 119. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados dinucleares con acac

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
25h	52,2/52,1	4,6/4,5	2,9/3,0	–
26h	49,8/49,8	4,4/4,5	2,8/2,9	3,2/3,2
27h	53,6/53,3	4,8/4,6	2,9/2,8	–

Espectroscopía infrarroja



En los espectros de IR de los compuestos **25h**, **26h** y **27h**, el único hecho notable que se observa es la ausencia de las bandas de tensión de enlace metal–halógeno y la presencia de las correspondientes a los modos de vibración del grupo acac.

El grupo acac presenta múltiples bandas, las más características son las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$; y $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Mediante el estudio por espectroscopía de IR de las vibraciones de tensión νCO y νCC se puede determinar si el ligando acetilacetonato se coordina como bidentado quelato o bidentado puente.

Los espectros IR de estos complejos presentan bandas de intensidad fuerte alrededor de 1580 y 1390 cm^{-1} asignables a $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. En consonancia con que el ion acetilacetonato está coordinado al átomo metálico como ligando bidentado quelato.¹³⁸

A su vez, esto se ve confirmado por la presencia de una banda *ca.* 1515 cm^{-1} debida a $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; debería aparecer otra banda de intensidad fuerte debida a esta última tensión alrededor de 1270 cm^{-1} , pero dicha banda se encuentra solapada por las bandas debidas a $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ de los anillos aromáticos, por lo que es difícil asignarla correctamente.

Tabla 120. Asignación de las bandas para los compuestos **25h**, **26h**, y **27h** en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	
25h	1577 ^a	1577 ^a /1398	1516	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1250
26h	1573 ^a	1573 ^a /1388	1514	$\nu(\text{SO}_2)$ 1278/1103
27h	1569 ^a	1569 ^a /1397	1515	

^a Esta banda se encuentra solapada

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos, además de las señales de los protones pertenecientes a la unidad del ligando también se observan las señales de los protones de los ligandos acetilacetonato coordinados al metal.

Hay tres señales singlete para los protones del ligando acac, uno para el protón que se encuentra entre los dos grupos carbonilo (Hh), y dos diferenciadas para los grupos metilo. El que aparezcan dos señales distintas para estos grupos metilo indica que no son equivalentes.

Las señales de los protones Hi, H5 y fenilénicos aparecen como dos singletes, los dos primeros, y un aparente doblete de dobletes, la segunda.

Los datos deducidos de los espectros de RMN de protón de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac **25h**, **26h** y **27h** aparecen recopilados en la Tabla 121.

¹³⁸ G. T. Behnke, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 433.

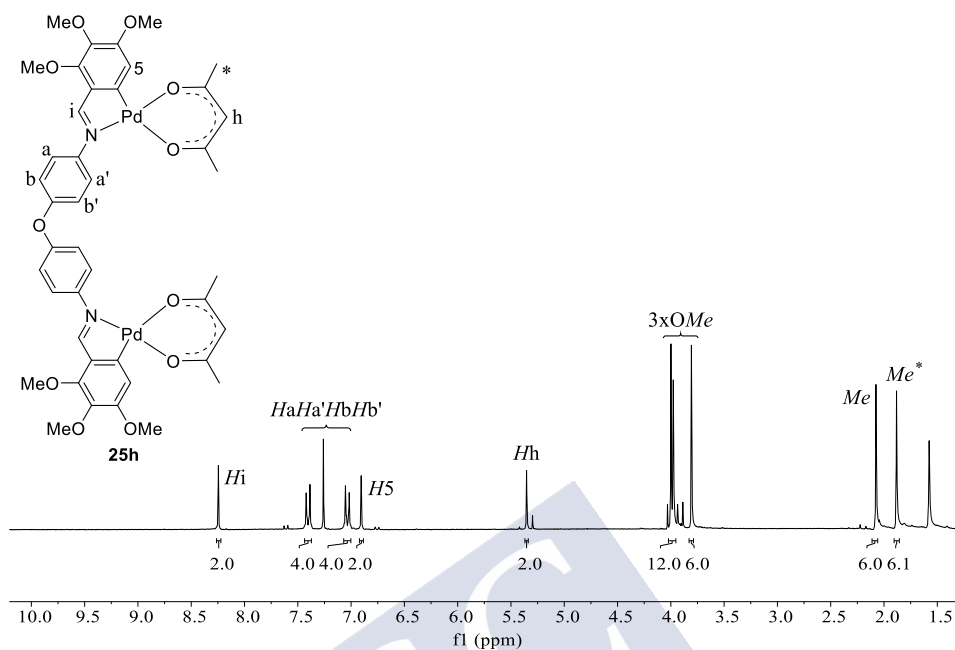


Imagen 138 Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) del compuesto **25h**

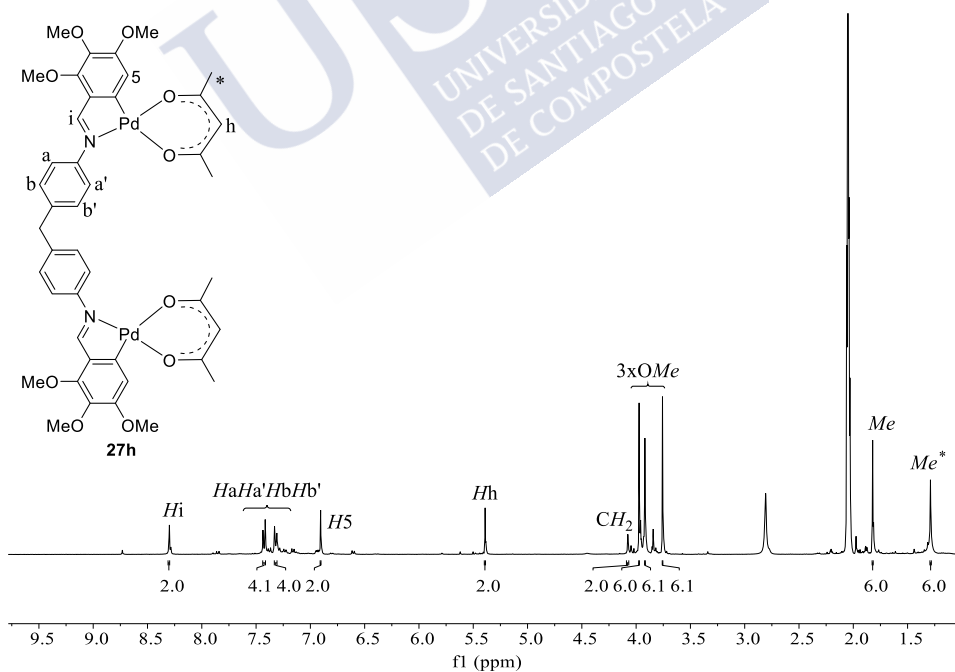


Imagen 139. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **27h**

Tabla 121. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **25h**, **26h** y **27h**

Datos de RMN de ^1H

25h	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,25 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,40 (da, $N=8,9$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,04 (da, $N=8,9$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,91 (s, 2H, <i>H5</i>); 5,35 (s, 2H, <i>Hh</i>); 3,99 (m, 12H, 4x <i>OMe</i>); 3,81 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 2,08 (s, 6H, 2x <i>Me</i>); 1,88 (s, 6H, 2x <i>Me</i> *).
26h	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,41 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,50 (da, $N=8,9$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,33 (da, $N=8,9$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,88 (s, 2H, <i>H5</i>); 5,48 (s, 2H, <i>Hh</i>); 4,00 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,92 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,74 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 1,96 (s, 6H, 2x <i>Me</i>); 1,27 (s, 6H, 2x <i>Me</i> *).
27h	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,30 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,43 (da, $N=8,4$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 7,32 (da, $N=8,4$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,91 (s, 2H, <i>H5</i>); 5,39 (s, 2H, <i>Hh</i>); 4,08 (s, 4H, <i>CH</i> ₂); 3,97 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,92 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,76 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 1,82 (s, 6H, 2x <i>Me</i>); 1,29 (s, 6H, 2x <i>Me</i> *);

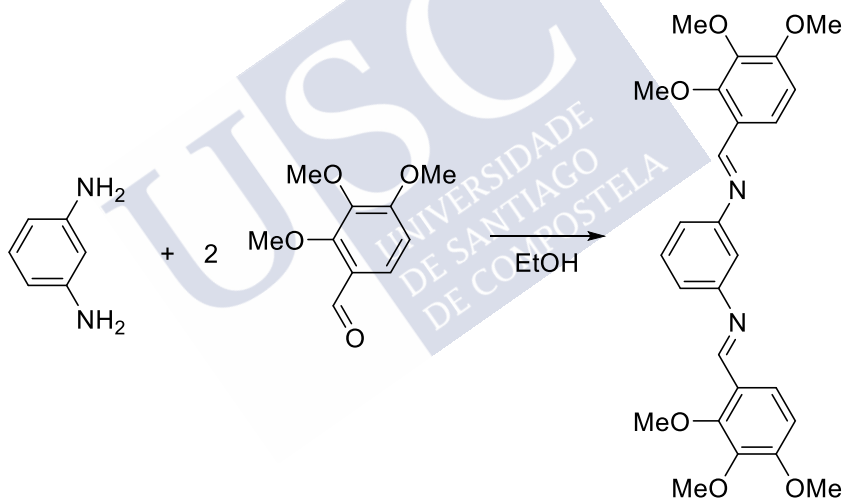
También se trató de llevar a cabo síntesis empleado las fosfinas *vdpp*, *cis-dppe* y *trans-dppe*, pero los resultados obtenidos no fueron concluyentes.

5.7 Estudio del compuesto 28a y sus derivados

5.7.1 Síntesis y caracterización del ligando 28a

A raíz de los resultados obtenidos para los ligandos anteriores se intentaron obtener otro tipo de compuestos con estructura *A-frame* similares pero con un hueco de diferente tamaño, debido a que, como los compuestos tipo *A-frame* descritos anteriormente cristalizan con dos moléculas de disolvente en su interior, dicho tamaño puede ser importante a la hora sus potenciales aplicaciones.

Por ejemplo, esta cavidad podría aportar propiedades de transporte de fármacos a este tipo de compuestos; los cuales, como además son sensibles al medio ácido hidrolizándose el enlace imínico y abriendo la estructura, podrían liberar las moléculas del interior en zonas específicas.



En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelven 30 mg de *meta*-fenilendiamina en 10 cm³ de etanol; a continuación, se añaden 2 Eq (109 mg) de 2,3,4-trimetoxibenzaldehído. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Tras evaporación del disolvente a presión reducida se obtiene un aceite que se precipita por adición de hexano, el sólido obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

Análisis elemental

Tabla 122. Datos analíticos para el ligando **28a**

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.
28a	67,2/67,3	6,1/6,0	6,0/5,8

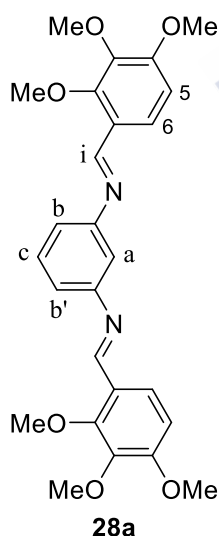
Espectroscopía infrarroja

Las bandas más representativas de este compuesto se recogen en la Tabla 123 y concuerdan con la estructura propuesta.

Tabla 123. Asignación de las bandas para el ligando **28a** en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$
28a	1618

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



Se ha estudiado la formación del ligando **28a** mediante el análisis de su espectro de RMN de protón.

Las señal más significativa es un singlete que aparece a 8,79 ppm correspondiente al protón imínico (Hi). El hecho de que aparezca una sola señal para los dos protones Hi indica que ambos son equivalentes.

Con los demás protones ocurre una situación similar, como se verá a continuación, tanto para la base libre como para los complejos ciclometalados.

En la zona aromática se observan dos dobletes que se corresponden con los protones del anillo terminal H5 y H6, y las señales de los protones que pertenecen al anillo fenilénico (Ha, Hb, Hb' y Hc).

Además, en la zona alifática se observan las tres señales que correspondientes a los grupos metoxilo.

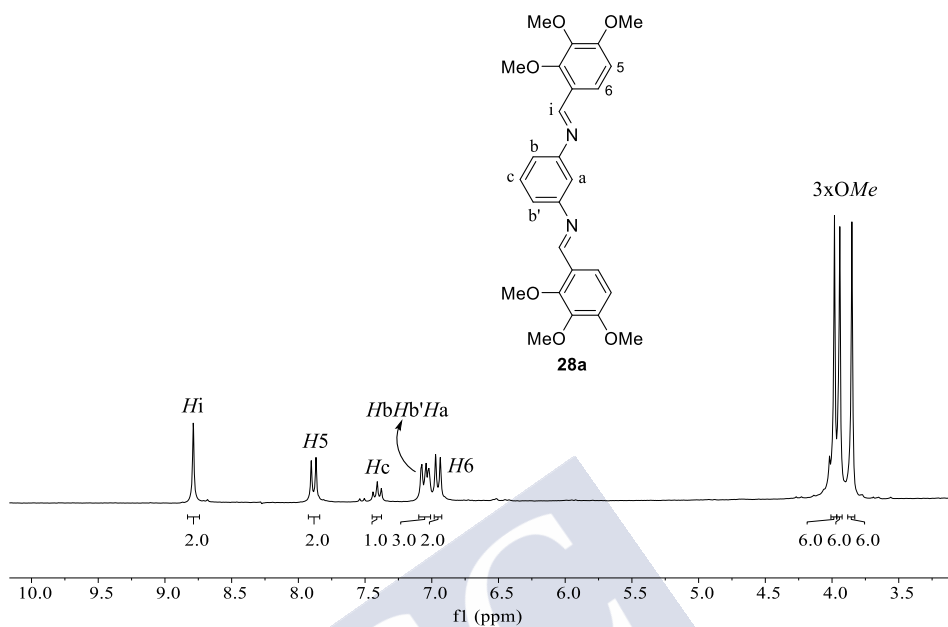


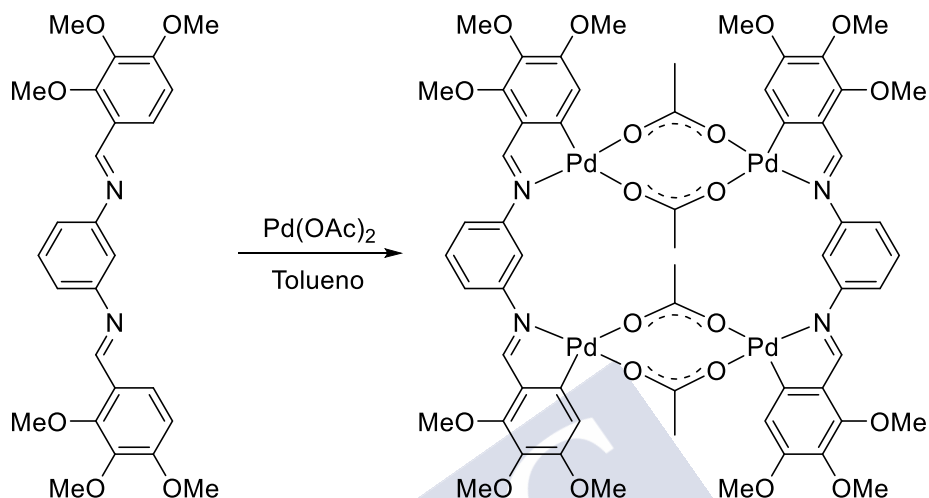
Imagen 140. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del ligando **28a**

Tabla 124. Datos de RMN de ^1H para el ligando **28a**

Datos de RMN de ^1H

28a	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,79 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,89 (d, 2H, $^3J=8,9$ Hz, <i>H5</i>); 7,41 (t, 1H, $^3J=7,8$ Hz, <i>Hc</i>); 7,05 (m, 3H, <i>HbHb'Ha</i>); 6,95 (d, 2H, $^3J=8,9$ Hz, <i>H6</i>); 3,98 (s, 6H, 2xOMe); 3,95 (s, 6H, 2xOMe); 3,85 (s, 6H, 2xOMe).
------------	---

5.7.2 Síntesis y caracterización del compuesto ciclometalado con ligandos acetato puente 28b



En un matraz de fondo redondo tipo Radleys de 50 mL se disuelven 50 mg del ligando **28a** en 15 cm³ de tolueno. Una vez se ha disuelto el ligando se añade la cantidad correspondiente de acetato de paladio (2 Eq, 48 mg). La mezcla de reacción se agita a 55° C durante 24 horas. La disolución se lleva a sequedad, el producto obtenido se precipita en diclorometano-hexano, se separa por centrifugación y se seca a vacío.

Análisis elemental

Tabla 125. Datos analíticos para el compuesto ciclometalado **28b**.

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.
28b	45,4/45,2	4,1/3,9	3,5/3,2

Espectroscopía infrarroja

Los datos de los números de onda a los que aparecen las bandas características en este compuesto, se muestran a continuación:

Tabla 126. Asignación de las bandas para el ligando **28b** en cm^{-1}

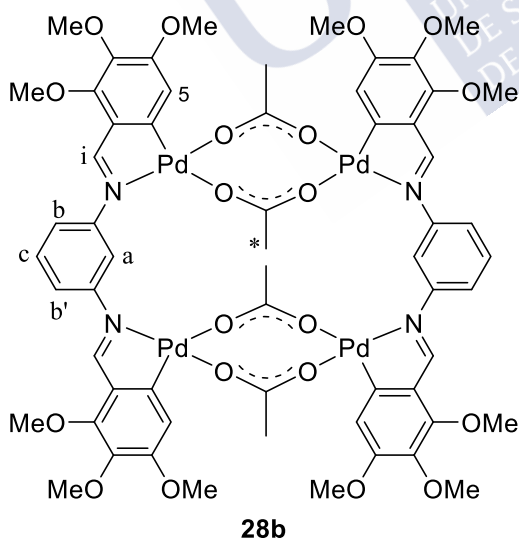
Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$
28b	51	1567 ^a	1567 ^a /1409	158

^aEsta banda aparece solapada

A la vista de los cuales se puede señalar que se ha formado el enlace entre el paladio y el nitrógeno imínico y que los ligandos acetato actúan como ligando bidentado puente.

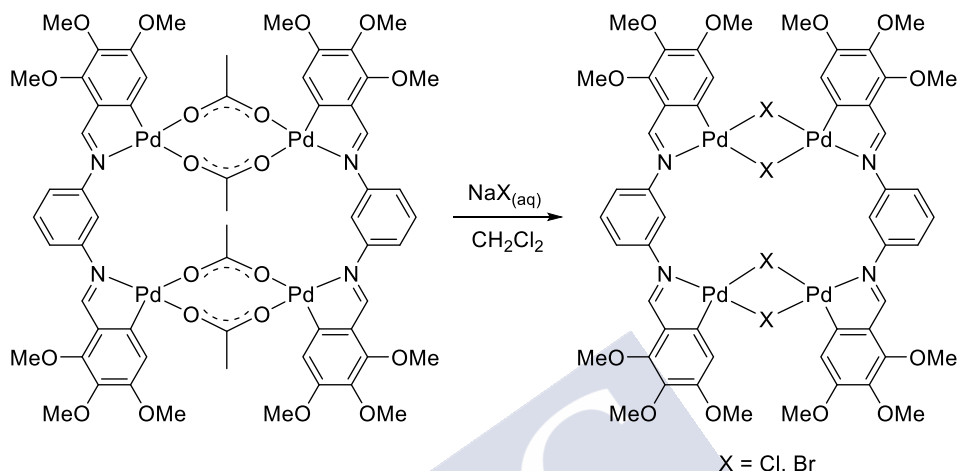
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Este compuesto, al igual que los análogos con ligandos acetato, puede presentar un equilibrio entre la forma tetranuclear y la forma polimérica; debido a ello, presenta baja solubilidad en los disolventes comúnmente empleados para los análisis de RMN por lo que no se ha podido obtener datos analíticos de este.



Se comprueba que esta estructura es correcta mediante el análisis de sus derivados (*vide infra*).

5.7.3 Síntesis y caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente (28c y 28d)



En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 50 mg del compuesto ciclometalado **28b** en 10 cm³ de diclorometano. A continuación, se añade la cantidad correspondiente de una disolución acuosa de NaX 0,05 M (8 Eq, 5,0 cm³). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas.

Se separa la fase orgánica de la acuosa, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Los productos obtenidos se precipitan con diclorometano-hexano, se separan por centrifugación y se llevan a sequedad.

Análisis elemental

Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclotmetalados **28c** y **28d**.

Tabla 127. Datos analíticos para de los compuestos **28c** y **28d**

Comp.	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	X
28c	41,9/41,8	3,5/3,3	3,8/3,7	Cl
28d	37,4/37,5	3,1/3,0	3,4/3,4	Br

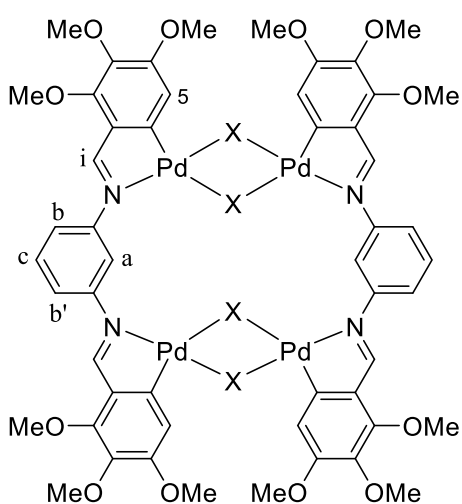
Espectroscopía infrarroja

En los espectros de IR de los compuestos **28c** y **28d**, el único hecho notable que se observa es la esperada desaparición de las bandas debidas a los ligandos acetato; y la presencia de dos bandas que se asignan a las tensiones de enlace metal-halógeno. Los datos observados para estas últimas indican que los ligandos halógeno actúan como ligandos puente.

Tabla 128. Asignación de las bandas para los compuestos **28c** y **28d** en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Pd}-\text{X})_{\text{N}}$	$\nu(\text{Pd}-\text{X})_{\text{C}}$	X
28c	1574	322	289	Cl
28d	1576	156	140	Br

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



X = Cl (**28c**), Br (**28d**)

En los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos se observan señales correspondientes a dos tipos de estructuras parecidas, las cuales se podrían corresponder con las estructuras tetranuclear y polimérica.

Se observan dos señales en el intervalo entre 8 y 9 ppm que corresponderían en sendas estructuras con el protón imínico H_i ; y, otras dos señales, *ca.* 6,5 ppm concuerdan con el protón H_5

También se aprecia un gran número de señales en la zona alifática, correspondientes a los diferentes entornos que se podrían producir para los grupos metoxilo.

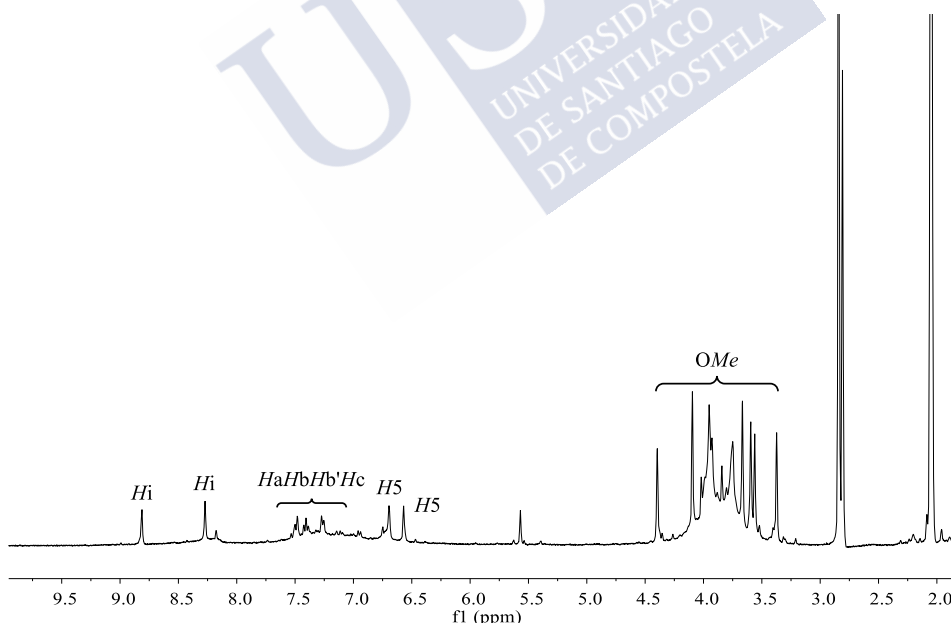


Imagen 141. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto ciclometalado con ligandos halógeno puente **28c**

5.7.4 Síntesis y caracterización de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm (28e y 28e')

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg del compuesto ciclometalado en 10 cm³ de acetona; a continuación, se añaden 8 Eq de hexafluorofosfato amónico y 4 Eq de fosfina dppm. La mezcla se agita durante 24h a temperatura ambiente.

Pasado el tiempo de reacción, se elimina el disolvente a presión reducida y los productos obtenidos se precipitan en diclorometano-hexano, se separan por centrifugación y se secan a vacío.

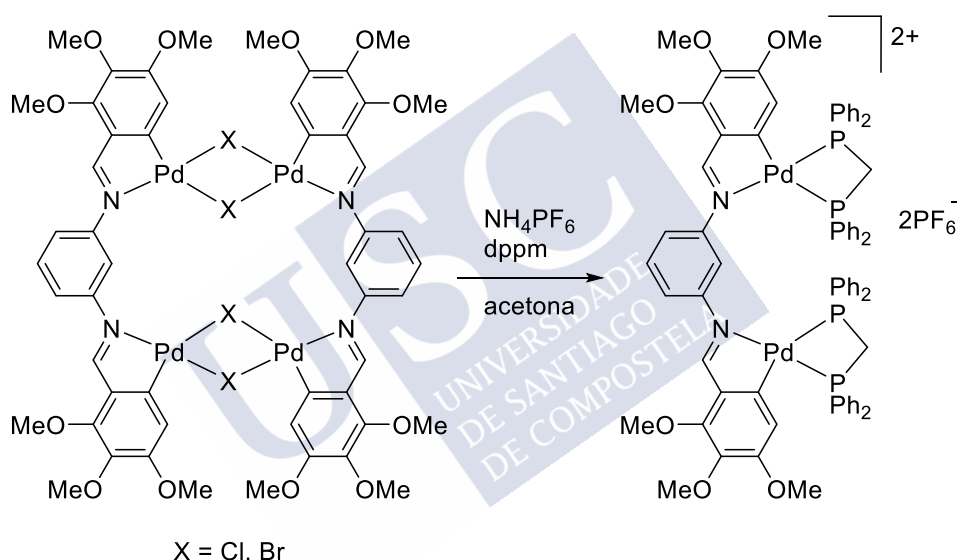


Tabla 129. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm

Producto	NH ₄ PF ₆ (mg)	dppm (mg)	X
28e	7,4	8,7	Cl
28e'	6,6	7,8	Br

En ambas reacciones, los resultados obtenidos indican la formación del compuesto dicyclopalladado esperado con la difosfina actuando como ligando bidentado quelato en su coordinación al metal, impurificado con el producto de coordinación [PdCl₂(dppm)].

Análisis elemental

En ambos casos se obtiene el mismo compuesto con ligandos fosfina dppm actuando como bidentado quelato. Los resultados obtenidos no se ajustan a los valores teóricos debido a las impurezas del subproducto [PdCl₂(dppm)] que se forma durante el proceso.

Tabla 130. Datos analíticos para los compuestos ciclotmetalados con fosfina dppm (**28e** y **28e'**)

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.
28e	52,6/43,5	4,1/3,3	1,6/1,2
28e'	52,6/41,4	4,1/3,0	1,6/1,0

Espectroscopía infrarroja

Los datos de las bandas representativas de este tipo de compuestos recogidos en los espectros de IR (Tabla 131) están de acuerdo con la estructura expuesta

Tabla 131. Asignación de las bandas para el compuesto ciclotmetalado con fosfina dppm **28e** en cm⁻¹

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$
28e	15	1588	830/556

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los compuestos ciclometalados con fosfina dppm mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo, en este caso los espectros son iguales ya que el producto de reacción encontrado es el mismo.

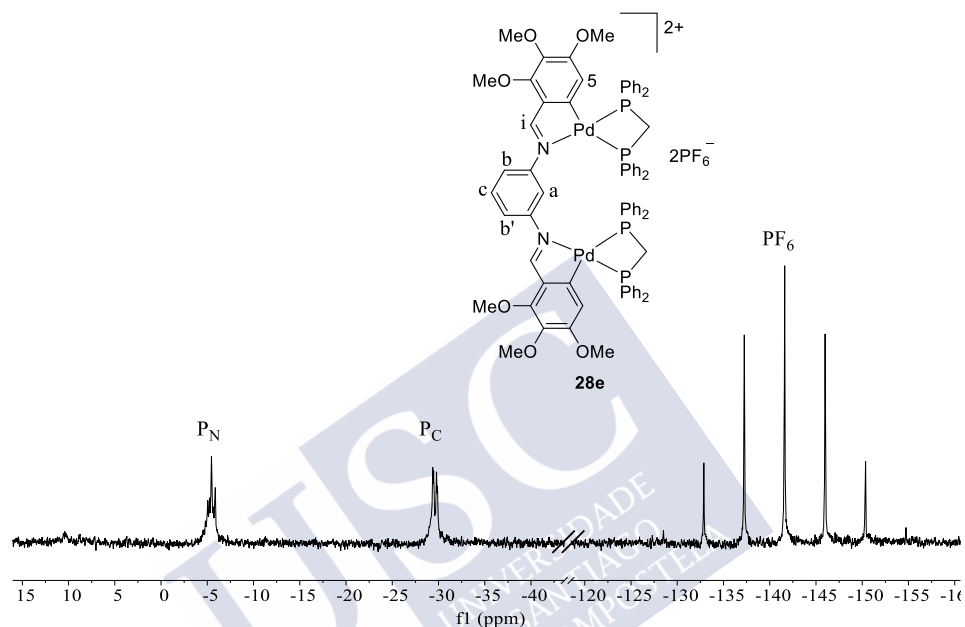


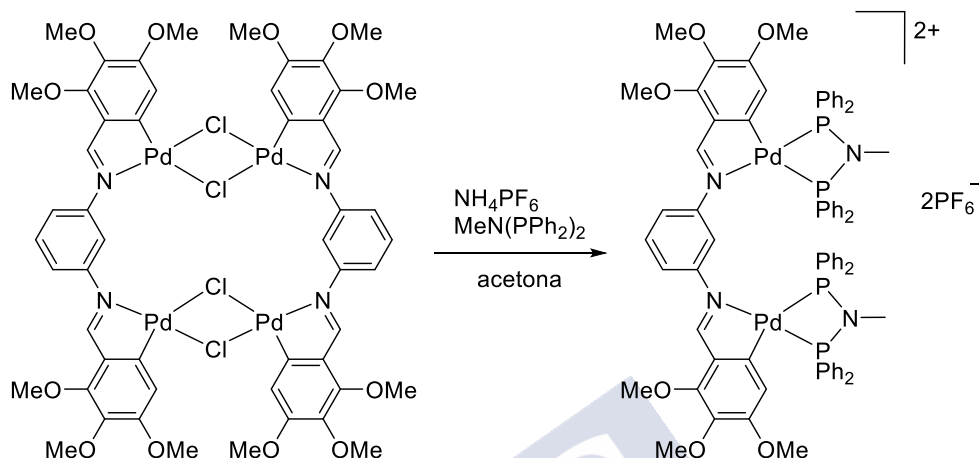
Imagen 142. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto ciclometalado con fosfina dppm **28e**

Tabla 132. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de para el compuesto ciclometalado con fosfina dppm **28e**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

28e	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,48 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,73 (m, <i>PPh_2</i>); 6,86 (m, 4H, <i>HbHb'HaHc</i>); 6,04 (m, 2H, <i>H5</i>); 4,19 (m, 4H, <i>PCH_2P</i>); 3,96 (s, 6H, $2 \times \text{OMe}$); 3,73 (s, 6H, $2 \times \text{OMe}$); 3,22 (s, 6H, $2 \times \text{OMe}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): -5,52 (d, $^2J = 65,9$ Hz, P_N); -29,59 (d, $^2J = 65,9$ Hz, P_C); -141,61 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 708,1$ Hz, PF_6).
------------	---

5.7.5 Síntesis y caracterización del compuesto ciclometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ **28f**



En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg de compuesto ciclometalado con ligandos puente cloro **28c** en 10 cm³ de acetona; a continuación, se añaden 8 Eq (7,4 mg) de hexafluorofosfato amónico junto con 4 Eq (9,1 mg) de la difosfina MeN(PPh₂)₂. La mezcla se agita, a temperatura ambiente durante 24 horas. El producto obtenido después de la evaporación del disolvente se precipita con diclorometano-hexano, se separa por centrifugación y se seca a vacío.

Análisis elemental

Tabla 133. Datos analíticos obtenidos para el compuesto ciclometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ **28f**.

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.
28f	51,7/51,7	4,1/4,2	3,2/3,3

Espectroscopía infrarroja

En el espectro de infrarrojo del compuesto ciclometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ **28f** se observa una banda correspondiente a la vibración de tensión de enlace del grupo imino $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1590 cm⁻¹, y las bandas del contraíón de hexafluorofosfato $\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$: 830/556 cm⁻¹.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación del compuesto dicitometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ **28f** mediante el análisis de su espectro de RMN de protón y de fósforo.

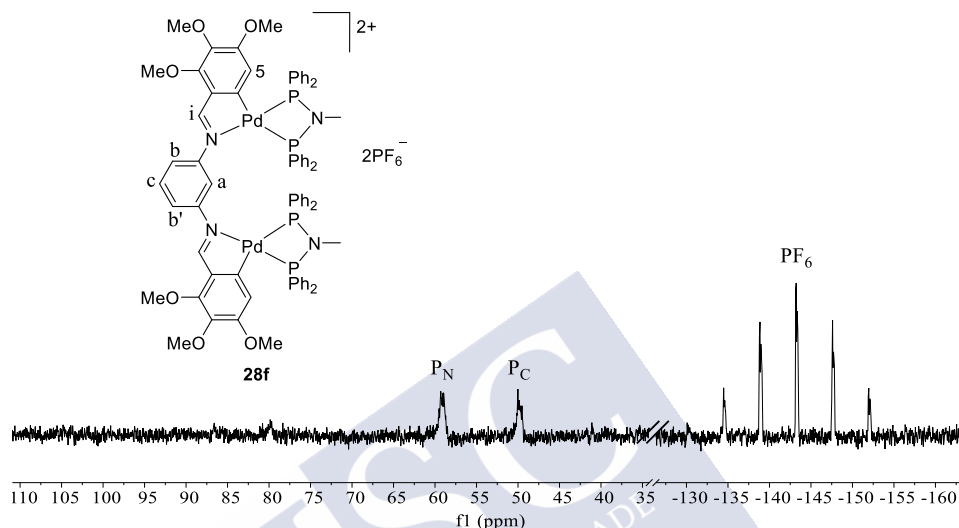


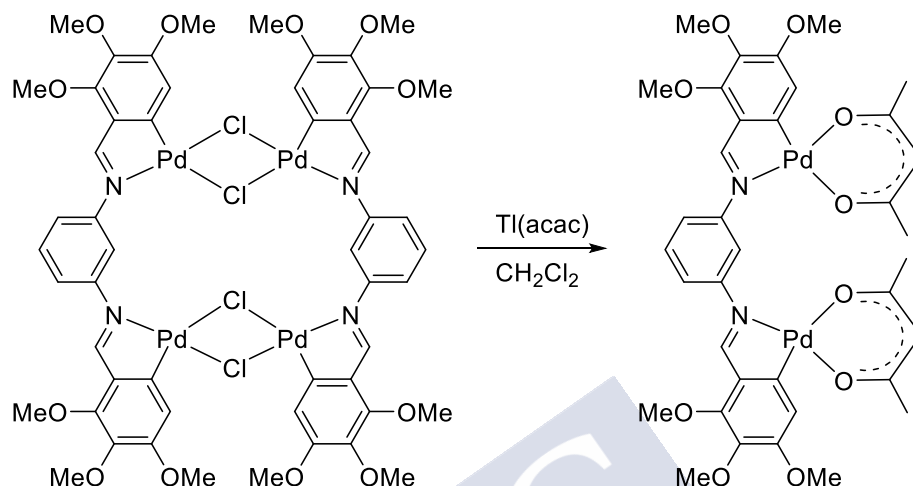
Imagen 143. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto dicitometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ **28f**

Tabla 134. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de para el compuesto dicitometalado con fosfina MeN(PPh₂)₂ **28f**

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

28f	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,43 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,70 (m, <i>PPh_2</i> , <i>HbHb'HaHc</i>); 6,29 (m, 2H, <i>H5</i>); 3,97 (m, 6H, 2x <i>MeN</i>); 3,89 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,76 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>); 3,56 (s, 6H, 2x <i>OMe</i>). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 59,16 (d, $^2J = 62,4$ Hz, P_N); 49,77 (d, $^2J = 62,4$ Hz, P_C); -143,18 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 708,6$ Hz, PF_6).
------------	--

5.7.6 Síntesis y caracterización del compuesto ciclometalado con acac **28h**



En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg del compuesto **28c** en 10 cm³ de diclorometano; a continuación, se añaden 4 Eq (6,9 mg) de acetilacetato de talio. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. El precipitado blanco de cloruro de talio que se forma se separa por centrifugación.

El producto deseado se encuentra en disolución; por tanto, se lleva a sequedad a presión reducida y posteriormente se precipita en diclorometano-hexano, se separa por centrifugación y se seca a vacío.

Análisis elemental

Tabla 135. Datos analíticos para el compuesto **28h**.

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.
28h	49,5/49,4	4,6/4,6	3,2/3,3

Espectroscopía infrarroja

En el espectro de infrarrojo del compuesto **28h** se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión de enlace del grupo imino $\nu(\text{C}=\text{N})$ con un valor próximo al que presenta el compuesto **28c**.

También se observan las bandas de algunos de los modos de vibración del grupo acac. Los valores, en cm^{-1} , se muestran a continuación:

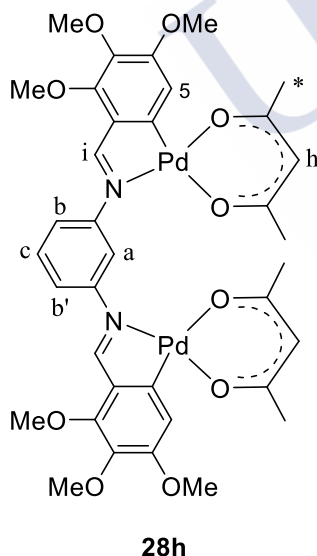
Tabla 136. Asignación de las bandas para el compuesto ciclometalado con fosfina dppm **28h** en cm^{-1}

Compuesto	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
28h	2	1572 ^a	1572 ^a /1407	1519

^aEsta banda aparece solapada

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación del compuesto **28h** mediante el análisis de su espectro de RMN de protón.



La señal correspondiente al protón imínico (Hi) aparece como un singlete a 8,45 ppm, mientras que la señal del protón H5 se encuentra solapada junto con la señal debida al protón Hc.

Las señales de los protones Ha y HbHb' se muestran como una única señal multiplete.

También se observan las señales correspondientes al ligando acac (Hh, Me y Me*) así como las tres señales singlete de los grupos metoxilo.

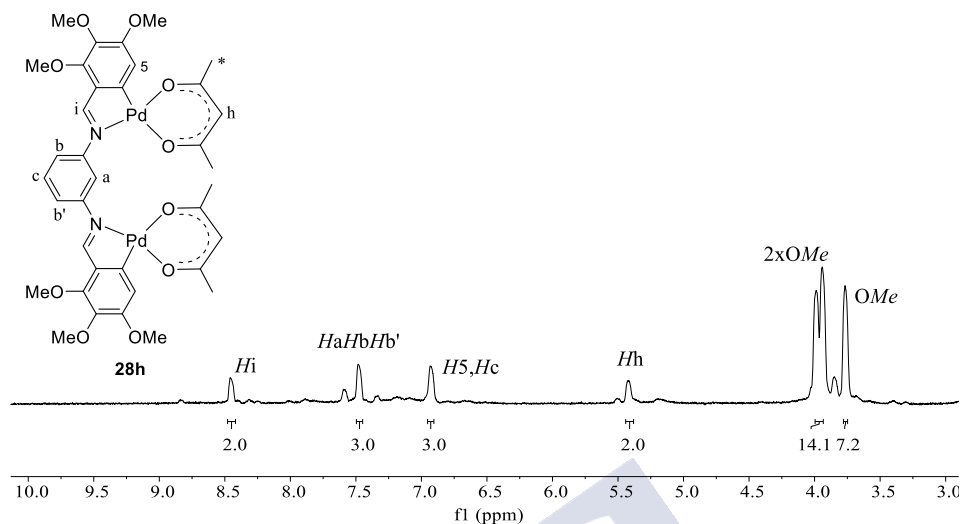


Imagen 144. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **28h**

Tabla 137. Datos de RMN de ^1H para el compuesto **28h**

Datos de RMN de ^1H

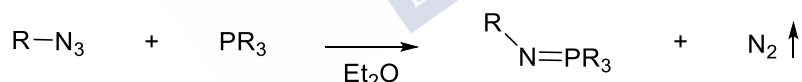
28h	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,45 (s, 2H, <i>Hi</i>); 7,48 (m, 3H, <i>HaHbHb'</i>); 6,93 (s, 3H, <i>H5Hc</i>); 5,42 (s, 2H, <i>Hh</i>); 3,99 (s, 6H, 2xOMe); 3,94 (s, 6H, 2xOMe); 3,77 (s, 6H, 2xOMe); 1,87 (s, 6H, 2xMe); 1,64 (s, 6H, 2xMe*).
------------	--

Capítulo 6

Iminofosforanos

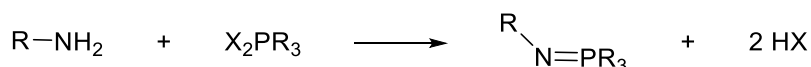
6.1 Introducción

Los iminofosforanos son compuestos que se caracterizan por tener un doble enlace entre un átomo de fósforo y uno de nitrógeno. Este tipo de compuestos se pueden sintetizar por dos vías bien conocidas, mediante la reacción de Staudinger¹³⁹ o mediante la reacción de Kirsanov¹⁴⁰.



Esquema 9. Esquema general de síntesis de la reacción de Staudinger

En este método de síntesis se parte de un derivado azídico y una fosfina los cuales reaccionan para formar el correspondiente iminofosforano, este proceso ocurre con liberación de nitrógeno.



Esquema 10. Esquema general de síntesis de la reacción de Kirsanov

¹³⁹ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, 2, 635.

¹⁴⁰ A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1950**, 426.

Para la reacción de Kirsanov se emplea un derivado dihalogenado, normalmente dibromado, el cual reacciona con aminas primarias produciendo el compuesto iminofosforano y dos moléculas del ácido correspondiente.

En este trabajo se ha empleado para la síntesis de los compuestos iminofosforano la síntesis de Staudinger ya que las condiciones de reacción necesarias son menos restrictivas. Para ello se han de sintetizar en primer lugar las azidas correspondientes que se muestran en la Imagen 145.

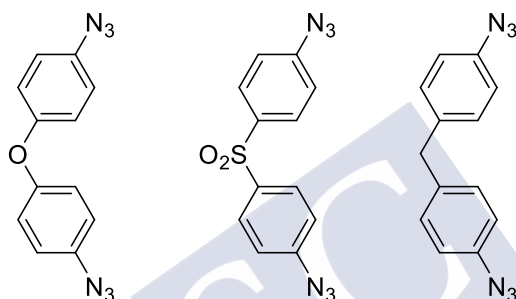
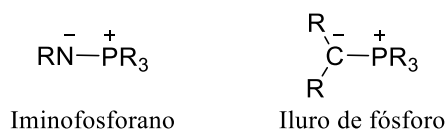


Imagen 145. Diazidas sintetizadas

Estas azidas se sintetizaron a partir de las mismas diaminas empleadas en el capítulo 5 de modo que se puedan comparar los comportamientos de los productos resultantes.

6.1.1 Propiedades

Los iminofosforanos son compuestos en los cuales el enlace P-N se encuentra polarizado de modo similar al caso de los iluros de fósforo.



Esquema 11. Esquema comparativo de un iminofosforano y un iluro de fósforo

Entre las propiedades de estos compuestos cabe destacar su gran basicidad,¹⁴¹ esta propiedad es útil a la hora de emplear los iminofosforanos como catalizadores^{142,143} ya que facilitan la activación de nucleófilos.

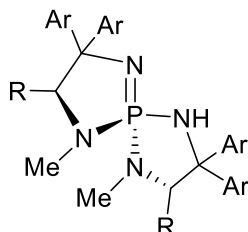


Imagen 146. Representación de un iminofosforano quiral

Debido a sus similitudes con los iluros de fósforo, los iminofosforanos son ampliamente usados como intermediarios en procesos de formación de anillos a través de la reacción de aza-Wittig para la síntesis diversos productos como pueden ser tiopirimidinas,¹⁴⁴ quinolinas¹⁴⁵ u oxadiazoles¹⁴⁶ entre otros.

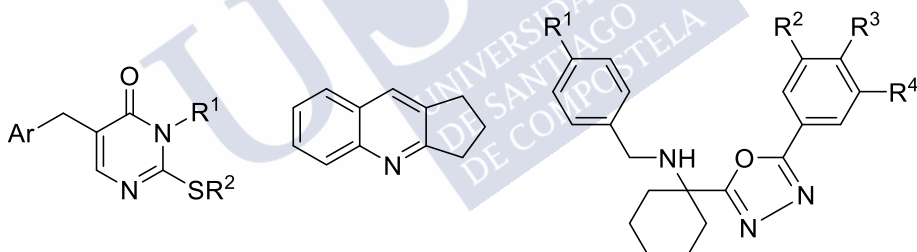


Imagen 147. Ejemplos de productos de sintetizados a partir de iminofosforanos como precursores

¹⁴¹ A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Roeschenthaler, I. Kaljurand, A. Kuett, I. Koppel, V. Maeemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17656.

¹⁴² H. Krawczyk, M. Dziegielewski, D. Deredas, A. Albrecht, L. Albrecht, *Chem. - Eur. J.*, **2015**, *21*, 10268.

¹⁴³ X. Gao, J. Han, L. Wang, *Synthesis*, **2016**, *48*, 2603.

¹⁴⁴ J. Xiong, X. Wei, M.-W. Ding, *Synlett*, **2017**, *28*, 1075.

¹⁴⁵ H. Zhao, Y. Xing, P. Lu, Y. Wang, *Chem. - Eur. J.*, **2016**, *22*, 15144.

¹⁴⁶ A. Ramazani, Y. Ahmadi, N. Fattahi, H. Ahankar, M. Pakzad, H. Aghahosseini, A. Rezaei, S. T. Fardood, S. W. Joo, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, *191*, 1057.

6.1.2 Denticidad

Los iminofosforanos se pueden clasificar según el número de átomos potencialmente dadores que posee la molécula.

Ligandos monodentados

Son el caso menos abundante y solamente se encuentra uno de los átomos dadores coordinado a un centro metálico. Normalmente se trata del nitrógeno del enlace imínico.¹⁴⁷

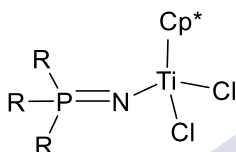


Imagen 148. Ejemplo de un ligando iminofosforano coordinado a titanio

Ligandos bidentados

Existen bastantes ejemplos en la bibliografía de ligandos iminofosforano actuando como bidentados. En este punto cabe diferenciar el caso en el que uno de los átomos coordinado es un carbono puesto que ello da lugar a compuestos ciclometalados.^{148,149,150}



Imagen 149. Ejemplos de compuestos ciclometalado con ligandos iminofosforano

¹⁴⁷ D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics*, **2003**, 22, 1937.

¹⁴⁸ R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1724.

¹⁴⁹ D. Aguilar, R. Bielsa, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2011**, 30, 642.

¹⁵⁰ K. J. Kilpin, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3669.

Además también es usual que se encuentren compuestos en los cuales la coordinación al centro metálico se produce de modo $[N,S]$,¹⁵¹ $[N,N]$ ¹⁵² o $[P,N]$.¹⁵³

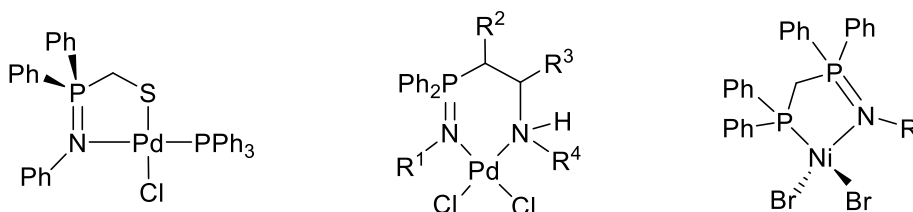


Imagen 150. Ejemplos de ligandos iminofosforano con modo de coordinación bidentado

Ligandos tridentados

Al aumentar el número de núcleos coordinados aumenta también el número de combinaciones que se pueden producir. debe tenerse en cuenta el átomo de carbono en su caso.

Existen coordinaciones del tipo $[C,N,S]$ ¹⁵⁴ o $[C,N,O]$ ¹⁵⁵ dentro de los ejemplos de compuestos ciclometalados.

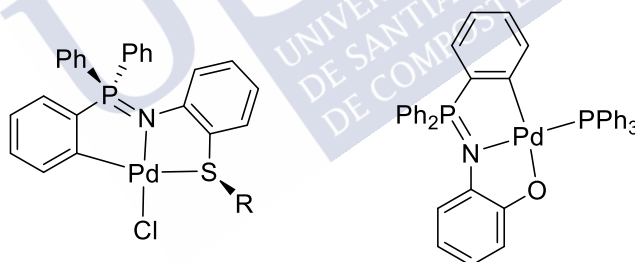


Imagen 151. Ejemplos de compuestos ciclometalados con iminofosforanos actuando como ligandos tridentados

¹⁵¹ T.-P.-A. Cao, E. Payet, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics*, **2010**, 29, 3991.

¹⁵² M. Alajarin, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, R. Raja, D. Bautista, R.-A. Orenes, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 12259.

¹⁵³ L. Boubekour, L. Ricard, N. Mezailles, P. Le Floch, *Organometallics*, **2005**, 24, 1065.

¹⁵⁴ S. Ramírez-Rave, D. Morales-Morales, J.-M. Grevy, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 462, 249.

¹⁵⁵ A. Fernández-Figueiras, F. Lucio-Martínez, P. Munín-Cruz, P. Polo-Ces, F. Reigosa, H. Adams, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Dalton Transactions*, **2018**, 47, 15801.

Por otro lado se encuentran compuestos de coordinación del tipo $[N,N,N]$,¹⁵⁶ $[N,N,P]$,¹⁵⁷ $[P,N,S]$ o $[P,N,O]$.¹⁵⁸

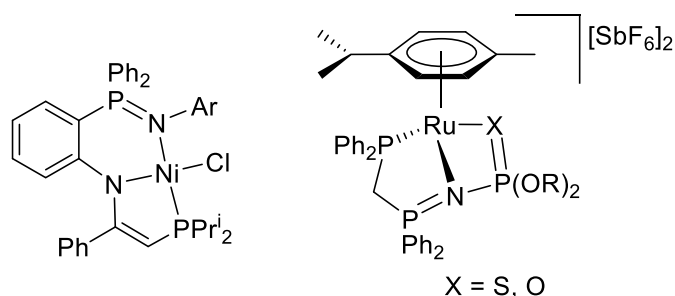


Imagen 152. Ejemplos de ligandos iminofosforano con coordinación tridentada

Ligandos multidentados

A partir de cuatro o más núcleos se engloban todas las posibilidades como ligandos multidentados. Cabe destacar los llamados bisiminofosforanos, los cuales contienen dos grupos funcionales iminofosforano, y que se consideran en esta memoria.



Esquema 12. Esquema general de las diferentes posibilidades de ligandos bisiminofosforano

Más en concreto, los ligandos iminofosforano dobles empleados en este trabajo son ligandos simétricos y por tanto la reactividad de los dos grupos funcionales es muy similar. Estos compuestos se pueden clasificar según el tipo de espaciador que posean, en nuestro caso el espaciador tiene naturaleza aromática aunque también existen ejemplos con espaciadores alifáticos¹⁵⁸ o con metallocenos.¹⁵⁹

¹⁵⁶ W.-A. Ma, Z.-X. Wang, *Organometallics*, **2011**, *30*, 4364.

¹⁵⁷ K. Sun, L. Wang, Z.-X. Wang, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5649.

¹⁵⁸ J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, V. Cadierno, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *751*, 792.

¹⁵⁹ C. Larre, B. Donnadieu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 601.

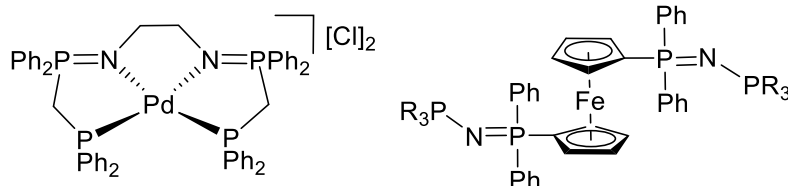


Imagen 153. Ejemplos de ligandos bisiminofosforano simétricos

6.1.2.1 Efecto del espaciador

En este trabajo se han empleado tres espaciadores que únicamente difieren en el átomo central (Imagen 154).

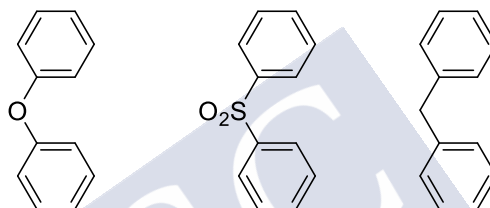


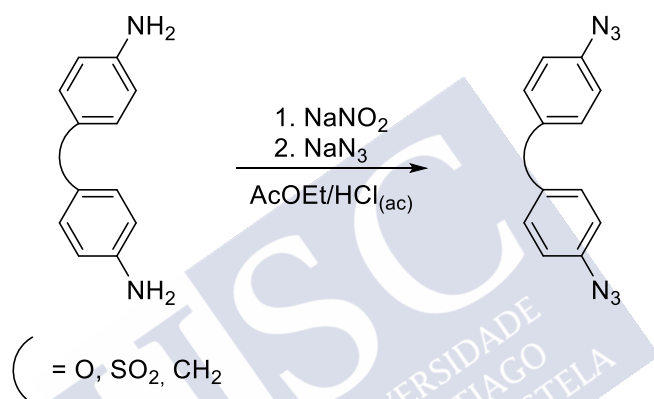
Imagen 154. Espaciadores utilizados

Las diferencias intrínsecas de cada átomo confieren propiedades distintas a cada producto como puede ser la solubilidad de los mismos en distintos medios.

6.2 Estudio de los ligandos

6.2.1 Síntesis de las diazidas precursoras

La síntesis de las diazidas se realiza en dos pasos, en el primero se añade nitrito sódico sobre la diamina formándose la correspondiente sal de diazonio y en un segundo paso se incorpora el grupo azida. Los compuestos azídicos son susceptibles de descomponerse espontáneamente a temperaturas relativamente bajas, por lo que estas reacciones se realizaron en baño de hielo para evitar que se superasen los 5 °C.



En un matraz de fondo redondo de 50 mL se introducen 500 mg de la diamina correspondiente junto con 1 cm³ de agua, posteriormente se agregan 1,5 cm³ de ácido clorhídrico comercial y 8 cm³ de acetato de etilo.

A la mezcla anterior se le añade una disolución acuosa de nitrito sódico con un 70 % de exceso molar. Se deja reposar media hora y a continuación se le adiciona una disolución acuosa de azida sódica con un 70 % de exceso molar y se vuelve a dejar en reposo otra media hora.

A continuación, se separan ambas fases y se extrae la fase acuosa con tres porciones de 10 cm³ de acetato de etilo; las fases orgánicas combinadas se lavan con agua, se decantan y se secan con sulfato sódico anhidro.

Finalmente, se separa el sulfato sódico por filtración y se elimina el disolvente a presión reducida, lo cual hace precipitar los productos esperados en los casos de las diazidas **29** y **30**; en el caso de la diazida **31** el producto se presenta como un aceite que se hace precipitar por la adición de agua, se filtra y se seca a vacío.

Tabla 138. Cantidades utilizadas en la síntesis de las diazidas

Azida	NaNO ₂ (mg)	NaN ₃ (mg)	Espaciador
29	585,8	552,6	-O-
30	472,4	445,1	-SO ₂ -
31	591,6	557,4	-CH ₂ -

6.2.2 Caracterización de las diazidas precursoras

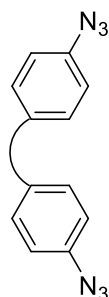
Análisis elemental

En el análisis realizado para las diazidas se miden las cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Los resultados concuerdan con los valores teóricos y se muestran en la Tabla 139.

Tabla 139. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para las diazidas

Diazida	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
29	57,1/56,9	3,2/3,0	33,3/33,0	–
30	48,0/47,8	2,7/2,7	28,0/27,9	10,7/10,6
31	62,4/62,4	4,0/3,9	33,6/33,6	–

Espectroscopía infrarroja



(= O (**29**), SO₂ (**30**), CH₂ (**31**))

Mediante el empleo de la técnica de espectroscopía infrarroja se ha determinado la presencia de dos bandas de tensión de enlace que corresponden al grupo azida (N₃). Una banda de tensión de enlace asimétrica, $\nu_{as}(N_3)$, ca. 2110cm⁻¹, y otra de tensión simétrica, $\nu_s(N_3)$, ca. 1280 cm⁻¹.¹⁶⁰

En la Tabla 140 se recogen los resultados obtenidos.

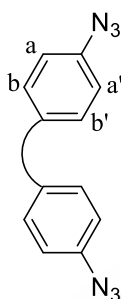
¹⁶⁰ E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 916.

Tabla 140. Asignación de las bandas para las diazidas **29**, **30**, y **31** en cm^{-1}

Ligando	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	
29	2115	1272	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1246
30	2118	1281	$\nu(\text{SO}_2)$ 1298/1098
31	2108	1286	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de las diazidas **29**, **30** y **31** mediante el análisis de los espectros de RMN de protón.



En los espectros de las diazidas se observan dos dobletes aparentes que se corresponden con el sistema aromático de tipo AA'BB'.

Además, en el espectro de la diazida **31** se observa una señal a 3,95 ppm que corresponde con el grupo metileno (CH_2) que se encuentra uniendo los anillos fenílicos.

(= O (**29**), SO_2 (**30**), CH_2 (**31**))

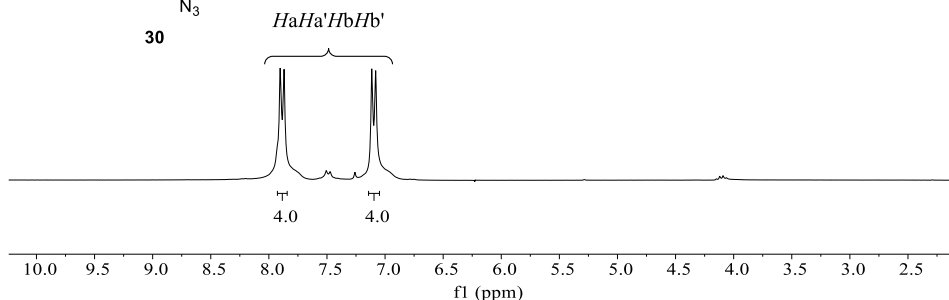
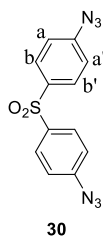


Imagen 155. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) del compuesto **30**

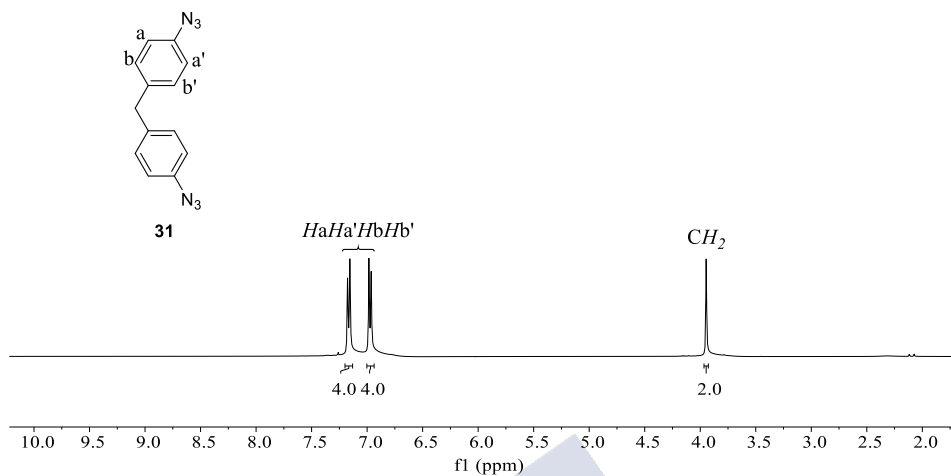


Imagen 156. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **31**

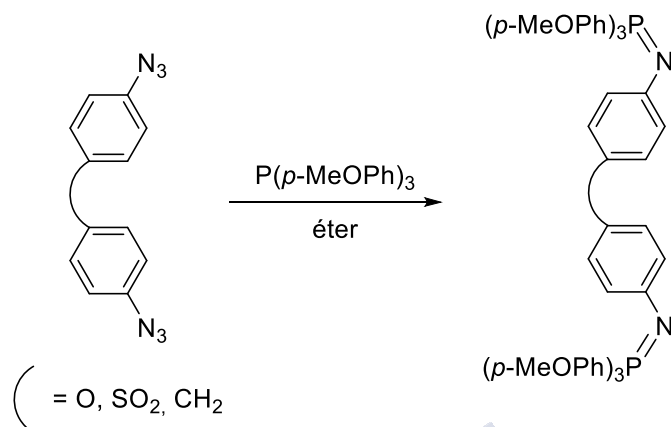
Las señales de los espectros de RMN de protón para las diazidas **29**, **30** y **31** aparecen recogidas en la Tabla 141.

Tabla 141. Datos de RMN de ^1H para las diazidas **29**, **30** y **31**

Datos de RMN de ^1H

29	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6,99 (m, $\text{HaHa}'\text{HbHb}'$).
30	^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,89 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, HaHa'); 7,08 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, HbHb').
31	^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,17 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, HaHa'); 6,97 (da, $N=8,3$ Hz, 4H, HbHb'); 3,95 (s, 2H, CH_2).

6.2.3 Síntesis de los ligandos bisiminofosforano



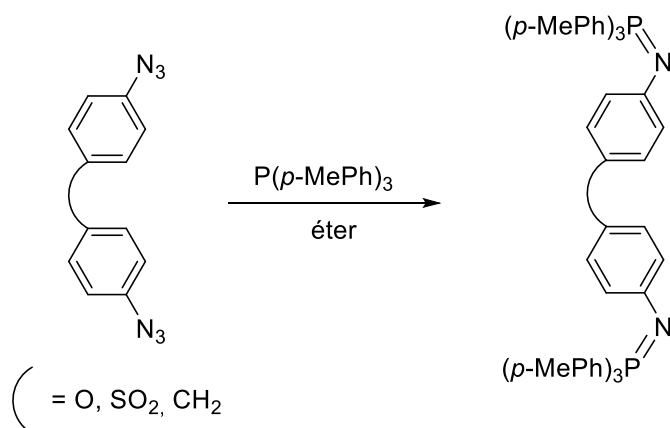
En un tubo de tipo Radleys se introducen 200 mg de la correspondiente azida y la cantidad adecuada de tris(*p*-metoxifenil)fosfina (2 Eq) junto con 15 cm³ de éter etílico. La llave del tubo de reacción ha de dejarse abierta para permitir que se escape el nitrógeno gas que se forma como subproducto de la reacción.

La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. Pasado ese tiempo se observa la presencia de un sólido que, una vez filtrado y seco, resultó ser el producto esperado en todos los casos.

Tabla 142. Cantidades utilizadas en la síntesis de los ligandos bisiminofosforano

Ligando	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃ (mg)	Espaciador
29a	558,8	-O-
30a	469,3	-SO ₂ -
31a	563,2	-CH ₂ -

Para la síntesis de los ligandos derivados de la tri(*p*-tolil)fosfina se emplea el mismo método de síntesis.


Tabla 143. Cantidades utilizadas en la síntesis de los ligandos bisiminofosforano

Ligando	$\text{P}(p\text{-MePh})_3$ (mg)	Azida (mg)	Espaciador
32a	482,7	200,0	-O-
33a	405,4	200,0	-SO ₂ -
34a	486,5	200,0	-CH ₂ -

6.2.4 Caracterización de los ligandos bisiminofosforano

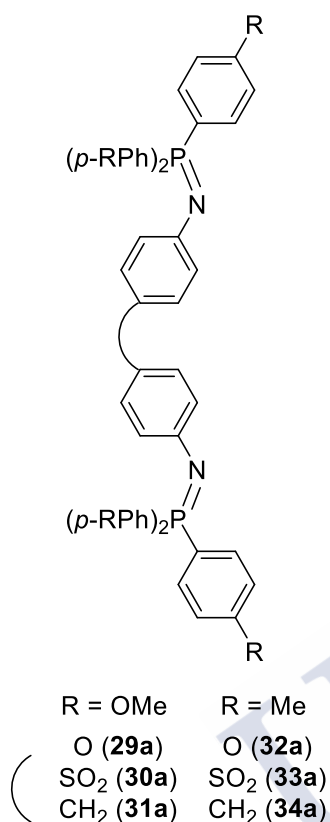
Análisis elemental

En el análisis realizado para los ligandos bisiminofosforano se miden las cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Los resultados concuerdan con los valores teóricos y se muestran en la Tabla 144.

Tabla 144. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los ligandos bisiminofosforano

Ligando	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
29a	72,0/71,9	5,6/5,4	3,1/3,0	—
30a	68,3/68,1	5,3/5,2	3,0/3,0	3,4/3,3
31a	73,5/73,2	5,8/5,5	3,1/3,2	—
32a	80,6/80,4	6,3/6,0	3,5/3,6	—
33a	76,0/75,6	5,9/5,6	3,3/3,2	3,8/3,7
34a	82,3/82,5	6,5/6,5	3,5/3,4	—

Espectroscopía infrarroja



Mediante el empleo de la técnica de espectroscopía infrarroja se determina la presencia de una banda que confirma la formación del enlace entre el átomo de fósforo y el nitrógeno. La banda de tensión de enlace $\nu(\text{P}=\text{N})$ aparece entre 1140 y 1370 cm^{-1} .¹⁶¹

En la Tabla 145 se recogen los resultados obtenidos para los ligandos bisiminofosforano.

Tabla 145. Asignación de las bandas para los ligandos bisiminofosforano en cm^{-1}

Ligando	$\nu(\text{P}=\text{N})$	
29a	1331	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1248
30a	1336	$\nu(\text{SO}_2)$ 1288/1095
31a	1326	
32a	1315	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1219
33a	1332	$\nu(\text{SO}_2)$ 1274/1098
34a	1320	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se ha estudiado la formación de los ligandos bisiminofosforano mediante el análisis de los espectros de RMN de protón y de fósforo.

En los espectros de RMN de protón de los ligandos bisiminofosforano, al igual que para los precursores diazídicos, se observan dos dobletes aparentes que se corresponden con el sistema aromático de tipo AA'BB' en los distintos espaciadores. Además en el caso de los compuestos **31a** y **34a** también se observa una señal *ca.* 3,5 ppm que se corresponde con los protones del grupo metileno (CH₂) del espaciador

¹⁶¹ T. Saplinova, C. Lehnert, U. Boehme, J. Wagler, E. Kroke, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 1893.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

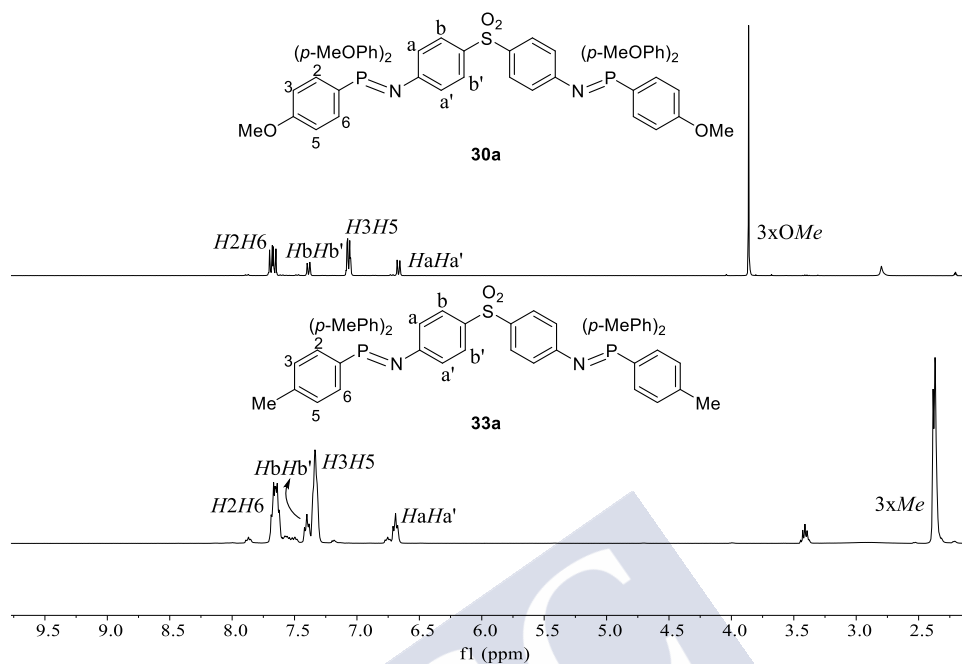


Imagen 158. Espectro apilado de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) de **30a** y **33a**

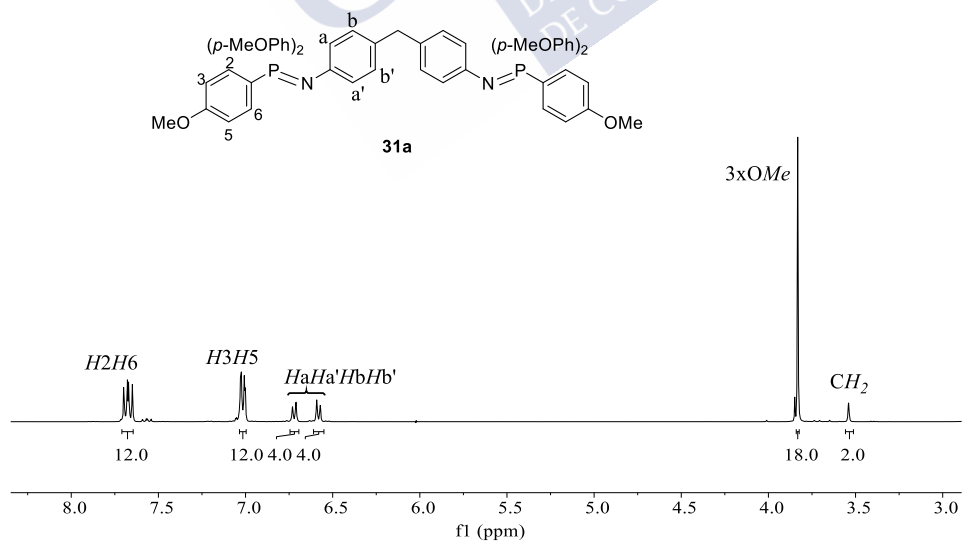


Imagen 159. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **31a**

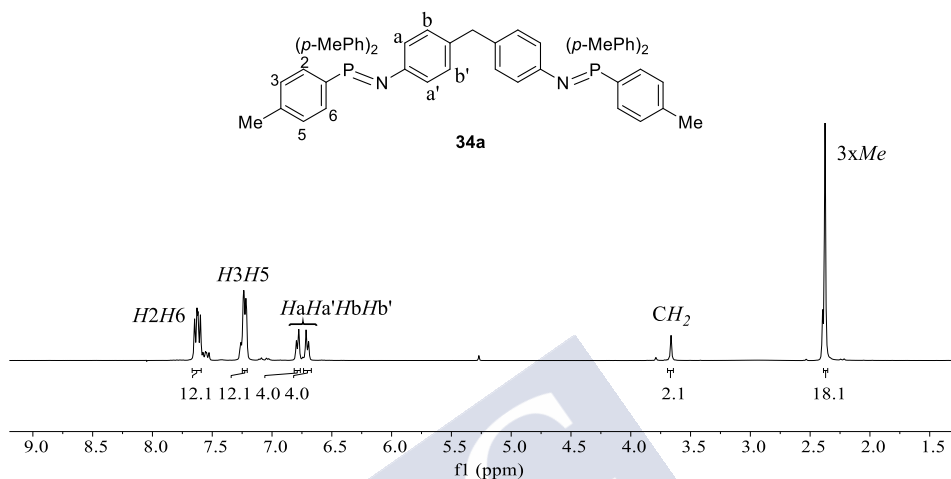


Imagen 160. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) del compuesto **34a**

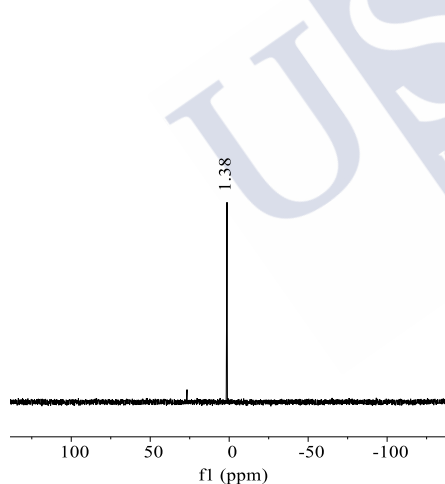


Imagen 161. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) de **30a**

En los espectros de RMN de fósforo se observa una única señal singlete en torno a 0 ppm. Estas señales se encuentran desplazadas hacia campo bajo si se comparan con las señales para las fosfinas libres: -10,8 ppm para la tris(*p*-metoxifenil)fosfina y -8,0 ppm para la tri(*p*-tolil)fosfina.

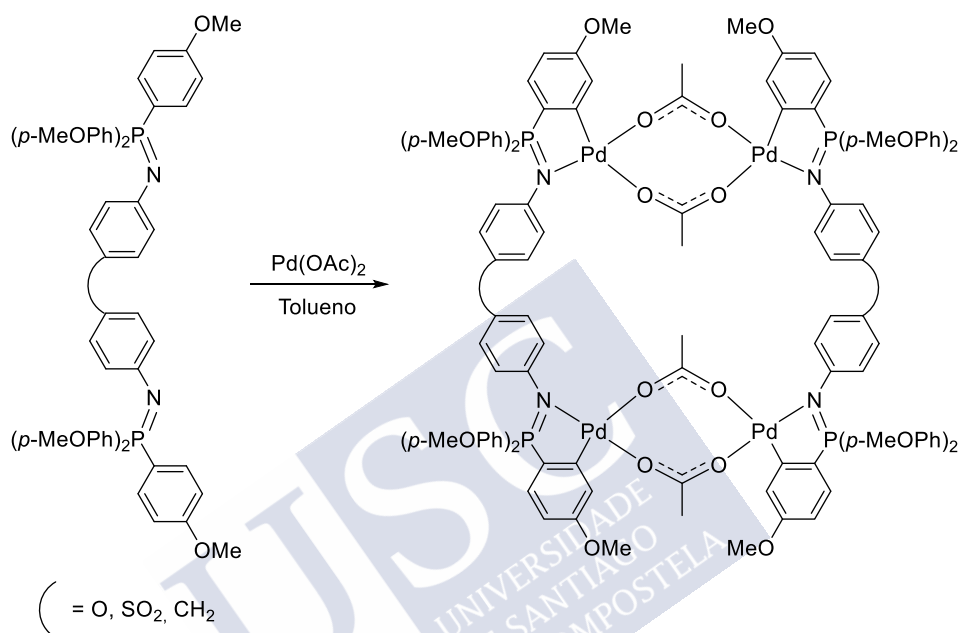
Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los ligandos bisiminofosforano aparecen recogidas en la Tabla 146.

Tabla 146. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los ligandos bisiminofosforano

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P	
29a	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,68 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,2$ Hz, $^3J=8,7$ Hz, 12H, <i>H2H6</i>); 7,02 (dd, $^3J=8,7$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=1,7$ Hz, 12H, <i>H3H5</i>); 6,61 (da, $N=8,7$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,51 (da, $N=8,7$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,83 (s, 18H, 6xOMe).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 1,38 (s)</p>
30a	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,67 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,5$ Hz, $^3J=8,8$ Hz, 12H, <i>H2H6</i>); 7,39 (da, $N=8,5$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 7,07 (dd, $^3J=8,8$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,1$ Hz, 12H, <i>H3H5</i>); 6,67 (da, $N=8,5$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,86 (s, 18H, 6xOMe).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 4,01 (s)</p>
31a	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,67 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,3$ Hz, $^3J=8,8$ Hz, 12H, <i>H2H6</i>); 7,02 (dd, $^3J=8,8$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,1$ Hz, 12H, <i>H3H5</i>); 6,71 (da, $N=8,4$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,58 (da, $N=8,4$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,83 (s, 18H, 6xOMe); 3,54 (s, 2H, <i>CH2</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 1,36 (s)</p>
32a	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,66 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,7$ Hz, $^3J=8,1$ Hz, 12H, <i>H2H6</i>); 7,32 (dd, $^3J=8,1$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,4$ Hz, 12H, <i>H3H5</i>); 6,61 (da, $N=8,1$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,51 (da, $N=8,1$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 2,38 (s, 18H, 6xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 1,85 (s)</p>
33a	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,65 (m, 12H, <i>H2H6</i>); 7,40 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 7,34 (m, 12H, <i>H3H5</i>); 6,69 (m, <i>HaHa'</i>); 2,38 (s, 18H, 6xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 6,57 (s)</p>
34a	<p>^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7,62 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,4$ Hz, $^3J=7,8$ Hz, 12H, <i>H2H6</i>); 7,23 (d, $^3J=7,8$ Hz, 12H, <i>H3H5</i>); 6,79 (da, $N=8,0$ Hz, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,70 (da, $N=8,0$ Hz, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,66 (s, 2H, <i>CH2</i>); 2,38 (s, 18H, 6xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 4,02 (s)</p>

6.3 Estudio de los compuestos ciclometalados

6.3.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente



En un matraz de fondo redondo tipo Radleys de 50 mL se disuelven 100 mg del ligando correspondiente en 15 cm³ de tolueno. Una vez disuelto se añade la cantidad correspondiente de acetato de paladio (2 Eq). La mezcla de reacción se agita, a 55 °C durante 24 horas.

Concluida la reacción se elimina el disolvente a presión reducida y el producto obtenido se precipita con diclorometano-hexano, se separa por centrifugación y se seca a vacío.

Tabla 147. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente

Ciclometalado	Ligando	Pd(OAc) ₂ (mg)	Espaciador
29b	29a	49,8	-O-
30b	30a	47,3	-SO ₂ -
31b	31a	49,9	-CH ₂ -

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

Para la síntesis de los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente derivados de ligandos con tri(*p*-tolil)fosfina se emplea el mismo método de síntesis.

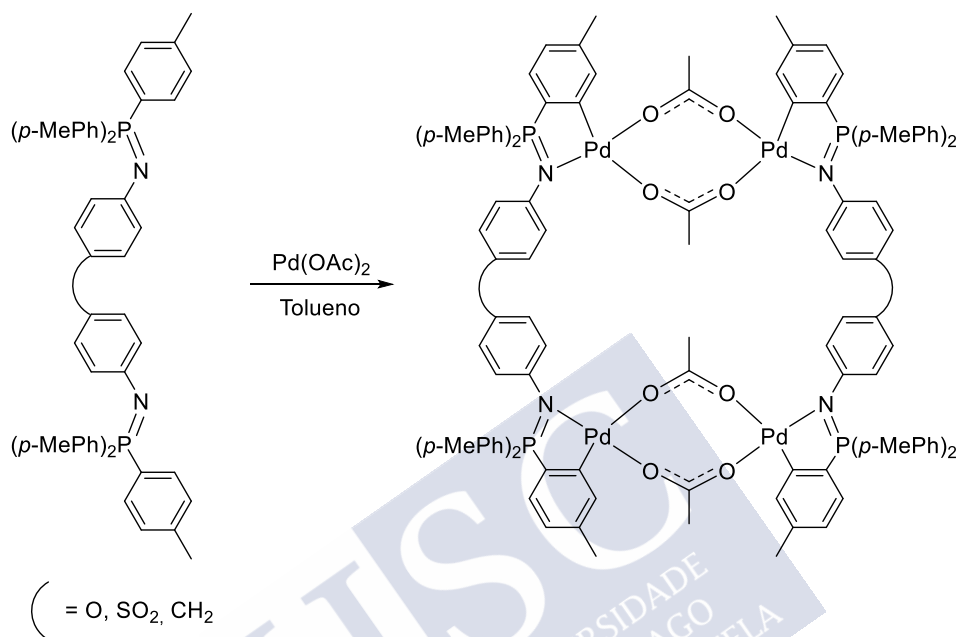


Tabla 148. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente

Ciclometalado	Ligando	Pd(OAc) ₂ (mg)	Espaciador
32b	32a	55,8	-O-
33b	33a	52,6	-SO ₂ -
34b	34a	55,9	-CH ₂ -

6.3.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente

Análisis elemental

En el análisis realizado para los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente se miden las cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Los resultados concuerdan con los valores teóricos y se muestran en la Tabla 149.

Tabla 149. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
29b	56,6/56,5	4,4/4,6	2,3/2,5	–
30b	54,5/54,2	4,3/4,1	2,2/2,1	2,5/2,4
31b	57,7/57,6	4,6/4,7	2,3/2,5	–
32b	61,4/61,1	4,8/5,0	2,5/2,6	–
33b	58,9/58,6	4,6/4,4	2,4/2,3	2,7/2,5
34b	62,6/62,4	5,0/5,1	2,5/2,5	–

Espectroscopía infrarroja

El proceso de la ciclometalación produce el mismo efecto sobre el enlace P=N que en el caso de las bases de Schiff sobre el enlace imínico, es decir, al producirse la coordinación del átomo de nitrógeno al núcleo metálico, éste retrodona carga a un orbital π^* haciendo que el enlace entre el fósforo y el nitrógeno se debilite y por tanto la banda de tensión de enlace aparece en torno a 1200 cm^{-1} .¹⁶²

El ligando acetato actúa como ligando puente entre los dos centros metálicos.

En la Tabla 150 se recogen los resultados obtenidos para los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente.

¹⁶² T. P. Braun, P. A. Gutsch, H. Zimmer, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.*, **1999**, *54*, 858.

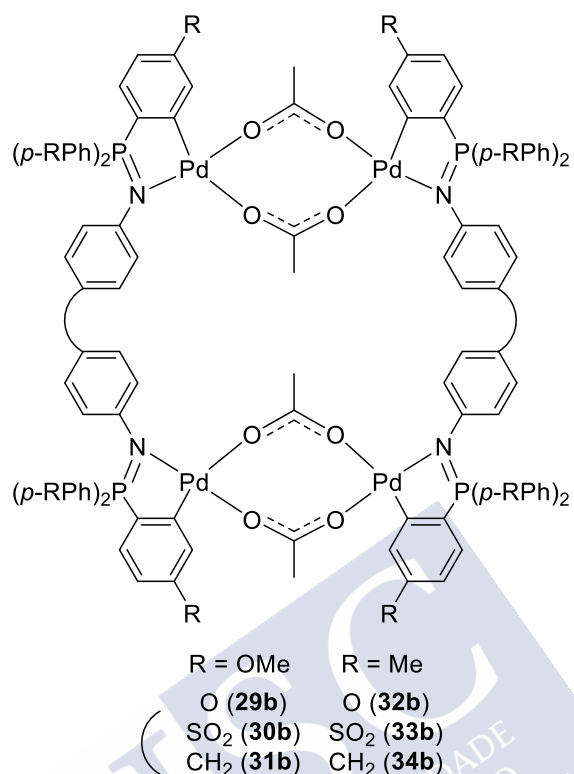


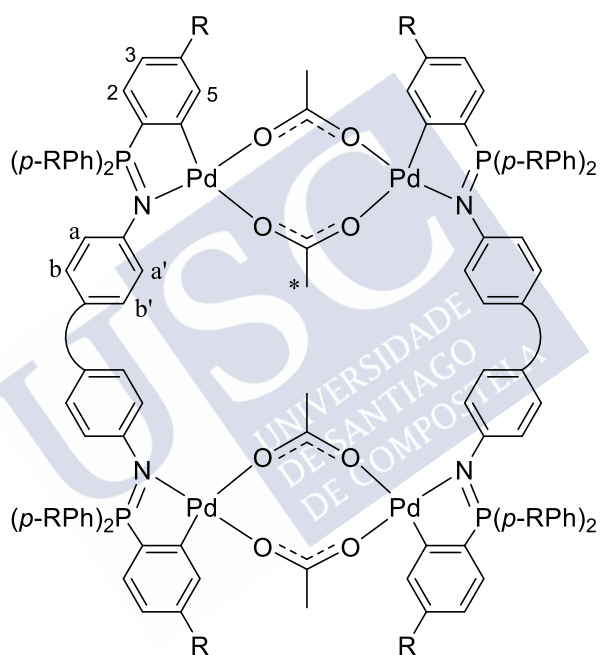
Tabla 150. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente en cm⁻¹

Comp.	$\Delta\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$	
29b	122	1209	1565/1407	158	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1255
30b	116	1220	1567/1409	158	$\nu(\text{SO}_2)$ 1291/1105
31b	108	1218	1564/1407	157	
32b	103	1212 ^a	1570/1408	162	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1212 ^a
33b	74	1258	1578/1410	168	$\nu(\text{SO}_2)$ 1299/1103
34b	72	1248	1569/1410	159	

^aEsta banda aparece solapada

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En los espectros de RMN de protón se observan varios multipletes en la zona aromática los cuales se pueden asignar a los diferentes protones aromáticos presentes en la molécula. De este modo, los dos multipletes que se observan a campo más bajo, entre 7,5 y 8,0 ppm, corresponden a los protones aromáticos de los anillos fenílicos unidos al átomo de fósforo. Por otro lado, entre 6,0 y 7,0 ppm se observan otros dos multipletes los cuales se asignan a los protones del sistema AA'BB' de los anillos aromáticos de los espaciadores.



R = OMe R = Me

O (29b) O (32b)

SO₂ (30b) SO₂ (33b)

CH₂ (31b) CH₂ (34b)

Las señales de los protones H2, H3 y H5 no se observan con claridad debido al gran número de señales aromáticas presentes en los espectros.

En la zona alifática se observan dos señales para los sustituyentes R, una corresponde al sustituyente del anillo ciclotmetalado y la otra corresponde a los otros dos grupos R de los anillos aromáticos no metalados. Además, también se observan las señales correspondientes a los dos grupos metilo distintos pertenecientes a los ligandos acetato puente.

En el caso de los compuestos **31b** y **34b** la señal que corresponde a los protones del grupo metileno (CH_2) del espaciador no se observa por el solapamiento con la señal del agua que contiene el dmsó.

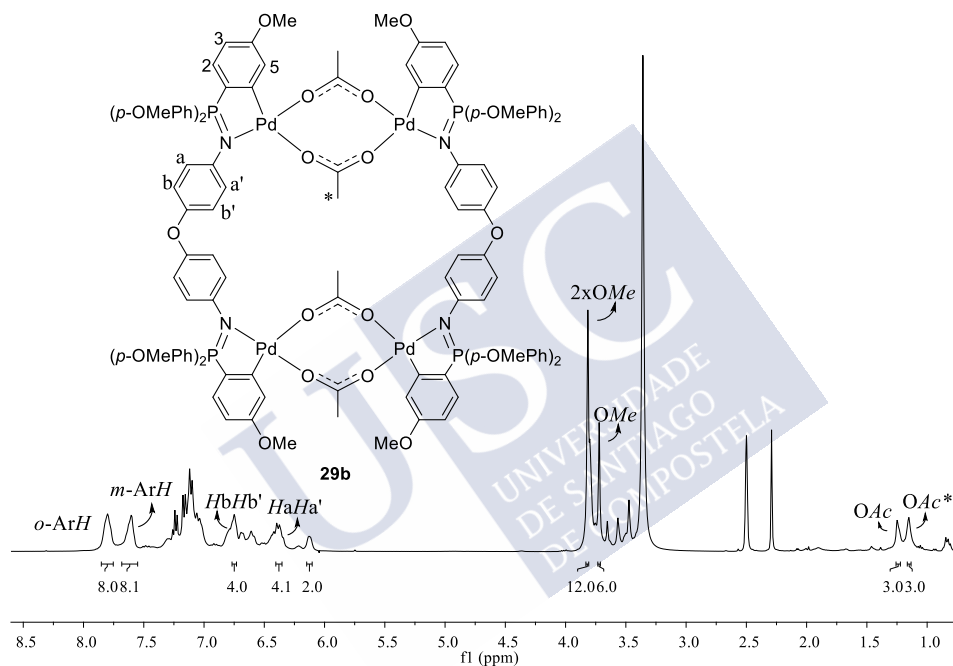


Imagen 162. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, dmsó-d_6) del compuesto **29b**

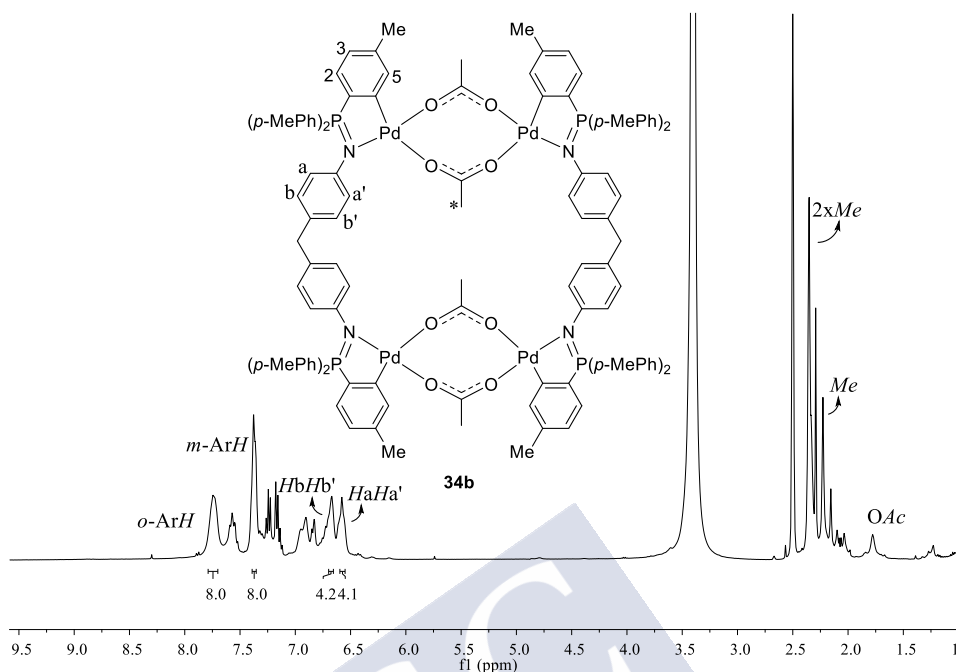


Imagen 163. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) del compuesto **34b**

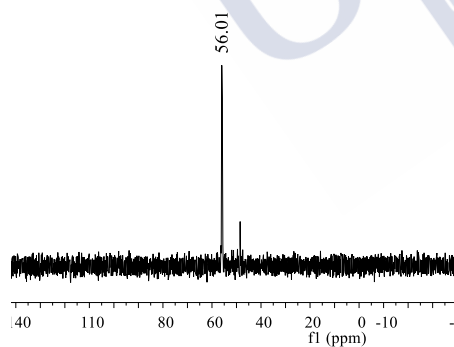


Imagen 164. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **32b**

En los espectros de RMN de fósforo se observa una única señal singlete en torno a 50 ppm, la posición de esta señal está de acuerdo con la coordinación del grupo $\text{P}=\text{N}$ al metal.

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados tetranucleares con ligandos acetato puente aparecen recogidas en la Tabla 151. Las integrales que se indican son relativas a una molécula de ligando.

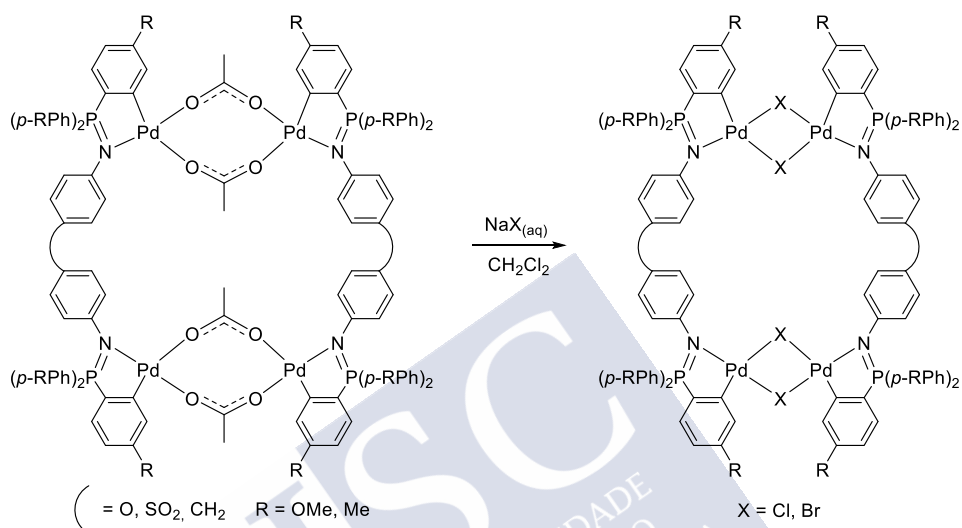
Tabla 151. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclotmetalados tetranucleares con ligandos acetato puente

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P

29b	^1H RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 7,80 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,60 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,75 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,39 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 6,13 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,82 (s, 12H, 4xOMe); 3,72 (s, 6H, 2xOMe); 1,25 (s, 3H, OAc); 1,15 (s, 3H, OAc*). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 55,51 (s)
30b	^1H RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 7,87 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,60 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,90 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,69 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,84 (s, 12H, 4xOMe); 3,72 (s, 6H, 2xOMe); 1,77 (s, 3H, OAc). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 45,61 (s)
31b	^1H RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 7,78 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,58 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,68 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,60 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 6,13 (s, 2H, <i>H5</i>); 3,81 (s, 12H, 4xOMe); 3,71 (s, 6H, 2xOMe); 3,47 (s, 2H, CH_2); $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 47,16 (s)
32b	^1H RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 7,73 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,38 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,92 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,72 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 6,35 (s, 2H, <i>H5</i>); 2,35 (s, 12H, 4xMe); 2,24 (s, 6H, 2xMe); 1,22 (s, 3H, OAc); 1,14 (s, 3H, OAc*). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 47,66 (s)
33b	^1H RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 7,83 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,57 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,88 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,58 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 2,37 (s, 12H, 4xMe); 2,24 (s, 6H, 2xMe); 1,77 (s, 3H, OAc). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 50,41 (s)
34b	^1H RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 7,75 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,37 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,67 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,58 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 2,35 (s, 12H, 4xMe); 2,23 (s, 6H, 2xMe); 1,77 (s, 3H, OAc). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms $\text{O}-d_6$) δ (ppm): 47,74 (s)

6.4 Estudio de los compuestos con ligandos halógeno puente

6.4.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente



En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelven 50 mg de compuesto ciclometalado con ligandos acetato puente en 10 cm³ de diclorometano. A continuación, se añade la cantidad correspondiente de una disolución acuosa de NaX 0,05 M (16 Eq). La mezcla se agita a temperatura ambiente, durante 24 horas.

Una vez concluida la reacción, se separa la fase orgánica de la acuosa. La primera se seca con sulfato sódico anhidro y el diclorometano se elimina a presión reducida. El producto obtenido, que resulta ser, en cada caso, el compuesto ciclometalado con ligandos haluro puente buscado, se precipita con diclorometano-hexano, se centrifuga y se seca a vacío.

Tabla 152. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

Producto	NaX (mL)	X	Espaciador	R
29c	6,5	Cl	-O-	OMe
30c	6,3	Cl	-SO ₂ -	OMe

Producto	NaX (mL)	X	Espaciador	R
31c	6,5	Cl	-CH ₂ -	OMe
29d	6,5	Br	-O-	OMe
30d	6,3	Br	-SO ₂ -	OMe
31d	6,5	Br	-CH ₂ -	OMe
32c	7,0	Cl	-O-	Me
33c	6,8	Cl	-SO ₂ -	Me
34c	7,0	Cl	-CH ₂ -	Me
32d	7,0	Br	-O-	Me
33d	6,8	Br	-SO ₂ -	Me
34d	7,0	Br	-CH ₂ -	Me



6.4.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

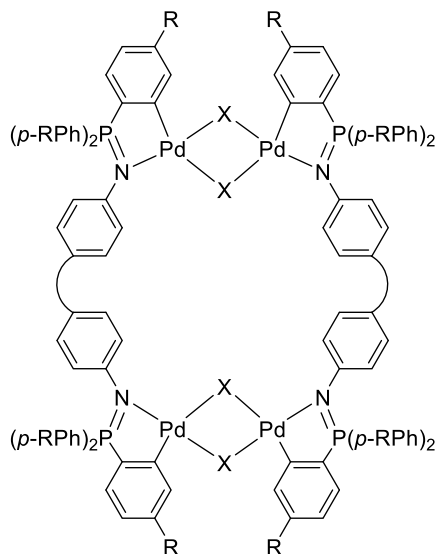
Análisis elemental

En el análisis realizado para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente se miden las cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Los resultados concuerdan con los valores teóricos y se muestran recogidos en la Tabla 153.

Tabla 153. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
29c	54,8/54,7	4,1/3,9	2,4/2,4	–
30c	52,7/52,5	3,9/3,7	2,3/2,1	2,6/2,5
31c	56,0/55,9	4,3/4,2	2,3/2,2	–
32c	59,7/59,6	4,5/4,3	2,6/2,5	–
33c	57,2/57,0	4,3/4,4	2,5/2,4	2,8/2,6
34c	60,9/60,8	4,7/4,6	2,6/2,4	–
29d	51,0/49,9	3,8/3,8	2,2/2,3	–
30d	49,2/49,1	3,7/3,8	2,1/2,0	2,4/2,5
31d	52,0/51,8	4,0/3,7	2,2/2,1	–
32d	55,2/55,0	4,1/4,1	2,4/2,3	–
33d	53,0/52,9	4,0/3,9	2,3/2,3	2,6/2,5
34d	56,3/56,2	4,3/4,3	2,4/2,4	–

Espectroscopía infrarroja



R = OMe

X = Cl; Br

O (29c; 29d)

SO₂ (30c; 30d)

CH₂ (31c; 31d)

R = Me

X = Cl; Br

O (32c; 32d)

SO₂ (33c; 33d)

CH₂ (34c; 34d)

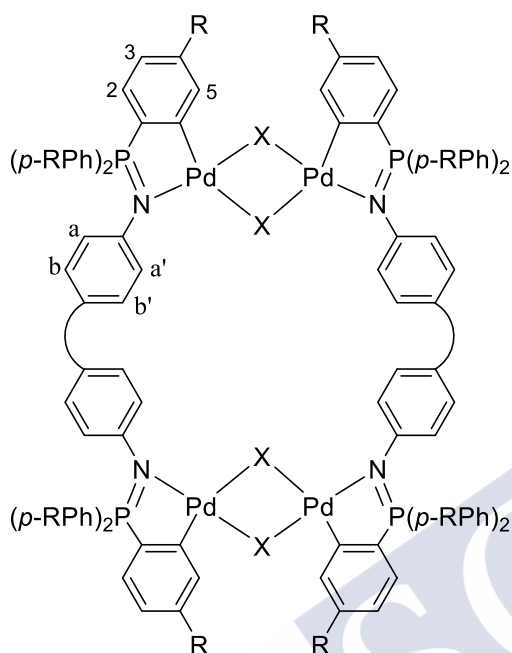
En lo que respecta a la banda de tensión de enlace del enlace P=N, el proceso de intercambio de ligandos no produce cambios significativos en la posición de la misma.

Desaparecen las bandas debidas a $\nu(\text{COO})$ y aparecen las bandas correspondientes a $\nu(\text{Pd-X})_{\text{C}}$ y $\nu(\text{Pd-X})_{\text{N}}$.

En la Tabla 154 se recogen los resultados obtenidos para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente.

Tabla 154. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente en cm^{-1}

Comp.	$\nu(\text{P=N})$	$\nu(\text{Pd-X})_{\text{N}}$	$\nu(\text{Pd-X})_{\text{C}}$	X	
29c	1215	307	255	Cl	$\nu(\text{C-O})$ 1259
30c	1223	311	245	Cl	$\nu(\text{SO}_2)$ 1294/1109
31c	1223	307	241	Cl	
32c	1219	312	243	Cl	$\nu(\text{C-O})$ 1255
33c	1225	312	245	Cl	$\nu(\text{SO}_2)$ 1300/1107
34c	1227	314	243	Cl	
29d	1214	171	138	Br	$\nu(\text{C-O})$ 1255
30d	1221	177	142	Br	$\nu(\text{SO}_2)$ 1291/1105
31d	1223	175	139	Br	
32d	1219	183	141	Br	$\nu(\text{C-O})$ 1219
33d	1222	181	140	Br	$\nu(\text{SO}_2)$ 1289/1103
34d	1226	172	139	Br	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)


R = OMe

X = Cl; Br

 O (**29c**; **29d**)

 SO₂ (**30c**; **30d**)

 CH₂ (**31c**; **31d**)

R = Me

X = Cl; Br

 O (**32c**; **32d**)

 SO₂ (**33c**; **33d**)

 CH₂ (**34c**; **34d**)

En los espectros de RMN de protón se observan varios multipletes en la zona aromática los cuales se pueden asignar correctamente. Dos multipletes a campo más bajo, entre 7,0 y 8,0 ppm corresponden a los protones aromáticos de los anillos fenílicos unidos al átomo de fósforo. Por otro lado, entre 6,0 y 6,8 ppm dos multipletes corresponden a los protones del sistema AA'BB' de los anillos aromáticos de los espaciadores.

Las señales de los protones del anillo metalado, H2, H3 y H5 no se observan con claridad debido al gran número de señales aromáticas presentes en los espectros.

En la zona alifática se observan las señales correspondientes a los grupos R de los anillos de la fosfina.

En el caso de los compuestos **31c** y **34c** se observa la señal que correspondiente a los protones del grupo metileno (CH₂) del espaciador *ca.* 3,5 ppm.

Para los complejos análogos con ligandos puente bromo la asignación de los espectros de RMN de protón es prácticamente la misma en todos los casos.

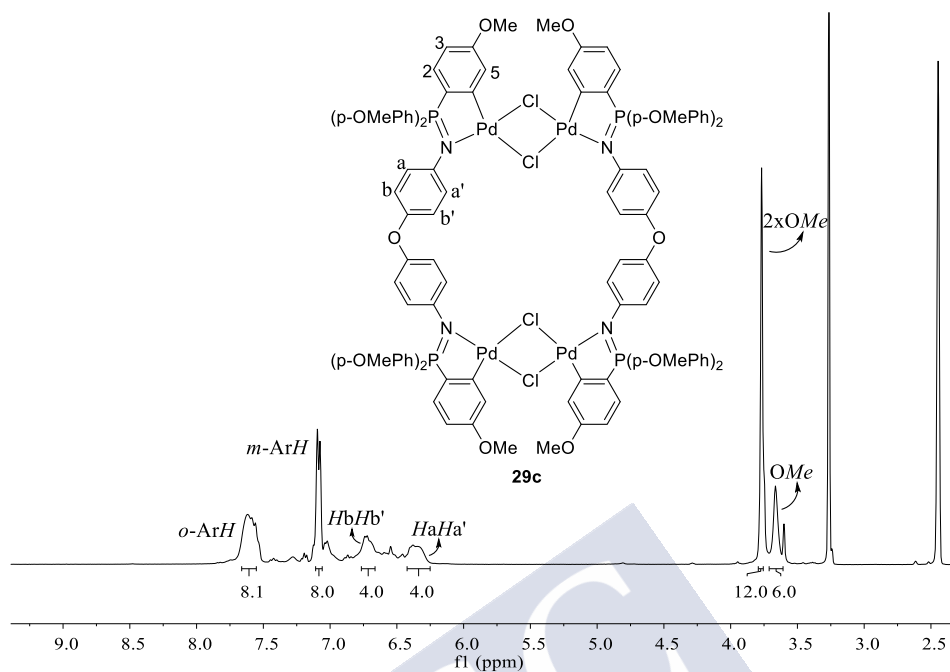


Imagen 165. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) del compuesto **29c**

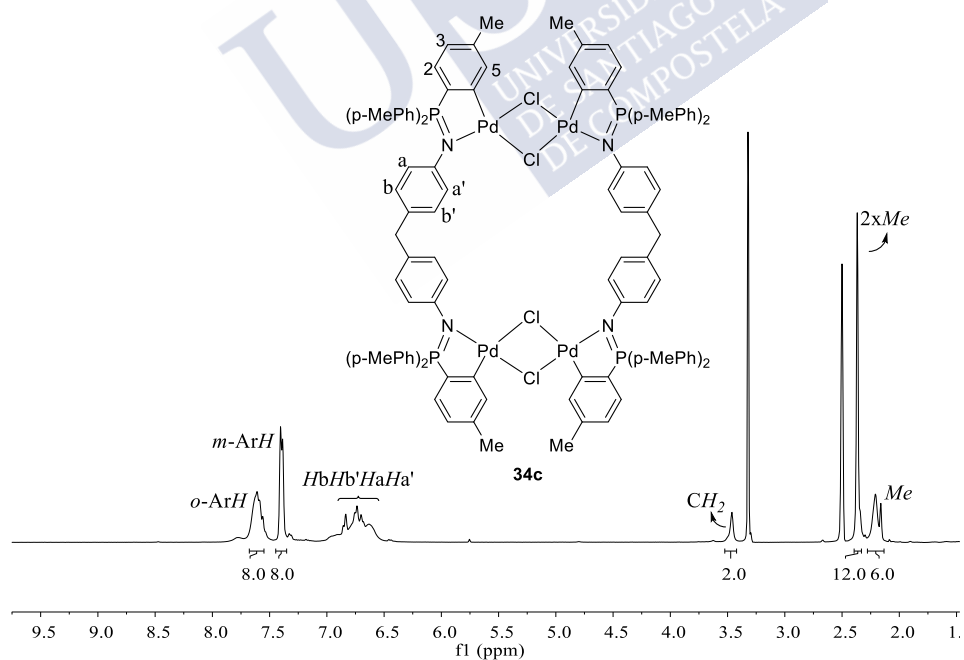


Imagen 166. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) del compuesto **34c**

En los espectros de RMN de fósforo se observan dos señales singlete muy cercanas en torno a 45 ppm, esto puede ser debido al gran tamaño de la molécula que provoca que, en disolución, se observen pequeñas diferencias entre los núcleos de fósforo. Estas diferencias son del orden de 1,0 ppm por lo que se podría tratar de dos conformaciones espaciales distintas. En las tablas, únicamente se indican los datos de la señal de mayor intensidad.

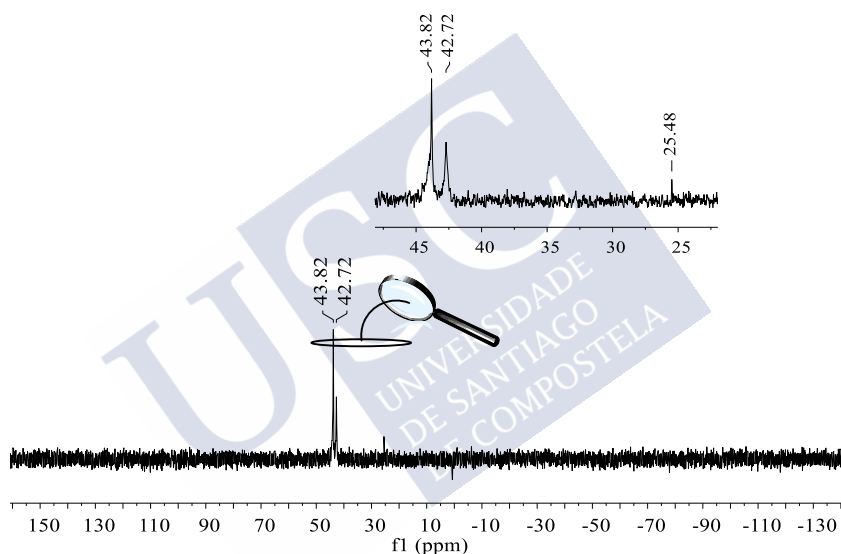


Imagen 167. Espectro de RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$) del compuesto **31c**

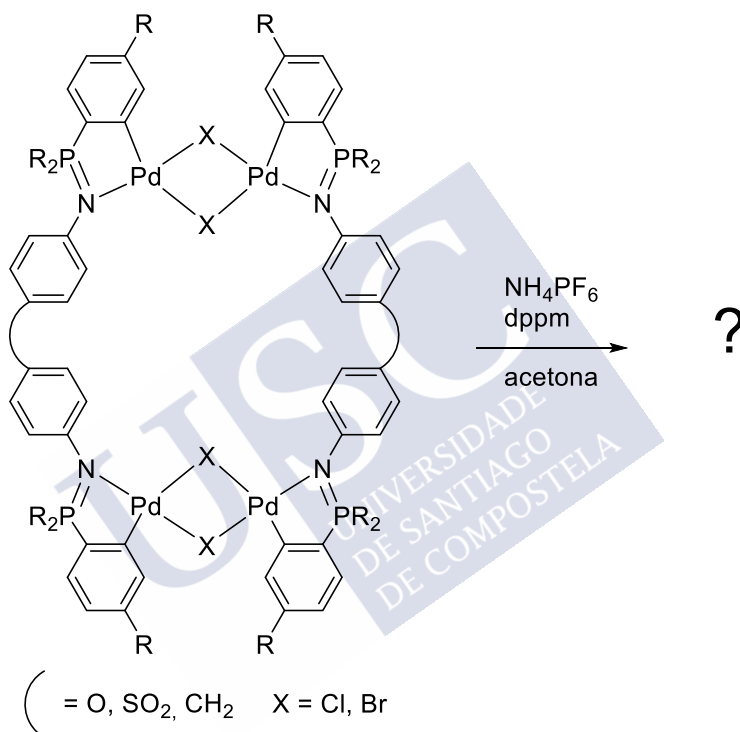
Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclotalados con ligandos halógeno puente aparecen recogidas en la Tabla 155.

Tabla 155. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente

Datos de RMN de ^1H y de ^{31}P	
29c-29d	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,59 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,14 (da, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,78 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,43 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,82 (s, 12H, 4xOMe); 3,72 (s, 6H, 2xOMe). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 45,29 (s)
30c-30d	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,60 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,30 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 7,17 (da, $N=7,8$ Hz, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,94 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 3,84 (s, 12H, 4xOMe); 3,72 (s, 6H, 2xOMe). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 41,85 (s)
31c-31d	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,65 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,13 (da, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,68 (m, 8H, <i>HbHb'HaHa'</i>); 3,82 (s, 12H, 4xOMe); 3,71 (s, 6H, 2xOMe); 3,47 (s, 2H, CH_2). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 43,82 (s)
32c-32d	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,58 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,42 (da, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,79 (m, 4H, <i>HbHb'</i>); 6,43 (m, 4H, <i>HaHa'</i>); 2,37 (s, 12H, 4xMe); 2,22 (s, 6H, 2xMe). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 45,93 (s)
33c-33d	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,58 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,44 (m, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,88 (m, 8H, <i>HbHb'HaHa'</i>); 2,39 (s, 12H, 4xMe); 2,35 (s, 6H, 2xMe). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 43,63 (s)
34c-34d	^1H RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 7,59 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,40 (da, $N=7,6$ Hz, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,75 (m, <i>HbHb'HaHa'</i>); 3,46 (s, 2H, CH_2); 2,37 (s, 12H, 4xMe); 2,21 (s, 6H, 2xMe). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, dms O-d_6) δ (ppm): 44,35 (s)

6.5 Reactividad de los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente frente a difosfinas

6.5.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fósforo dppm



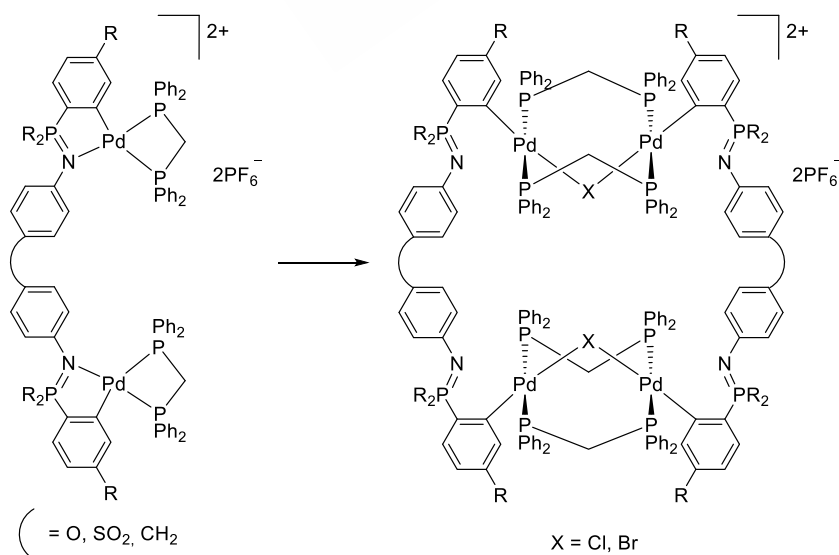
En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg de compuesto ciclometalado en 10 cm³ de acetona; seguidamente, se añaden 8 Eq de hexafluorofosfato amónico y 4 Eq de la difosfina dppm. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas.

Pasado el tiempo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida y los productos obtenidos para cada caso se precipitan en diclorometano-hexano, se centrifugan y se secan a vacío.

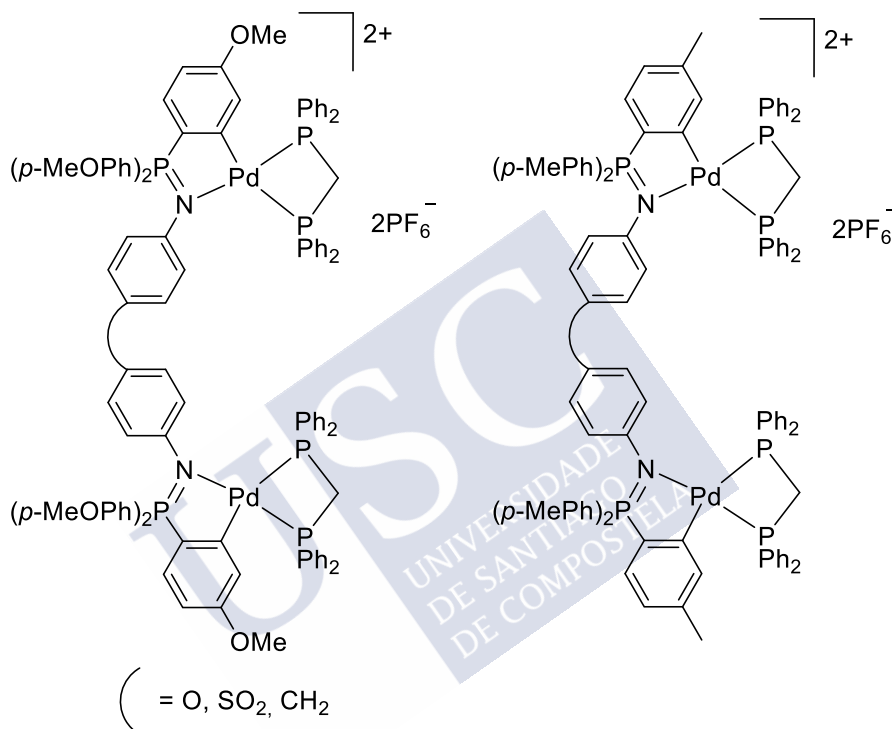
Tabla 156. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm

Producto	NH ₄ PF ₆ (mg)	dppm(mg)	fosfina	X	Espaciador
29e	4,7	5,5	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	Cl	-O-
30e	4,5	5,3	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	Cl	-SO ₂ -
31e	4,7	5,5	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	Cl	-CH ₂ -
29e'	4,4	5,1	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	Br	-O-
30e'	4,1	4,8	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	Br	-SO ₂ -
31e'	4,4	5,1	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	Br	-CH ₂ -
32e	5,1	6,0	P(<i>p</i> -MePh) ₃	Cl	-O-
33e	4,9	5,8	P(<i>p</i> -MePh) ₃	Cl	-SO ₂ -
34e	5,1	6,0	P(<i>p</i> -MePh) ₃	Cl	-CH ₂ -
32e'	4,7	5,5	P(<i>p</i> -MePh) ₃	Br	-O-
33e'	4,5	5,3	P(<i>p</i> -MePh) ₃	Br	-SO ₂ -
34e'	4,7	5,5	P(<i>p</i> -MePh) ₃	Br	-CH ₂ -

Debido a los resultados obtenidos en el capítulo anterior podríamos esperar un resultado similar para este tipo de compuestos obteniéndose de nuevo una estructura tipo *A-frame*:



Sin embargo, los resultados obtenidos en todos los casos indican que los compuestos formados son los que contienen las fosfinas actuando como ligandos bidentados quelato en su coordinación con el átomo de paladio. Por lo tanto, la reacción de los compuestos con ligandos cloro y ligandos bromo derivados del mismo ligando bisimofosforano producen el mismo compuesto.



Este resultado es llamativo si se compara con el obtenido para los análogos base de Schiff; sin embargo, se puede razonar atendiendo a la distinta fortaleza del enlace N-Pd.

6.5.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm

Análisis elemental

Los resultados analíticos adquiridos concuerdan con las formulaciones propuestas. Los valores se muestran en la Tabla 157.

Tabla 157. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm

Compuesto	% C teórico/exp.	% H teórico/exp.	% N teórico/exp.	% S teórico/exp.
29e	57,6/57,6	4,3/4,3	1,3/1,4	–
30e	56,3/56,2	4,2/4,1	1,3/1,3	1,5/1,6
31e	58,2/57,9	4,4/4,3	1,3/1,1	–
32e	60,2/60,	4,5/4,4	1,4/1,3	–
33e	58,9/58,8	4,4/4,4	1,3/1,3	1,5/1,5
34e	60,9/60,7	4,6/4,5	1,4/1,4	–

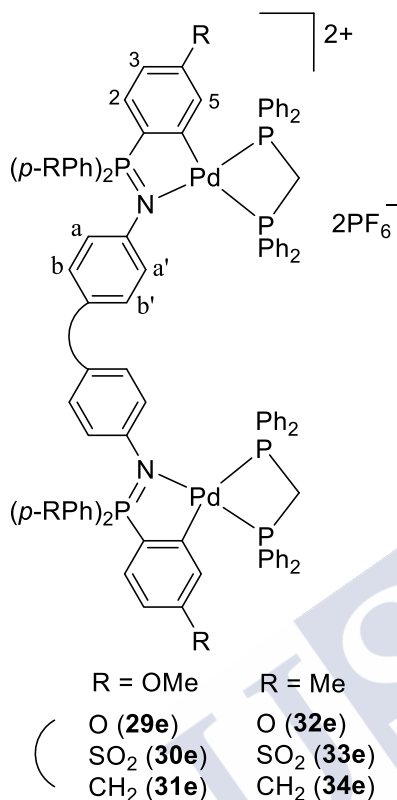
Espectroscopía infrarroja

En lo que respecta a la posición de la banda de tensión de enlace del enlace P=N, no se observan cambios significativos con respecto a la señal observada en los espectros de los compuestos precursores. En la Tabla 158 se recogen los resultados obtenidos para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm.

Tabla 158. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$	
29e	1215	839/557	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1261
30e	1216	837/556	$\nu(\text{SO}_2)$ 1285/1104
31e	1223	829/534	
32e	1215	837/557	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1258
33e	1222	835/556	$\nu(\text{SO}_2)$ 1281/1105
34e	1216	851/561	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)



En la zona aromática de los espectros de RMN de protón se observa un gran número de señales de las cuales cabe destacar las correspondientes a los protones H2, H3 y H5. Estas se observan en el caso del compuesto **29e** como: un doblete de dobletes H2 acoplado a P=N y H3, un doblete para el protón H3, acoplado a H2 y una señal multiplete para H5 acoplado a los tres núcleo de fósforo. En el resto de los casos no llegan a resolverse todos los acoplamientos.

También se observan las señales de los grupos R, del espaciador y del grupo metileno (CH₂) de la fosfina dppm.

La coordinación de la fosfina también produce efectos de apantallamiento sobre las posiciones cercanas a los anillos fenílicos de la fosfina afectando a la posición de las señales de los protones. Así, si se compara la posición de las señales correspondientes a los protones H5, HaHa' y R del anillo metalado, con las señales del compuesto precursor, se puede apreciar un fuerte desplazamiento de las mismas hacia campo más alto.

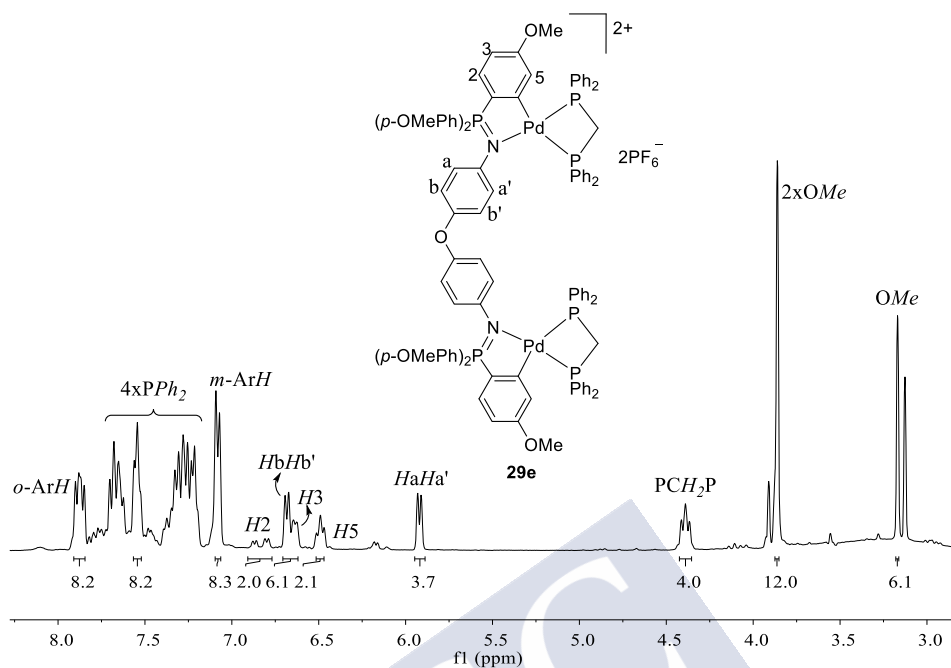


Imagen 168. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **29e**

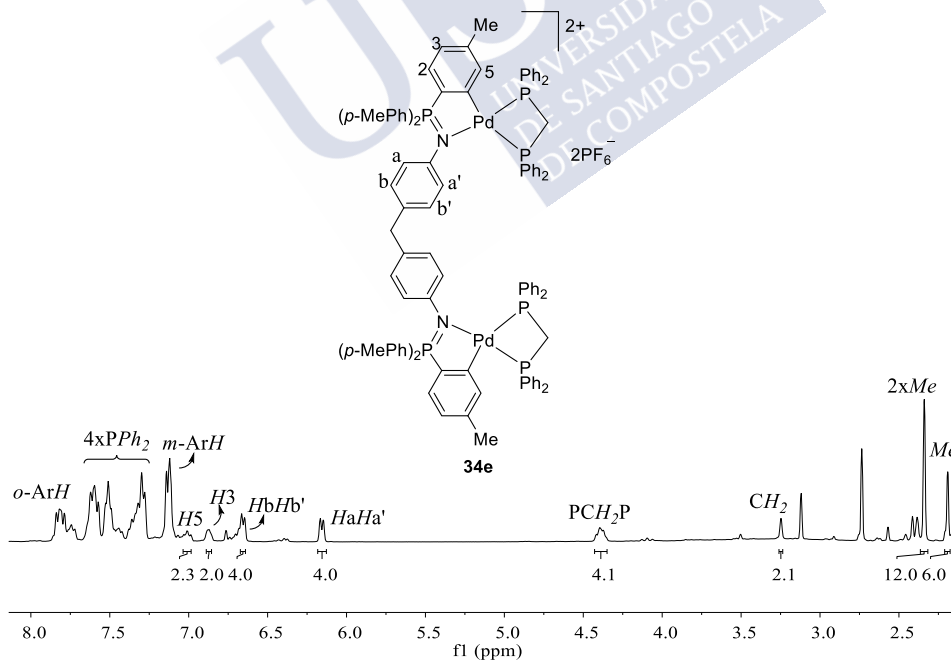


Imagen 169. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **34e**

En los espectros de RMN de fósforo se observan cuatro señales, la señal que se observa a campo más bajo (*ca.* 50 ppm) corresponde al fósforo del grupo iminofosforano, en la zona entre 0 y -40 ppm se observan dos señales que se presentan como dobletes de dobletes y que corresponden a los fósforos de la fosfina dppm.

En la zona de campo alto se observa la señal que se corresponde con el contraión PF_6^- .

En el caso de los compuestos **29e**, **30e**, **33e** y **34e** se observan que las señales de los espectros de los RMN de fósforo aparecen duplicadas pudiendo existir dos conformaciones límite con energías muy similares. Si se atiende a la integración se observa que estas señales duplicadas son menos intensas en el espectro del compuesto **29e** y llegan casi al 50% en el caso de **34e**.

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm aparecen recogidas en la Tabla 159.

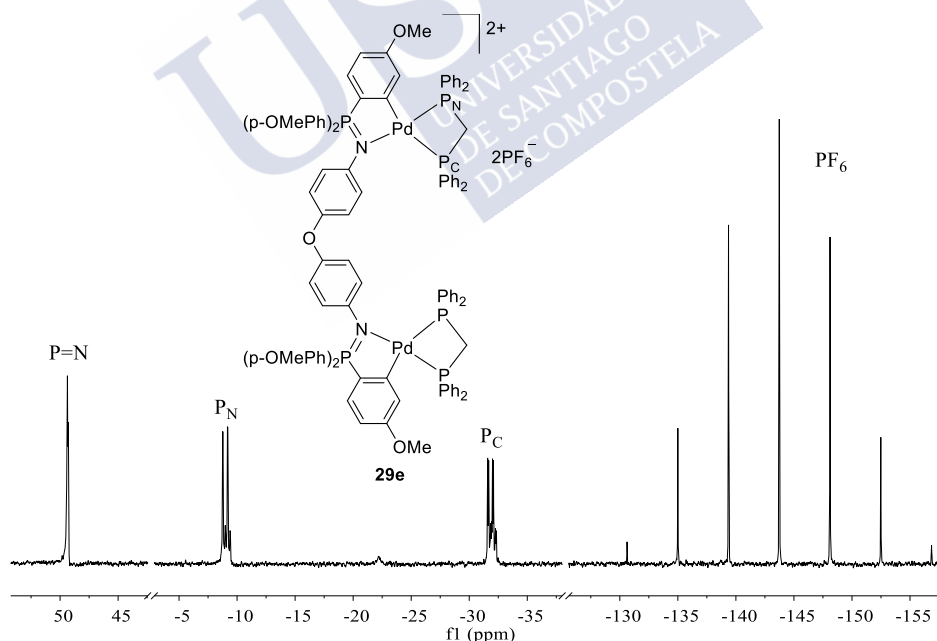


Imagen 170. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **29e**

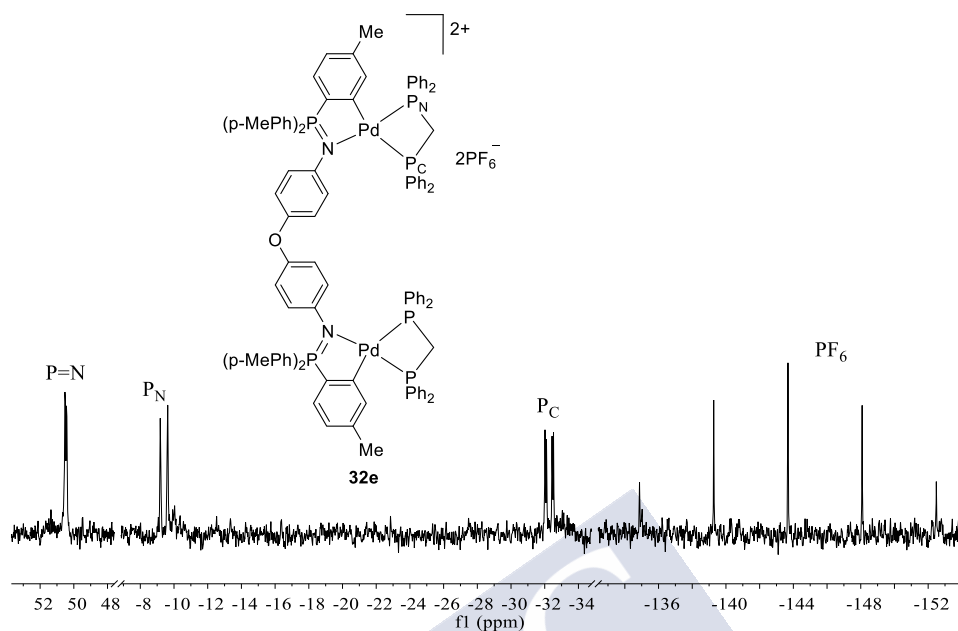


Imagen 171. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **32e**

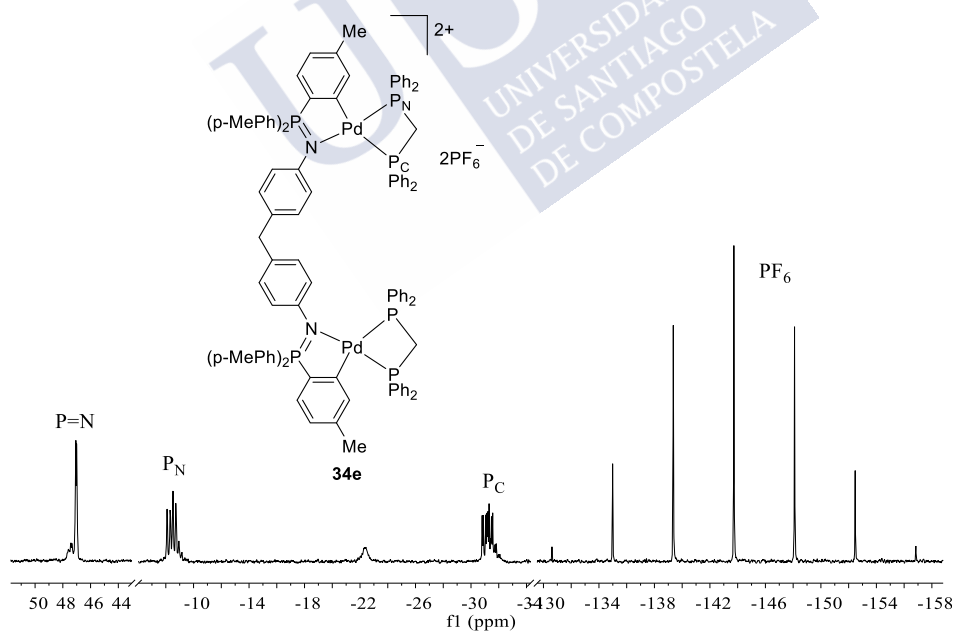


Imagen 172. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **34e**

Tabla 159. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppm

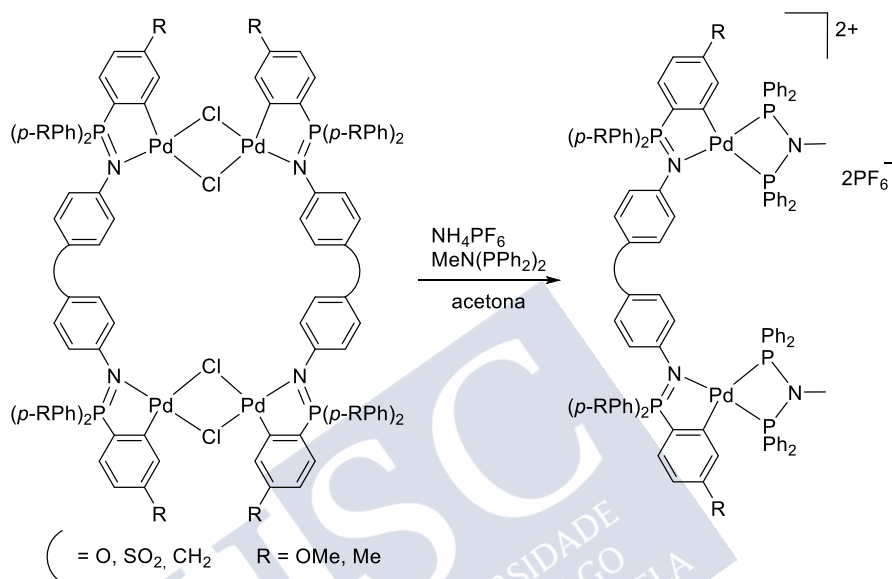
Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$	
29e	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,87 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,68 (m, <i>PPh</i>₂); 7,54 (m, <i>PPh</i>₂); 7,28 (m, <i>PPh</i>₂); 7,08 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 6,83 (dd, $^3J_{\text{HP}}=27,8$ Hz, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H2</i>); 6,68 (da, 4H, $N=8,2$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,63 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, <i>H3</i>); 6,49 (m, 2H, <i>H5</i>); 5,92 (da, 4H, $N=8,2$ Hz, <i>HaHa'</i>); 4,39 (m, 4H, <i>PCH</i>₂P); 3,86 (s, 12H, 4x<i>OMe</i>); 3,17 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 49,38 (dd, $J=13,4$ Hz, $J=5,1$ Hz, $P=N$); -8,98 (dd, $J=67,0$ Hz, $J=5,1$ Hz, P_N); -31,84 (dd, $J=67,0$ Hz, $J=13,4$ Hz, P_C); -143,74 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,7$ Hz, PF_6).</p>
30e	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,82 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,63 (m, <i>PPh</i>₂); 7,53 (m, <i>PPh</i>₂); 7,40 (m, <i>PPh</i>₂); 7,13 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 7,01 (m, <i>HaHa'HbHb'</i>); 6,91 (d, $^3J=7,8$ Hz, 2H, <i>H3</i>); 6,65 (m, 2H, <i>H2</i>); 6,47 (m, 2H, <i>H5</i>); 3,93 (m, 4H, <i>PCH</i>₂P); 3,85 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,81 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>); 3,21 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 44,41 (dd, $J=14,3$ Hz, $J=5,6$ Hz, $P=N$); -8,46 (d, $J=65,9$ Hz, P_N); -31,24 (dd, $J=65,9$ Hz, $J=14,3$ Hz, P_C); -143,72 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,8$ Hz, PF_6).</p>
31e	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,87 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,66 (m, <i>PPh</i>₂); 7,56 (m, <i>PPh</i>₂); 7,35 (m, <i>PPh</i>₂); 7,17 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 6,68 (da, 4H, $N=7,8$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,64 (m, 2H, <i>H3</i>); 6,49 (m, 2H, <i>H5</i>); 6,19 (da, 4H, $N=7,8$ Hz, <i>HaHa'</i>); 4,40 (m, 4H, <i>PCH</i>₂P); 3,90 (s, 2H, <i>CH</i>₂); 3,84 (s, 12H, 4x<i>OMe</i>); 3,19 (s, 6H, 2x<i>OMe</i>).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 48,78 (dd, $J=13,1$ Hz, $J=5,0$ Hz, $P=N$); -6,85 (dd, $J=67,0$ Hz, $J=5,0$ Hz, P_N); -29,67 (dd, $J=67,0$ Hz, $J=13,1$ Hz, P_C); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,6$ Hz, PF_6).</p>

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

32e	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,83 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,64 (m, PPh₂); 7,52 (m, PPh₂); 7,45 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 7,29 (m, PPh₂); 7,06 (m, 2H, H5); 6,90 (m, 2H, H3); 6,83 (d, $^3J=8,1$ Hz, 2H, H2); 6,69 (da, 4H, $N=7,6$ Hz, HbHb'); 5,91 (da, 4H, $N=7,6$ Hz, HaHa'); 4,39 (m, 4H, PCH₂P); 2,45 (s, 6H, 4xMe); 2,39 (s, 6H, 2xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 50,47 (dd, $J=14,0$ Hz, $J=4,3$ Hz, P=N); -9,39 (dd, $J=67,6$ Hz, $J=4,3$ Hz, P_N); -32,27 (dd, $J=67,6$ Hz, $J=14,0$ Hz, P_C); -143,68 (hept, $^1J_{\text{PF}}=713,4$ Hz, PF₆).</p>
33e	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,79 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,63 (m, PPh₂); 7,51 (m, PPh₂); 7,35 (m, PPh₂); 7,12 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 7,01 (m, HbHb'); 6,91 (da, $N=7,3$ Hz, HaHa'); 6,80 (d, $^3J=8,1$ Hz, 2H, H3); 6,67 (m, 2H, H5); 3,85 (m, 4H, PCH₂P); 2,42 (s, 6H, 4xMe); 2,34 (s, 12H, 2xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 44,93 (dd, $J=18,0$ Hz, $J=5,3$ Hz, P=N); -7,84 (d, $J=64,9$ Hz, P_N); -30,63 (dd, $J=64,9$ Hz, $J=18,0$ Hz, P_C); -143,71 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,9$ Hz, PF₆).</p>
34e	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,82 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,60 (m, PPh₂); 7,51 (m, PPh₂); 7,29 (m, PPh₂); 7,13 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 7,01 (m, 2H, H5); 6,87 (m, 2H, H3); 6,66 (da, 4H, $N=7,4$ Hz, HbHb'); 6,16 (da, 4H, $N=7,4$ Hz, HaHa'); 4,39 (m, 4H, PCH₂P); 3,25 (s, 2H, CH₂); 2,34 (s, 12H, 4xMe); 2,19 (s, 6H, 2xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 47,03 (dd, $J=14,1$ Hz, $J=5,4$ Hz, P=N); -8,20 (dd, $J=39,7$ Hz, $J=5,4$ Hz, P_N); -30,98 (dd, $J=39,7$ Hz, $J=14,1$ Hz, P_C); -143,73 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,2$ Hz, PF₆).</p>

6.5.3 Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$

Estos compuestos se obtienen por reacción de los complejos tetranucleares con ligandos halógeno puente con la difosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$.



En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg de compuesto ciclometalado en 10 cm³ de acetona a continuación se añaden 8 Eq de hexafluorofosfato amónico junto con 4 Eq de la difosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$. La mezcla se agita y a temperatura ambiente durante 24 horas. Los productos obtenidos se precipitan con diclorometano-hexano, se centrifugan y se secan a vacío.

Tabla 160. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$

Producto	NH_4PF_6 (mg)	$\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$ (mg)	Espaciador	R
29f	4,7	5,7	-O-	OMe
30f	4,5	5,5	-SO ₂ -	OMe
31f	4,7	5,7	-CH ₂ -	OMe
32f	5,1	6,2	-O-	Me
33f	4,9	6,0	-SO ₂ -	Me
34f	5,1	6,2	-CH ₂ -	Me

6.5.4 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con MeN(PPh₂)₂

Análisis elemental

Los resultados analíticos obtenidos se muestran recogidos en la Tabla 161.

Tabla 161. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos con fosfina MeN(PPh₂)₂

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
29f	56,8/56,7	4,3/4,3	2,6/2,6	–
30f	55,6/55,3	4,2/3,9	2,5/2,4	1,4/1,2
31f	57,4/57,3	4,4/4,4	2,6/2,5	–
32f	59,4/59,3	4,5/4,4	2,7/2,6	–
33f	58,0/57,7	4,4/4,5	2,6/2,5	1,5/1,6
34f	60,0/59,9	4,6/4,5	2,7/2,7	–

Espectroscopía infrarroja

Análogamente al caso anterior, en este paso se eliminan los ligandos cloro puente y se produce la coordinación de la fosfina MeN(PPh₂)₂. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 162.

Tabla 162. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂ en cm⁻¹

Compuesto	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$	
29f	1214	829/556	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1261
30f	1227	830/555	$\nu(\text{SO}_2)$ 1292/1104
31f	1227	830/555	
32f	1217	834/556	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1250
33f	1232	834/556	$\nu(\text{SO}_2)$ 1297/1103
34f	1252	829/555	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

En los espectros de los compuestos de esta serie se observan una serie de multipletes en la zona aromática que no hacen posible una asignación clara de los mismos. Por otro lado, en la zona alifática sí se pueden diferenciar claramente las señales de los grupos R, del grupo metilo perteneciente a la fosfina y, para los compuestos **31f** y **34f**, del grupo metileno (CH₂) desespaciador.

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclotalados dinucleares con fosfina MeN(PPh₂)₂ aparecen recogidas en la Tabla 163.

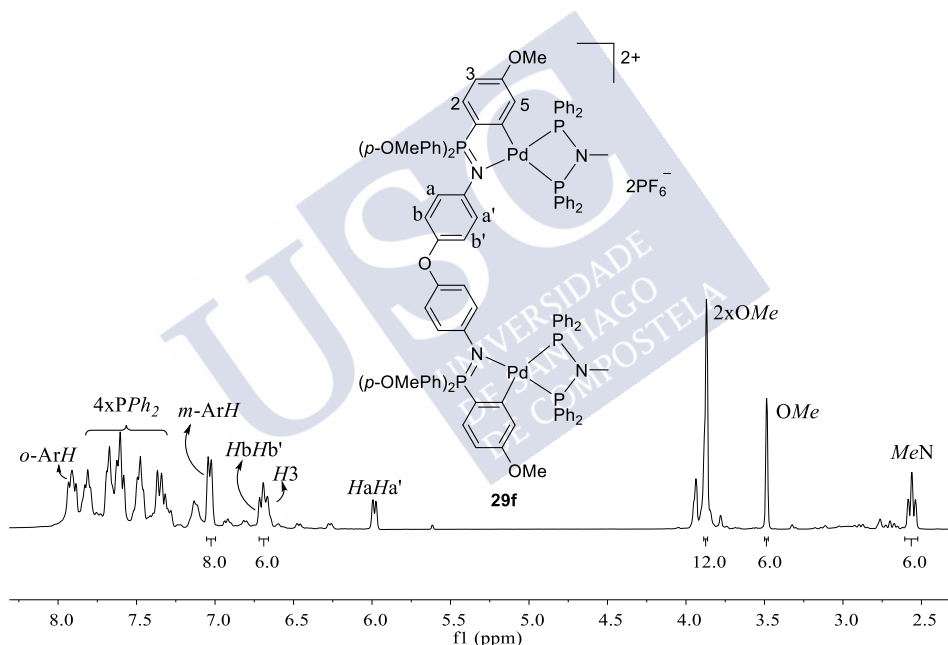


Imagen 173. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) del compuesto **29f**

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALACICLOS HOMO- Y HETEROMULTINUCLEARES CON METALES DE TRANSICIÓN

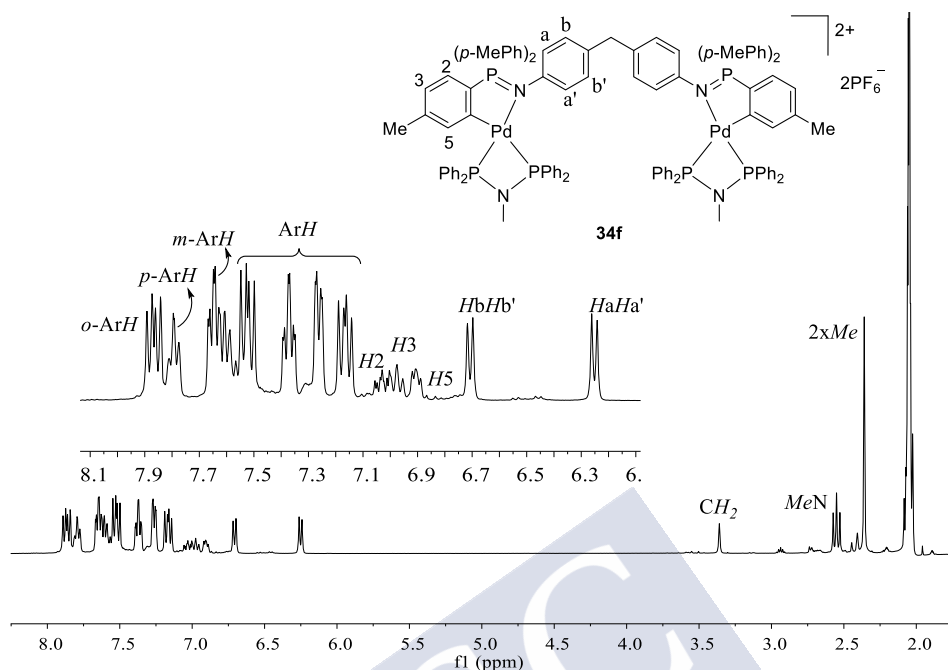


Imagen 174. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **34f**

El análisis de los espectros de RMN de fósforo también es similar al de los compuestos con fosfina dppm, excepto por la posición de las señales. Se observan cuatro señales, dos dobletes, un doblete de dobletes y un heptaplete.

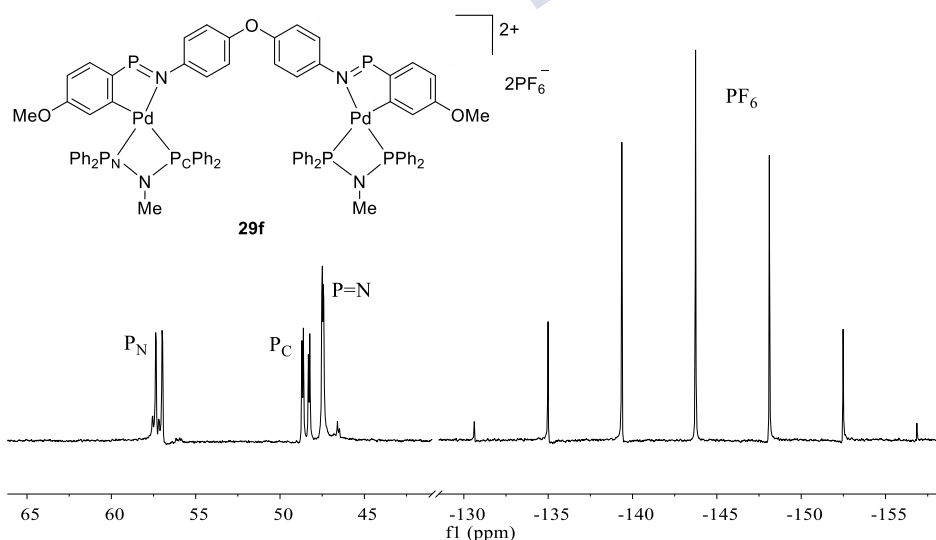


Imagen 175. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **29f**

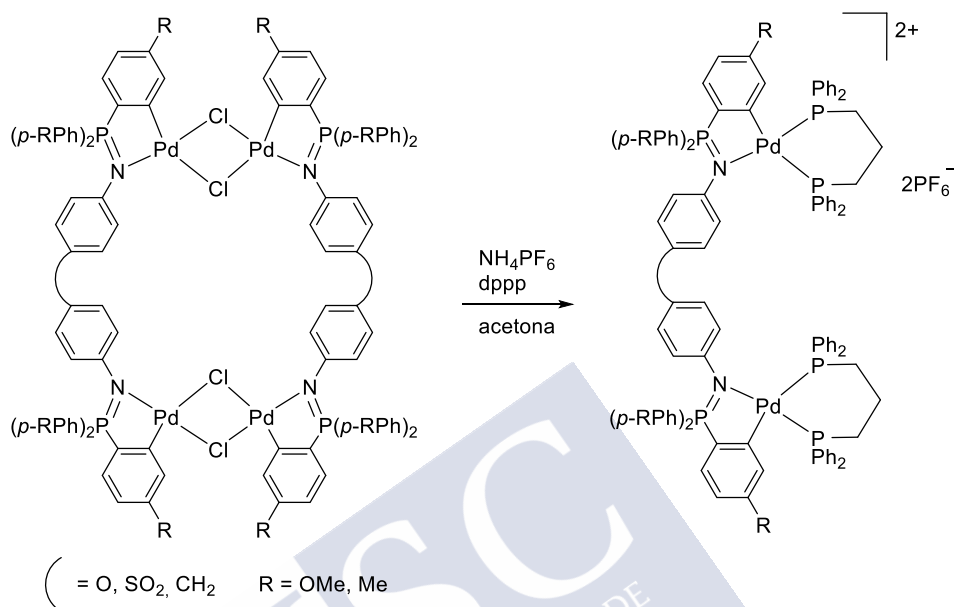
Tabla 163. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina $\text{MeN}(\text{PPh}_2)_2$

Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$	
29f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,91 (m, 8H, <i>o</i>-ArH); 7,67 (m, PPh₂); 7,60 (m, PPh₂); 7,34 (m, PPh₂); 7,03 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 6,71 (da, 4H, $N=7,5$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,68 (d, $^3J=8,3$ Hz, 2H, H3); 5,98 (da, 4H, $N=7,5$ Hz, <i>HaHa'</i>); 3,87 (s, 12H, 4xOMe); 3,49 (s, 6H, 2xOMe); 2,56 (ta, $N_{\text{HP}}=9,2$ Hz, 6H, 2xMeN).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 57,17 (dd, $J=61,7$ Hz, $J=5,4$ Hz, P_N); 48,47 (dd, $J=61,7$ Hz, $J=13,3$ Hz, P_C); 47,46 (dd, $J=13,3$ Hz, $J=5,4$ Hz, P=N); -143,74 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,0$ Hz, PF₆).</p>
30f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,78 (m, ArH); 7,59 (m, ArH); 7,43 (m, ArH); 7,26 (dd, $^3J=9,0$ Hz, $^4J=2,7$ Hz, 2H, H3); 7,09 (m, ArH); 6,95 (m, ArH); 3,79 (s, 12H, 4xOMe); 3,49 (s, 6H, 2xOMe); 2,55 (ta, $N_{\text{HP}}=9,3$ Hz, 6H, 2xMeN).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 59,80 (dd, $J=61,1$ Hz, $J=6,3$ Hz, P_N); 50,95 (dd, $J=61,1$ Hz, $J=14,5$ Hz, P_C); 44,38 (dd, $J=14,5$ Hz, $J=6,3$ Hz, P=N); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,8$ Hz, PF₆).</p>
31f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,79 (m, ArH); 7,85 (m, ArH); 7,63 (m, ArH); 7,52 (m, ArH); 7,38 (m, ArH); 7,12 (m, ArH); 7,05 (m, 2H, H5); 6,98 (m, 2H, H2); 6,90 (dd, $^3J=8,9$ Hz; $^4J=2,2$ Hz; <i>m</i>-ArH); 6,70 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,62 (m, 2H, H3); 6,27 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, <i>HaHa'</i>); 3,87 (m, 2H, CH₂); 3,81 (s, 12H, 4xOMe); 3,48 (s, 6H, 2xOMe); 2,54 (ta, $N_{\text{HP}}=9,1$ Hz, 6H, 2xMeN).</p> <p>$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 59,14 (dd, $J=61,5$ Hz, $J=6,4$ Hz, P_N); 50,76 (dd, $J=61,5$ Hz, $J=13,5$ Hz, P_C); 45,96 (dd, $J=13,5$ Hz, $J=6,4$ Hz, P=N); -141,68 (hept, $^1J_{\text{PF}}=707,7$ Hz, PF₆).</p>

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

32f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,91 (m, ArH); 7,81 (m, ArH); 7,67 (m, ArH); 7,58 (m, ArH); 7,47 (m, ArH); 7,34 (m, ArH); 7,10 (m, 2H, H2); 7,01 (ta, $^3J=8,6$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=8,6$ Hz, 2H, H3); 6,94 (m, 2H, H5); 6,71 (da, 4H, $N=8,3$ Hz, HbHb'); 5,98 (da, 4H, $N=8,3$ Hz, HaHa'); 2,57 (ta, $N_{\text{HP}}=9,0$ Hz, 6H, 2xMeN); 2,41 (s, 12H, 4xMe); 2,08 (s, 6H, 2xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 59,73 (dd, $J=61,5$ Hz, $J=6,0$ Hz, P_N); 51,16 (dd, $J=61,5$ Hz, $J=14,6$ Hz, P_C); 50,14 (dd, $J=14,6$ Hz, $J=6,0$ Hz, P=N); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,0$ Hz, PF₆).</p>
33f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,79 (m, ArH); 7,60 (m, ArH); 7,47 (m, ArH); 7,41 (m, ArH); 7,35 (dd, $^3J=8,0$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 2H, H3); 7,30 (m, 2H, H2); 7,23 (m, ArH); 7,12 (m, ArH); 7,00 (m, ArH); 6,94 (da, 4H, $N=8,7$ Hz, HaHa'); 6,86 (dd, $N_{\text{HP}}=8,8$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,5$ Hz, 2H, H5); 2,56 (ta, $N_{\text{HP}}=9,4$ Hz, 6H, 2xMeN); 2,35 (s, 12H, 4xMe); 2,08 (s, 6H, 2xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 60,33 (dd, $J=61,4$ Hz, $J=6,0$ Hz, P_N); 51,53 (dd, $J=61,4$ Hz, $J=15,7$ Hz, P_C); 45,61 (dd, $J=15,7$ Hz, $J=6,0$ Hz, P=N); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,4$ Hz, PF₆).</p>
34f	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,87 (m, <i>o</i>-ArH); 7,79 (ta, <i>p</i>-ArH); 7,65 (da, <i>m</i>-ArH); 7,52 (m, ArH); 7,37 (m, ArH); 7,26 (m, ArH); 7,17 (m, ArH); 7,03 (m, 2H, H2); 6,97 (ta, $^3J=8,6$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=8,6$ Hz, 2H, H3); 6,91 (m, 2H, H5); 6,71 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, HbHb'); 5,98 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, HaHa'); 2,55 (ta, $N_{\text{HP}}=9,3$ Hz, 6H, 2xMeN); 2,36 (s, 12H, 4xMe); 2,08 (s, 6H, 2xMe).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 59,70 (dd, $J=61,8$ Hz, $J=6,3$ Hz, P_N); 51,31 (dd, $J=61,8$ Hz, $J=14,4$ Hz, P_C); 47,28 (dd, $J=14,4$ Hz, $J=6,3$ Hz, P=N); -141,66 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,0$ Hz, PF₆).</p>

6.5.5 Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp



En un matraz de fondo redondo de 25 mL se disuelven 8,5 mg de compuesto ciclometalado en 10 cm³ de acetona a continuación se añaden 8 Eq de hexafluorofosfato amónico junto con 4 Eq de la difosfina dppp. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Los productos obtenidos se precipitan con diclorometano-hexano, se centrifugan y se secan a vacío.

Tabla 164. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

Producto	NH ₄ PF ₆ (mg)	dppp (mg)	Espaciador	R
29g	4,7	5,9	-O-	OMe
30g	4,5	5,7	-SO ₂ -	OMe
31g	4,7	5,9	-CH ₂ -	OMe
32g	5,1	6,5	-O-	Me
33g	4,9	6,2	-SO ₂ -	Me
34g	5,1	6,5	-CH ₂ -	Me

6.5.6 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

Análisis elemental

Los resultados obtenidos del análisis realizado para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp muestran que se mantiene la preferencia por la coordinación de tipo bidentada quelato (Tabla 165).

Tabla 165. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
29g	58,3/58,3	4,5/4,5	1,3/1,4	–
30g	57,0/56,8	4,4/4,3	1,2/1,2	1,4/1,3
31g	58,9/58,8	4,6/4,7	1,3/1,3	–
32g	60,9/60,6	4,7/4,5	1,3/1,2	–
33g	59,5/59,2	4,6/4,4	1,3/1,1	1,5/1,4
34g	61,6/61,5	4,8/4,7	1,3/1,3	–

Espectroscopía infrarroja

En la Tabla 166 se muestran los valores de las bandas de tensión de enlace para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp.

Tabla 166. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados dinucleares con fosfina dppp en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\delta_{\text{as}}(\text{PF}_6)$	
29g	1214	827/555	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1259
30g	1230	832/556	$\nu(\text{SO}_2)$ 1296/1105
31g	1228	827/555	
32g	1212	830/556	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1250
33g	1232	829/555	$\nu(\text{SO}_2)$ 1297/1103
34g	1252	831/555	

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

El análisis de los datos extraídos mediante el empleo de esta técnica concuerda con las conclusiones extraídas de las anteriores técnicas. La asignación de las señales aparece recogida en la Tabla 167.

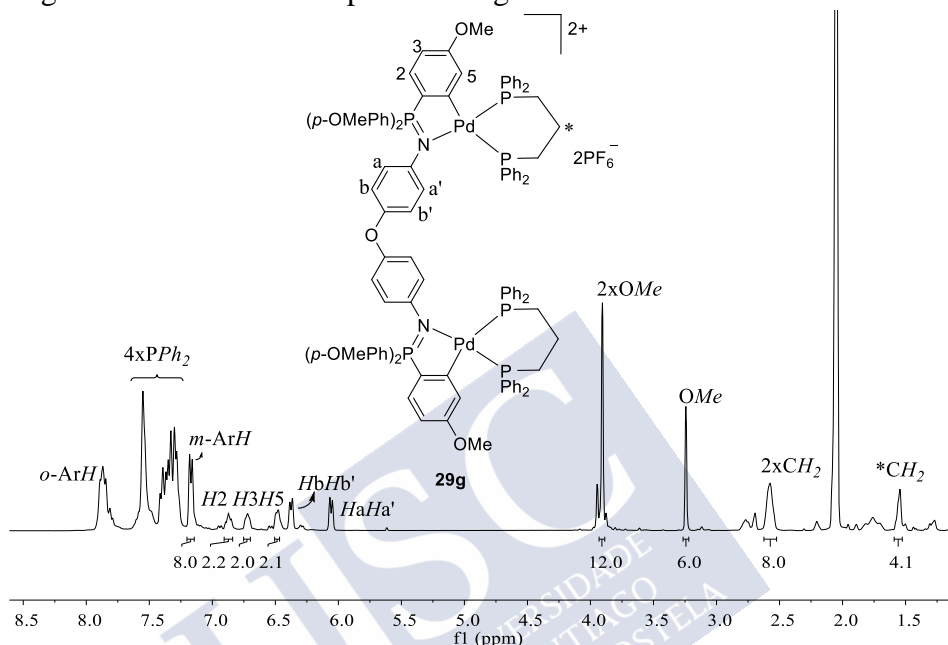


Imagen 176. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **29g**

La información recopilada de espectros de RMN de fósforo también deja patente la preferencia por la coordinación como ligando bidentado quelato de la fosfina dppp.

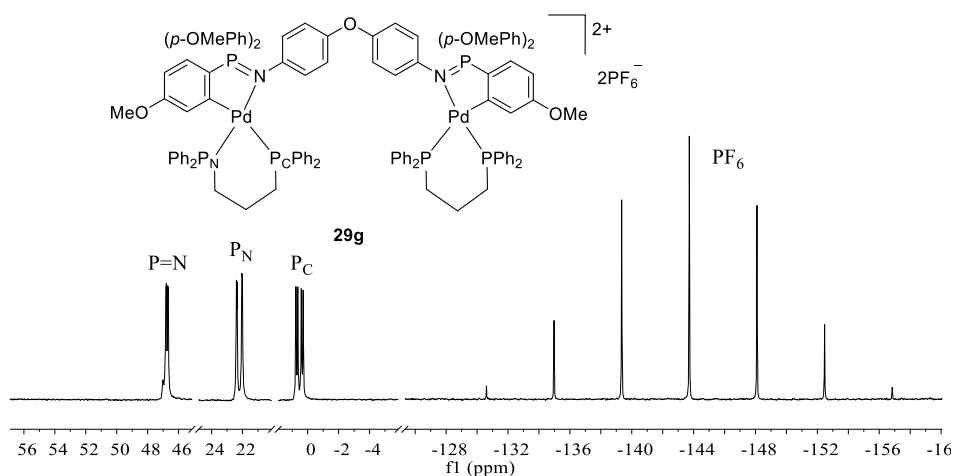


Imagen 177. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **29g**

Tabla 167. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos
ciclometalados dinucleares con fosfina dppp

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

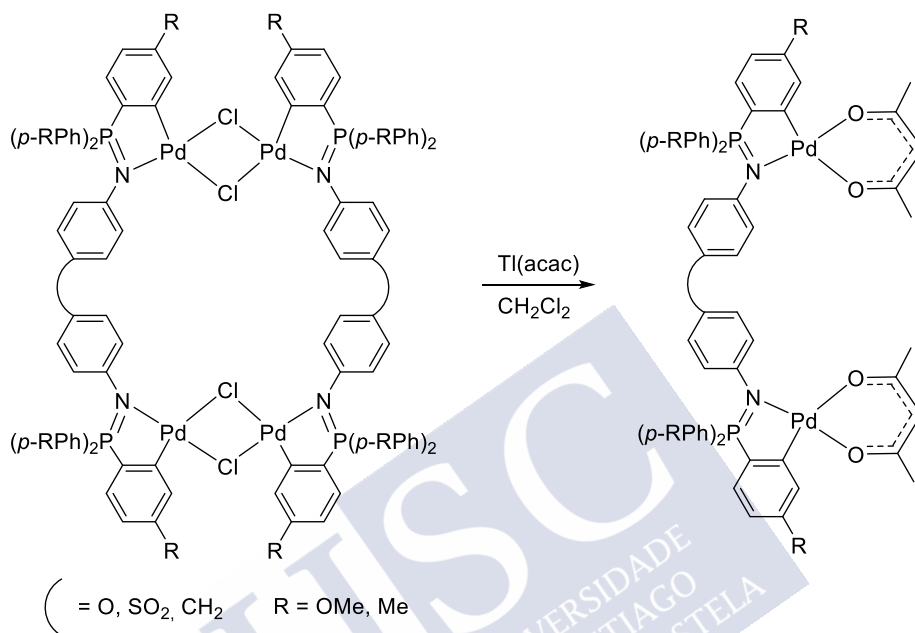
29g	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,87 (m, <i>o</i>-ArH); 7,55 (m, ArH); 7,39 (m, ArH); 7,32 (m, ArH); 7,17 (da, 8H, <i>m</i>-ArH); 6,87 (m, 2H, H2); 6,72 (m, 2H, H3); 6,47 (m, 2H, H5); 6,37 (da, 4H, $N=7,8$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,06 (da, 4H, $N=7,8$ Hz, <i>HaHa'</i>); 3,90 (s, 12H, 4xOMe); 3,24 (s, 6H, 2xOMe); 2,58 (m, 8H, 4xCH₂); 1,54 (m, 4H, 2x*CH₂).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 46,75 (dd, $J=19,5$ Hz, $J=6,5$ Hz, P=N); 22,20 (dd, $J=56,3$ Hz, $J=6,5$ Hz, P_N); 0,53 (dd, $J=56,3$ Hz, $J=19,5$ Hz, P_C); -143,74 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,2$ Hz, PF₆).</p>
30g	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,87 (m, ArH); 7,59 (m, ArH); 7,38 (m, ArH); 7,16 (m, ArH); 7,09 (m, ArH); 7,03 (m, ArH); 6,92 (da, 4H, $N=8,1$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,86 (ta, $N=10,0$ Hz 2H, H2); 6,69 (m, 2H, H3); 6,64 (da, 4H, $N=8,1$ Hz, <i>HaHa'</i>); 6,45 (m, 2H, H5); 3,83 (s, 12H, 4xOMe); 3,23 (s, 6H, 2xOMe); 2,58 (m, 8H, 4xCH₂); 1,56 (m, 4H, 2x*CH₂).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 47,29 (dd, $J=15,4$ Hz, $J=5,8$ Hz, P=N); 24,29 (dd, $J=57,0$ Hz, $J=5,8$ Hz, P_N); 2,09 (dd, $J=57,0$ Hz, $J=15,4$ Hz, P_C); -141,65 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,3$ Hz, PF₆).</p>
31g	<p>^1H RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 7,85 (m, ArH); 7,53 (m, ArH); 7,44 (m, ArH); 7,30 (m, ArH); 7,14 (m, ArH); 7,08 (m, ArH); 6,78 (ta, $N=8,7$ Hz, 2H, H2); 6,69 (m, 2H, H3); 6,42 (m, 2H, H5); 6,34 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,23 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, <i>HaHa'</i>); 3,87 (m, 2H, CH₂); 3,82 (s, 12H, 4xOMe); 3,21 (s, 6H, 2xOMe); 2,53 (m, 8H, 4xCH₂); 1,72 (m, 4H, 2x*CH₂).</p> <p>$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona-d_6) δ (ppm): 47,21 (dd, $J=17,9$ Hz, $J=6,1$ Hz, P=N); 24,17 (dd, $J=56,3$ Hz, $J=6,1$ Hz, P_N); 2,39 (dd, $J=56,3$ Hz, $J=17,9$ Hz, P_C); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,2$ Hz, PF₆).</p>

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

- 32g** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,81 (da, *m*-ArH); 7,51 (m, ArH); 7,34 (m, ArH); 6,93 (ta, $N=6,6$ Hz, 2H, H2); 6,80 (m, 2H, H3); 6,72 (m, 2H, H5); 6,37 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, *HbHb'*); 6,00 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, *HaHa'*); 2,58 (m, 8H, 4xCH₂); 2,45 (s, 12H, 4xMe); 1,78 (s, 6H, 2xMe); 1,75 (m, 4H, 2x*CH₂).
- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 49,12 (dd, $J=19,6$ Hz, $J=6,6$ Hz, P=N); 24,22 (dd, $J=56,4$ Hz, $J=6,6$ Hz, P_N); 1,68 (dd, $J=56,4$ Hz, $J=19,6$ Hz, P_C); -141,65 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,2$ Hz, PF₆).
- 33g** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,82 (m, ArH); 7,57 (m, ArH); 7,45 (m, ArH); 7,33 (m, ArH); 7,15 (m, ArH); 7,04 (m, ArH); 6,90 (da, 4H, $N=8,1$ Hz, *HbHb'*); 6,62 (da, 4H, $N=8,1$ Hz, *HaHa'*); 2,67 (m, 8H, 4xCH₂); 2,36 (s, 12H, 4xMe); 1,76 (s, 6H, 2xMe); 1,64 (m, 4H, 2x*CH₂).
- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 47,84 (dd, $J=16,4$ Hz, $J=5,6$ Hz, P=N); 23,95 (dd, $J=57,0$ Hz, $J=5,6$ Hz, P_N); 0,53 (dd, $J=57,0$ Hz, $J=16,4$ Hz, P_C); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,3$ Hz, PF₆).
- 34g** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,80 (da, *m*-ArH); 7,53 (m, ArH); 7,41 (m, ArH); 7,30 (m, ArH); 7,25 (m, ArH); 7,16 (m, ArH); 6,91 (ta, $N=6,6$ Hz, 2H, H2); 6,72 (m, 2H, H3); 6,67 (m, 2H, H5); 6,34 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, *HbHb'*); 6,20 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, *HaHa'*); 2,59 (m, 8H, 4xCH₂); 2,38 (s, 12H, 4xMe); 1,75 (s, 6H, 2xMe); 1,63 (m, 4H, 2x*CH₂).
- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 47,56 (dd, $J=18,2$ Hz, $J=6,5$ Hz, P=N); 24,06 (dd, $J=56,3$ Hz, $J=6,5$ Hz, P_N); 1,46 (dd, $J=56,3$ Hz, $J=18,2$ Hz, P_C); -141,67 (hept, $^1J_{\text{PF}}=708,2$ Hz, PF₆).

6.6 Estudio de los compuestos con acac

6.6.1 Síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac



En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelven 8,5 mg de compuesto ciclometalado en 10 cm³ de diclorometano; en seguida, se añaden 4 Eq de acetilacetato de talio. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas.

Después de separar por centrifugación el cloruro de talio que precipita, se procede a concentrar la disolución y precipitar el residuo que queda con diclorometano-hexano. El sólido que precipita, una vez centrifugado y seco, resultó ser, en los tres casos, el compuesto dicitometalado con dos ligandos acac actuando como ligandos bidentado quelato, análogos a los obtenidos con los derivados de las bases de Schiff.

Tabla 168. Cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac

Producto	Tl(acac) (mg)	Espaciador	R
29h	4,4	-O-	OMe
30h	4,2	-SO ₂ -	OMe
31h	4,4	-CH ₂ -	OMe
32h	4,7	-O-	Me
33h	4,5	-SO ₂ -	Me
34h	4,7	-CH ₂ -	Me

6.6.2 Caracterización de los compuestos ciclometalados dinucleares con acac

Análisis elemental

Los resultados del análisis realizado para los compuestos ciclometalados dinucleares con acac concuerdan con los valores teóricos y se muestran en la Tabla 169.

Tabla 169. Resultados obtenidos mediante análisis elemental para los compuestos ciclometalados dinucleares con acac

Compuesto	% C	% H	% N	% S
	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.	teórico/exp.
29h	58,7/58,7	4,8/4,9	2,1/2,1	—
30h	56,6/56,4	4,6/4,5	2,1/2,2	2,4/2,3
31h	59,7/59,6	4,9/5,0	2,1/2,0	—
32h	63,3/63,3	5,2/5,2	2,3/2,2	—
33h	60,9/60,6	5,0/5,1	2,2/2,3	2,5/2,5
34h	64,4/64,3	5,3/5,2	2,3/2,1	—

Espectroscopía infrarroja

En los espectros de infrarrojo se observan las bandas de tensión para los $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ y $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ en la zona esperada y la banda $\nu(\text{P}=\text{N})$. En la Tabla 170 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 170. Asignación de las bandas para los compuestos ciclometalados dinucleares con acac en cm^{-1}

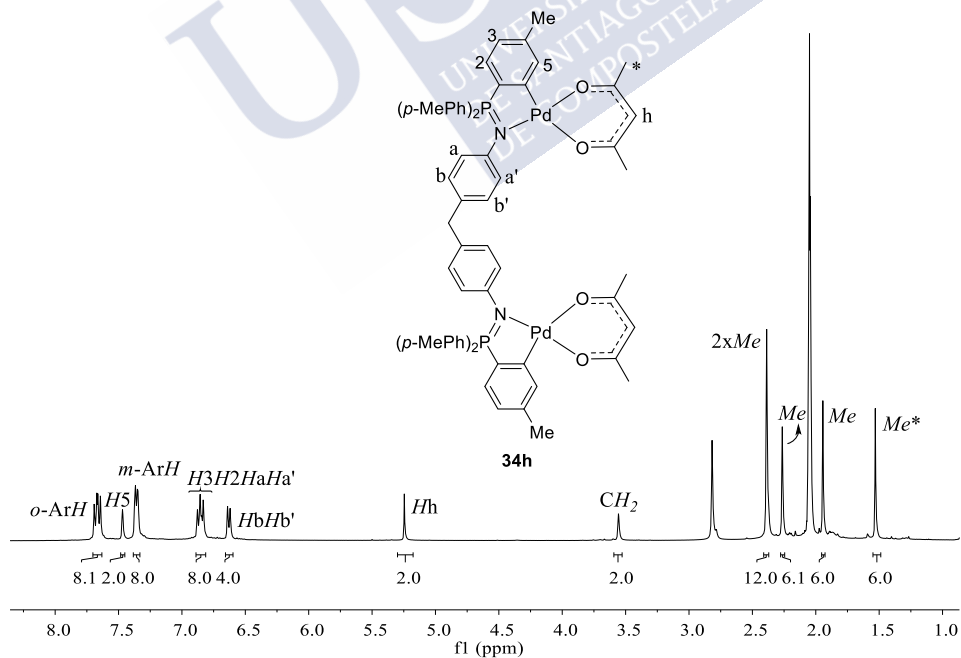
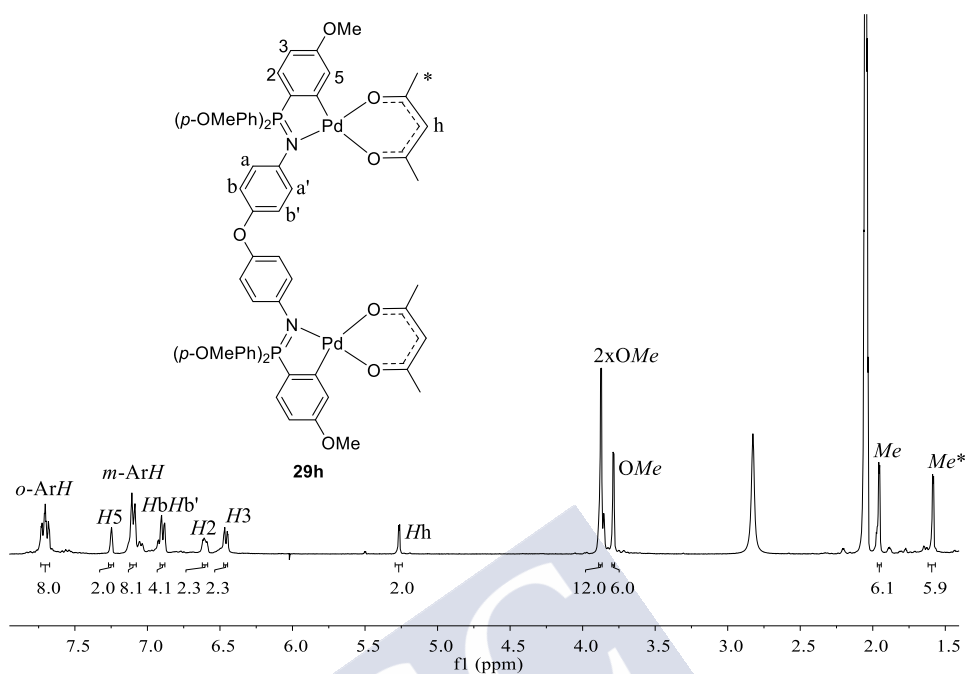
Compuesto	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	
29h	1212	1568/1398	1499	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1257
30h	1222	1569/1396	1500	$\nu(\text{SO}_2)$ 1291/1107
31h	1221	1569/1397	1500	–
32h	1217	1578/1397	1510	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1262
33h	1223	1578/1396	1510	$\nu(\text{SO}_2)$ 1296/1104
34h	1244	1578/1397	1508	–

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Las señales de los protones aromáticos se han asignado correctamente en todos los casos.

En torno a 5,2 ppm se observa una señal singlete que se corresponde con el protón Hh del grupo acac y en la zona alifática las señales de los diferentes sustituyentes R.

Además, en el caso de los compuestos **31h** y **34h** se observa otra señal *ca.* 3,5 ppm que se corresponden con los protones del grupo metileno (CH_2) del espaciador.



En los espectros de RMN de fósforo se observa una única señal singlete en torno a 50 ppm, la posición de esta señal está de acuerdo con la unión del metal al grupo P=N.

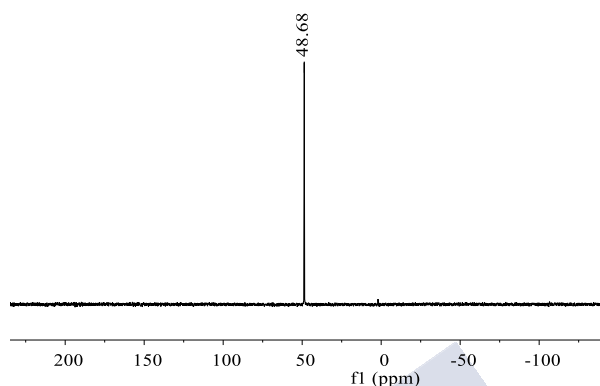


Imagen 180. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, acetona- d_6) del compuesto **34h**

Las señales de los espectros de RMN de protón y de fósforo para los compuestos ciclotalados dinucleares con acac aparecen recogidas en la Tabla 171.

Tabla 171. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ para los compuestos ciclotalados dinucleares con acac

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

29h	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,71 (m, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,25 (s, 2H, H5); 7,10 (da, 8H, <i>m</i> -ArH); 6,89 (da, 4H, $N=8,5$ Hz, <i>HbHb'</i>); 6,60 (m, 2H, H2); 6,46 (dd, 2H, $^3J=8,8$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,0$ Hz, H3); 5,26 (s, 2H, Hh); 3,87 (s, 12H, 4xOMe); 3,79 (s, 6H, 2xOMe); 1,96 (s, 6H, 2xMe); 1,58 (s, 6H, 2xMe*). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 45,40 (s)
30h	^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,73 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,4$ Hz, $^3J=8,7$ Hz, 8H, <i>o</i> -ArH); 7,35 (da, 4H, $N=8,7$ Hz, <i>HaHa'</i>); 7,17 (s, 2H, H5); 7,09 (m, <i>m</i> -ArH, <i>HbHb'</i>) 6,93 (ta, $^3J_{\text{HP}}=8,9$ Hz, $^3J=8,5$ Hz, 2H, H2); 6,65 (ddd, $^3J=8,5$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=4,1$ Hz, $^4J=2,5$ Hz, 2H, H3); 5,30 (s, 2H, Hh); 3,87 (s, 12H, 4xOMe); 3,77 (s, 6H, 2xOMe); 1,95 (s, 6H, 2xMe); 1,58 (s, 6H, 2xMe*). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 47,58 (s)

- 31h** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,70 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,1$ Hz, $^3J=8,7$ Hz, 8H, *o*-ArH); 7,24 (d, $^4J=2,2$ Hz, 2H, H5); 7,07 (dd, $^3J=8,7$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,0$ Hz, 8H, *m*-ArH); 6,89 (ta, $^3J_{\text{HP}}=8,7$ Hz, $^3J=8,1$ Hz, 2H, H2); 6,87 (da, 4H, $N=7,7$ Hz, HaHa'); 6,65 (da, 4H, $N=7,7$ Hz, HbHb'); 6,60 (ddd, $^3J=8,1$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=3,9$ Hz, $^4J=2,2$ Hz, 2H, H3); 5,25 (s, 2H, Hh); 3,86 (s, 12H, 4xOMe); 3,78 (s, 6H, 2xOMe); 1,95 (s, 6H, 2xMe); 1,54 (s, 6H, 2xMe*).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 48,38 (s)
- 32h** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,67 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,4$ Hz, $^3J=8,1$ Hz, 8H, *o*-ArH); 7,48 (s, 2H, H5); 7,38 (dd, $^3J=8,1$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=1,7$ Hz, 8H, *m*-ArH); 6,88 (m, 8H, H2H3HaHa'); 6,44 (da, 4H, $N=8,7$ Hz, HbHb'); 5,26 (s, 2H, Hh); 2,39 (s, 12H, 4xMe); 2,27 (s, 6H, 2xMe); 1,95 (s, 6H, 2xMe); 1,57 (s, 6H, 2xMe*).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 50,30 (s)
- 33h** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,71 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,8$ Hz, $^3J=8,1$ Hz, 8H, *o*-ArH); 7,40 (m, *m*-ArH, H5); 7,36 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, HaHa'); 7,09 (da, 4H, $N=8,6$ Hz, HbHb'); 6,90 (ta, $^3J_{\text{HP}}=8,5$ Hz, $^3J=8,4$ Hz, 2H, H2); 6,62 (ddd, $^3J=8,4$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=4,3$ Hz, $^4J=2,4$ Hz, 2H, H3); 5,30 (s, 2H, Hh); 2,40 (s, 12H, 4xMe); 2,27 (s, 6H, 2xMe); 1,96 (s, 6H, 2xMe); 1,57 (s, 6H, 2xMe*).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 47,80 (s)
- 34h** ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7,70 (dd, $^3J_{\text{HP}}=11,5$ Hz, $^3J=8,0$ Hz, 8H, *o*-ArH); 7,47 (s, 2H, H5); 7,36 (dd, $^3J=8,0$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2,3$ Hz, 8H, *m*-ArH); 6,86 (m, H2H3HaHa'); 6,63 (da, 4H, $N=8,0$ Hz, HbHb'); 5,25 (s, 2H, Hh); 3,56 (s, 2H, CH₂); 2,39 (s, 12H, 4xMe); 2,26 (s, 6H, 2xMe); 1,94 (s, 6H, 2xMe); 1,53 (s, 6H, 2xMe*).
- $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 48,68 (s)



Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Tiosemicarbazonas

- Los ligandos tiosemicarbazonas dan lugar a compuestos ciclometalados donde la coordinación al paladio se produce a través de tres átomos [C,N,S].
- Los compuestos ciclometalados poseen estructuras tetranucleares, es decir, se componen de cuatro unidades de ligando metaladas que se repiten.
- La reacción de los compuestos ciclometalados con la fosfina dppf origina compuestos ciclometalados heterotrinucleares que contienen dos unidades de ligando tiosemicarbazona metaladas separadas por la difosfina, excepto en el caso del compuesto **8c**.
- La reacción de los compuestos ciclometalados con las fosfinas de cadena corta (dppm y PPh₂py), origina a compuestos ciclometalados susceptibles de actuar a su vez como metaloligandos [P,S] y [N,S] respectivamente.
- Los metaloligandos obtenidos se enfrentaron a un complejo de coordinación bimetalico consiguiéndose aislar dos compuestos heterotrimetalicos (**1f** y **8g**) conteniendo dos fosfinas diferentes.

- Se realizaron ensayos de catálisis en la reacción de Suzuki empleando como catalizadores los compuestos ciclometalados con fosfina ferroceno **1c-24c**. Los porcentajes de conversión más altos obtenidos se producen para los casos de los compuestos **14c** y **18c**.

7.2 Bases de Schiff

- Se han sintetizado ligandos bases de Schiff bidentados con diferentes espaciadores entre los dos grupos funcionales. Se ha observado que el proceso de ciclometalación se produce en ambas posiciones.
- Los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente cristalizan como estructuras tetranucleares que contienen dos moléculas de ligando y cuatro átomos de paladio; no obstante puede existir una conformación de tipo polimérica que no se logra diferenciar mediante las técnicas empleadas.
- Los compuestos ciclometalados con ligandos halógeno puente presentan mayor solubilidad en los disolventes comúnmente empleados y se estudió su reactividad frente a diferentes ligandos.
- En los casos de las difosfinas, MeN(PPh₂)₂, dppp, y el ión acetilacetonato se obtuvieron estructuras con una unidad de ligando doblemente metalada donde las diferentes moléculas añadidas se coordinaron al centro metálico como ligandos bidentado quelato.
- En el caso de la difosfina dppm se encontró una situación en la cual inicialmente se forma una estructura con la difosfina quelatando al metal, que a lo largo del tiempo se transforma en otro compuesto que presenta una estructura de tipo *A-frame* doble.
- Se realizaron estudios computacionales acerca del equilibrio entre la estructura con la fosfina quelatada y la estructura tipo *A-frame* que corroboran los resultados observados indicando una mayor estabilidad termodinámica de esta última.
- La estructura de tipo *A-frame* doble no se produce en el caso del compuesto **28e**, el cual posee un espaciador de menor tamaño y por tanto se favorece la estructura con la fosfina como ligando bidentado quelato.

7.3 Iminofosforanos

- Se han sintetizado diferentes ligandos bisiminofosforano variando tanto la amina de partida como la fosfina. Todo ellos reaccionan frente a la sal de paladio produciendo compuestos doblemente ciclometalados.
- Los compuestos ciclometalados derivados de iminofosforanos presentan baja solubilidad en los disolventes comúnmente empleados debido a que pueden formar estructuras supramoleculas o poliméricas que lo dificultan.
- Los compuestos ciclometalados derivados de iminofosforanos cuando poseen halógenos como ligandos puente presentan cambios en su solubilidad además de un su coloración, siendo este un hecho indicativo más de que se produce dicho intercambio.
- La fortaleza del enlace cordinado entre el núcleo de paladio y el nitrógeno del grupo iminofosoforano impide las situaciones de tipo *A-frame* para este tipo de compuestos, y por tanto, todos los derivados sintetizados a partir de dichos compuestos metalados producen estructuras con una única molécula de ligando bisiminofosforano y dos ligandos adicionales que quelatan cada átomo metálico.