UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS HETEROMULTINUCLEARES DERIVADOS DE FERROCENO

Marcelo Caamaño Roa

Santiago de Compostela, Octubre de 2014

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Memoria presentada por el Graduado MARCELO CAAMAÑO ROA para optar al título de Doctor en Química por la Universidad de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, octubre 2014

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica

EDUARDO GAYOSO ANDRADE, PROFESOR TITULAR, Mª TERESA PEREIRA LORENZO Y JOSÉ MANUEL VILA ABAD, CATEDRÁTICOS, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA:

HACEN CONSTAR:

Que el trababajo que se recoge en la memoria titulada "*Compuestos Organometálicos Heteromultinucleares Derivados de Ferroceno"* fue realizado, bajo su dirección, por D. **Marcelo Caamaño Roa** en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela, y que autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Química por la parte interesada.

Y para que así conste donde sea necesario firman el presente, conjuntamente com el interesado, en Santiago de Compostela, a 27 de octubre de 2014.

Eduardo Gayoso Andrade

Mª Teresa Pereira Lorenzo

José Manuel Vila Abad

Marcelo Caamaño Roa

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Agradecimientos

Después de tanto tiempo quisiera expresar mi agradecimiento a todas esas personas que me han ayudado, apoyado o simplemente estuvieron a mi lado facilitándome el trabajo.

A José Manuel Vila, Mª Teresa Pereira y Eduardo Gayoso por haberme admitido en su grupo de investigación, por la dirección de este trabajo y su constante interés durante el desarrollo del mismo.

A Brais, Paula, Pablo, Fátima, Adolfo y Paula Munín porque además de haber compartido tantos momentos de laboratorio, tantas charlas, tantos cafés…, sois unos buenos compañeros. Gracias por vuestra ayuda, apoyo y simpatía. (Adolfo te has librado de los ferrocenos y a Paula te ha tocado el "legado")

A mis compañeros de laboratorio que han pasado durante estés años (espero no dejarme alguno por el camino): Sonia, Luis M., Jaime, Sandra, Marisa, Jorge, Jose, Rocío y Kate que hicieron el día a día más llevadero, me vienen tantos recuerdos....

A mis compañeros de departamento Cris, Anxela, Araceli, Pablo C, Luis A., Magda, Marga, Rodri, Lucía, Gustavo, Suso, Raquel, Ledicia y al resto de compañeros del departamento. Verónica y José Manuel se merecen mención aparte, son dos bellísimas personas, a las que agradezco a la vida, haberlas puesto en mi camino. Los mejores recuerdos son de ellos ☺ (sin desmerecer a todos los demás, que me llevó buenos recuerdos, de cada uno de los mencionados). No quiero olvidarme de un compañero (o 3) que tenemos infiltrado en orgánica, Rubén.

También quería agradecer la ayuda a los profesores de todo el departamento ya que sé que están a nuestra disposición para las dudas que nos puedan ir surgiendo. Y no quiero olvidarme de Juan Gil y Cristina Viñas, por todo el trabajo que les damos, y aún así, siempre nos atienden con simpatía y amabilidad.

Al personal de los servicios técnicos de la Universidad por su intento de buen hacer. En especial a Mencha y Ramón, por enseñarme a utilizar los espectrómetros.

Quiero agradecer también a toda esa gente que fuera del mundo de la química me ha dado su apoyo y cariño:

A todos mis amigos y amigas que me "obligan" a escapar de la química y me hacen disfrutar de buenos momentos fuera del laboratorio.

Por último, pero sobre todo a mi familia. A mis padres, no cabe duda de que son los grandes culpables de mis "éxitos" y que me consuelan en mis "fracasos", por ese apoyo incondicional incluso durante esos años que peor lo veía. Porque siempre están ahí, cuando los necesito.

Y a mi hermano que aunque a veces sea mi quebradero de cabeza, es sin duda un gran apoyo y la alegría de la casa. Además de ser un buen hermano, es mi mejor amigo.

A cualquier persona que piense que deba estar, seguramente tenga razón, así que si alguien me falta, lo siento.

A MIS PADRES (ROSA Y MARCELO)

Y HERMANO (ADÁN)

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1. INTRODUCCIÓN.....1

1.1. CONCEPTO DE CICLOMETALACIÓN.....3

1.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.....9

1.2.1. REACCIONES DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOPALADADOS.....9

1.2.1.1. Agentes Metalantes.....9

1.2.1.2. Presencia de Base.....14

1.2.1.3. Naturaleza del Disolvente.....16

1.2.2. REACCIONES DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PLATINO.....17

1.3. NATURALEZA DEL LIGANDO EN LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.....19

1.3.1. EL PAPEL DEL HETEROÁTOMO.....19

1.3.1.1. Naturaleza del Centro Donador.....19

i) Ligandos con átomo donador de nitrógeno.....19

ii) Ligandos con átomo donador de fósforo.....21

1.3.1.2. Otras Características del Heteroátomo.....23

1.3.2. TAMAÑO DEL METALOCICLO.....29

1.3.3. ESTADO DEL CARBONO METALADO.....32

1.3.4. Influencia de Otros Sustituyentes en el Ligando 36

1.3.5. Efectos Electrónicos 38

1.3.6. Regioselectividad 41

1.3.6.1. Regioselectividad en el Átomo Donador 41

1.3.6.2. Regioselectividad en el Anillo Metalado 42

1.4. Naturaleza del Metal 45

1.5. Ligandos Tiosemicarbazona.....48

1.5.1. Aspectos Generales 48

1.5.2. Compuestos con Tiosemicarbazonas.....49

1.5.2.1. Compuestos Ciclometalados con Ligandos Tiosemicarbazona 52

1.6. Ligandos Base de Schiff.....55

1.5.1. Aspectos Generales 55

1.7. Ligandos Difosfina.....57

1.6.1. Ligandos Difosfina Quelato 58

1.6.2. Ligandos Difosfina Puente. 58

1.6.3. Ligandos Difosfina Monodentada.....59

1.8. Ferroceno.....60

1.8.1. CICLOPALADACIÓN DE FERROCENILIMINAS ...63

1.8.1.1. Ciclopaladación de Monoferrocenilimínas 63

1.8.1.2. Doble Ciclopaladación de Bisferrocenilimínas..... 64

1.8.2. CICLOPLATINACIÓN DE FERROCENILIMINAS ..65

1.8.2.1. Cicloplatinación de Monoferrocenilimínas 65

1.8.2.2. Doble Cicloplatinación de Bisferrocenilimínas 67

1.8.3. TRANSMETALACIÓN DE FERROCENILIMINAS CICLOMETALADAS 68

1.8.4. ESTEREOQUÍMICA DE LA CICLOMETALACIÓN Y TRANSMETALACIÓN.....69

1.7.5. METALACIÓN DE AZOFERROCENOS 71

1.7.6. COMPUESTOS CICLOPLATINADOS CON ÁTOMOS DONADORES C, N, S 73

1.9. APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS 74

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.....81

2.1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS 81

3. EXPERIMENTAL.....103

3.1. CARACTERIZACIÓN.....103

3.1.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS 103

3.1.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS 103

3.1.2.1. Espectroscopia IR..... 103

3.1.2.2. Espectroscopia RMN..... 103

3.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....104

3.1.4. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.....104

3.1.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS..... 104

3.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES 105

3.2.1. REACTIVOS INORGÁNICOS 105

3.2.2. REACTIVOS ORGÁNICOS.....106

3.2.3. DISOLVENTES.....107

3.2.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $[MCl_2(PhCN)_2]$ M = Pd, Pt 107

3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA.....110

3.3.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS a-j.....111

3.3.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS a, b, e-g, i, j.....113

3.3.2.1. Síntesis de los Compuestos (1a, 1b, 1c, 1e−1g, 1i,1j) ... 113

3.3.2.2. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2a−5a, 2b−6b, 2e−4e, 2f−4f, 2g−5g) 115

3.3.2.3. Síntesis de los Compuestos No Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (6a, 7b, 8b) 116

3.3.2.4. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligandos fosfina (12a, 12b, 5e−7e, 5f-6f, 6g, 4i, 5i, 4j, 5j) 118

3.3.2.5. Síntesis de los Compuestos No Ciclometalados con Ligandos fosfina (7a−9a, 9b−11b) 120

3.3.2.6. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina monodentada (10a, 11a, 13b, 14b, 7f, 8f, 7g, 8g, 2i, 3i, 2j, 3j)..... 122

3.3.2.7. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados Trimetálicos (9f−12f)..... 124

3.3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS c, d, h.....127

3.3.3.1. Síntesis de los Compuestos (1c, 1d, 1h)..... 127

3.3.3.2. Síntesis de los Compuestos Tetrametálicos con Ligando Difosfina Puente (2c-5c, 2d-5d, 2h-5h) 129

3.3.3.3. Síntesis del Compuesto con Ligando Fosfina (6c)..... 130

3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LIGANDOS BASE DE SCHIFF 131

3.4.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS BASE DE SCHIFF133

3.4.1.1. Síntesis de los Precursores de los Ligandos k y l 133

3.4.1.2. Síntesis de los Ligandos k−t 134

3.4.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS k−l.....137

3.4.2.1. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligandos Cloro Puente (1k, 1l) 137

3.4.2.2 Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2k−5k, 2l−5l)) 138

3.4.2.3 Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Quelato (6k−9k, 6l−9l)) 139

3.4.2.4 Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando fosfina (10k−12k, 10l, 11l) 140

3.4.2.5 Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con un Grupo Formilo Libre (13k−23k, 12l, 21l) 142

3.4.2.6 Síntesis del Compuesto Ciclometalado con Ligando Difosfina Quelato (22l) 144

3.4.2.7 Síntesis del Compuesto con Doble Metalación de un Anillo Ciclopentadienilo (23l) 144

3.4.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS m−t.....146

3.4.3.1. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligandos Acetato Puente (1m−1o) 146

3.4.3.2. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligandos Cloro Puente (2m−2t) 147

3.4.3.3. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados (1q−1r).... 150

3.4.3.4. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (3m−6m, 3n−8n, 4q, 4r, 3s) 150

3.4.3.5. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Monodentada (7m−10m, 6o, 7o, 3q, 3r, 3t) 153

3.4.3.6. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Quelato (9n−14n, 4t) 155

3.4.3.7. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligando Trifenilfosfina (11m, 5o, 2p, 2q, 2r, 2s, 5t, 6t, 7t) 157

3.4.3.8. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados Ligandos Bpy y Phen (12m, 13m, 15n, 16n) 160

3.4.3.9. Síntesis de los Compuestos No Ciclometalado con Ligando Difosfina Puente (3o) 162

3.4.3.1. Síntesis de los Compuestos No Ciclometalado con Ligando Trifenilfosfina (4o) 162

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....165

4.1. ESTUDIO IR..... 167

4.1.1. ESTUDIO DE LA BANDA νC=N 162

4.1.2. ESTUDIO DE LA BANDA νC=S (LIGANDOS a-h)172

4.1.3. ESTUDIO DE LA BANDA νN-H (LIGANDOS a-h)173

4.1.4. ESTUDIO DE LA BANDA νPd-Cl.....175

4.1.5. ESTUDIO DE LAS BANDAS νCOO DEL LIGANDO ACETATO.....178

4.1.6. ESTUDIO DE LAS BANDAS νC=O.....180

4.2. ESTUDIO RMN 183

4.2.1. ESTUDIO DE RMN DE ^{1}H Y DE ^{31}P-{^{1}H}.....183

4.3. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS a, b.....189

4.3.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO188

4.3.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2a-5a, 2b-6b) 193

4.3.1.2. Compuestos No Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (6a, 7b, 8b) 196

4.3.1.3. Compuestos No Ciclometalados con con Ligando Fosfina (7a-9a, 9b-11b)..... 201

4.3.1.4. Compuestos Ciclometalados con Ligando Fosfina (12a, 12b)..... 203

4.3.1.5. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Monodentada (10a−11a, 13b−14b)..... 204

4.3.1.6. Compuesto No Ciclometalado con Ligando Difosfina Quelato (15b) 206

4.4. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS e, f, g.....208

4.4.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO210

4.4.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2e-4e, 2f-4f, 2g-5g)....212

4.4.1.2. Compuestos Ciclometalados con Ligando Fosfina (5e-7e, 5f, 6f)....213

4.4.1.3. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Monodentada (7f−8f, 7g 8g))....218

4.4.1.4. Compuestos Ciclometalados Trinucleares (9f−12f)....219

4.5. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS c, d, h 222

4.5.1. COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS DE PALADIO....224

4.5.1.1. Compuestos No Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2c-5c, 2d-5d, 2h-5h)....228

4.5.1.2. Compuesto No Ciclometalado con Ligando Fosfina (6c) y Compuesto Ciclometalado con Ligando Fosfina (7c)....230

4.6. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS i, j....232

4.6.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO234

4.6.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2i,3i y 2j,3j))....235

4.6.1.2. Compuestos Ciclometalados con Ligando fosfina (4i,5i,4j,5j)....237

4.7. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS k,l 239

4.7.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1k, 1l).....241

4.7.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (2k−5k, 13k−16k, 2l−5l, 12l−15l)..... 241

4.7.1.2. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Quelato (6k−9k, 17k−20k, 6l−9l, 16l−19l)..... 245

4.7.1.3. Compuestos Ciclometalados con Ligando Fosfina (10k−12k, 21k−23k, 10l−11l, 20l−21l)..... 247

4.7.1.4. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Quelato (22l))..... 252

4.7.1.5. Doble Metalación de un Anillo Ciclopentadienilo (23l) 253

4.8. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO m.....255

4.8.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO258

4.7.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (3m-6m)..... 260

4.8.1.2. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Monodentado (7m-10m)..... 262

4.8.1.3. Compuesto Ciclometalado con Ligando Trifenilfosfina 11m..... 263

4.8.1.4. Compuestos Ciclometalados de Paladio con Ligandos Nitrogenados Bpy y Phen (12m,13m)..... 267

4.9. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO n 269

4.9.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1n, 2n) 270

4.9.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (3n-8n) 272

4.9.1.2. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Quelato (9n-14n) 274

4.9.1.3. Compuestos Ciclometalados de Paladio con Ligandos Nitrogenados Bpy y Phen (15n,16n)..... 281

4.10. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO o.....282

4.10.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1o, 2o).....283

4.10.1.1. Compuesto No Ciclometalado con Ligando Difosfina Puente (3o) 285

4.10.1.2. Compuesto No Ciclometalado con Ligando Trifenilfosfina (4o)..... 286

4.10.1.3. Compuesto Ciclometalado con Ligando Trifenilfosfina (5o) 287

4.10.1.4. Compuestos Ciclometalados de Paladio con Difosfina Monodentada (6o,7o) 288

4.11. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO p 290

4.11.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1p) 291

4.11.1.1. Compuesto Ciclometalado con Ligando Trifenilfosfina (2p) 292

4.12. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS q,r 294

4.12.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1q, 1r) 295

4.12.1.1. Compuestos Ciclometalados con Ligando Trifenilfosfina (2q y 2r) 297

4.12.1.2. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Monodentada (3q,3r) 298

4.12.1.3. Compuestos Ciclometalados con Ligando Difosfina Puente (4q,4r)) 300

4.13. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO s 301

4.13.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1s).....302

4.13.1.1. Compuesto Ciclometalado con Ligando Trifenilfosfina (2s) *303*

4.13.1.2. Compuesto Ciclometalado con Ligando Difosfina Puente (3s) *305*

4.14. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO t 307

4.14.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1t, 2t) 308

4.14.1.1. Compuesto Ciclometalado con Ligando Difosfina Monodentada (3t)) *310*

4.14.1.2. Compuesto Ciclometalado con Ligando Difosfina Quelato (4t) *311*

4.14.1.3. Compuestos Ciclometalados con Ligando Trifenilfosfina (5t−7t)) *313*

5. CONCLUSIONES 315

5.1. CONCLUSIONES 317

APÉNDICE 1: (CD) Tablas: Color, rendimiento y fórmula 1

APÉNDICE 2: (CD) Tablas: Análisis elemental 16

APÉNDICE 3: (CD) Tablas: Datos de IR 30

APÉNDICE 4: (CD) Tablas: Datos de RMN de ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} 47

APÉNDICE 5: (CD)Datos cristalográficos 80

APÉNDICE 6: (CD) Espectros de RMN de ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} 129

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

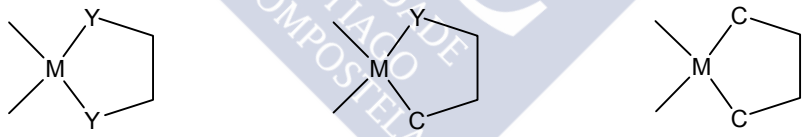
1 INTRODUCCIÓN

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1.1. CONCEPTO DE CICLOMETALACIÓN

El término ciclometalación fue introducido por Trofimenko[1] para describir aquellas reacciones de los complejos de los metales de transición en las que un ligando orgánico sufre una metalación intramolecular con formación de un anillo quelato, conteniendo un enlace σ metal−carbono y un enlace covalente coordinado entre el elemento metálico y un átomo donador del ligando. Los compuestos así obtenidos se denominan compuestos ciclometalados.

Hay que diferenciar este tipo de compuestos de los quelatos inorgánicos. Los compuestos ciclometalados destacan por la presencia de un enlace σ metal−carbono, mientras que en los quelatos inorgánicos el ligando se une al metal a través de dos o más enlaces coordinados. Por otra parte, la existencia del enlace covalente coordinado los diferencia de los compuestos metalacíclicos del tipo C−M−C, en los que la unión de la parte orgánica al metal se realiza a través de dos enlaces σ metal−carbono.



Quelatos Inorgánicos ***Compuestos ciclometalados*** ***Metalaciclos***

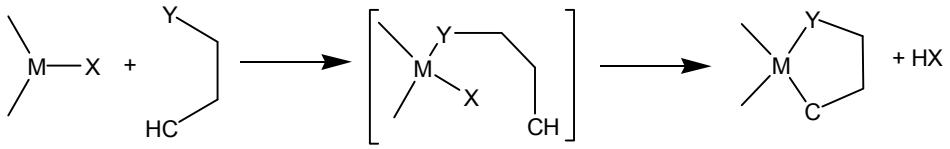
M= Metal de Transición; Y= Átomo dador

El mecanismo que se ha propuesto para las reacciones de ciclometalación[2] transcurre a través de la formación de un compuesto de coordinación (que puede ser aislable o no) por interacción entre el átomo dador del ligando orgánico y el metal. El enlace σ metal−carbono se

[1] S. Trofimenko, *Inorg. Chem*, **1973**, *12*, 1215.

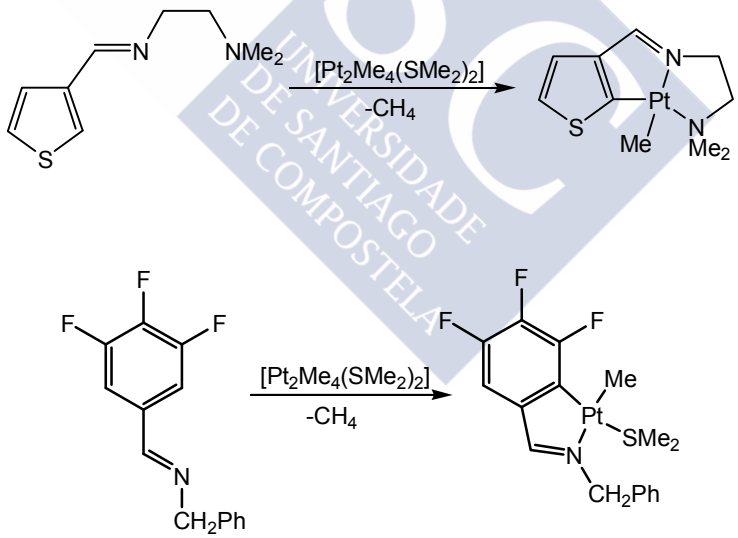
[2] J. Dehand, M. Pfeffer*, Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 327.

produce tras la eliminación del átomo de hidrógeno por combinación con un buen grupo saliente, tal y como se indica a continuación:



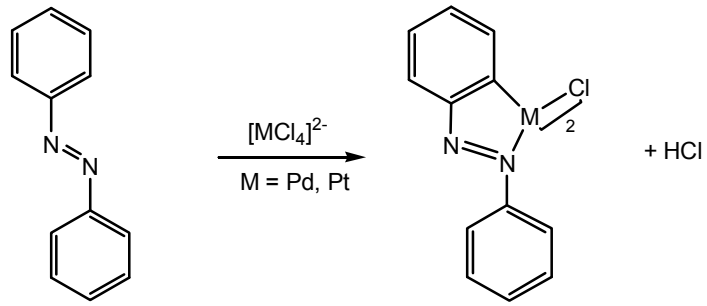
M = Metal de transición **; X =** Grupo saliente **; Y =** Átomo dador

La elección del grupo saliente es importante, se tiene que combinar con el átomo de hidrogeno liberado en la formación del enlace σ metal−carbono, ya que eso facilita la formación del compuesto ciclometalado. Como ejemplo tenemos las reacciones en las que interviene un compuesto de platino conteniendo un grupo alquilo liberándose un alcano:[3,4]

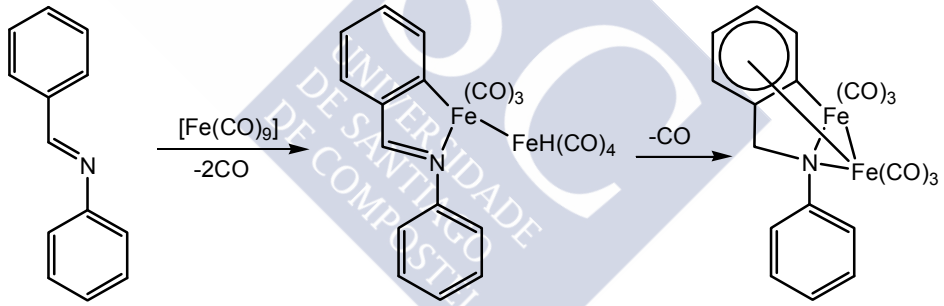


[3] C. Anderson, M. Crespo, M. Font-Bardía, A. Klein, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *601*, 22.
[4] M. Crespo, X. Solans, M. Font-bardía, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 105.

Otro ejemplo es la siguiente reacción en la que se libera un haluro de hidrógeno:[5,6]



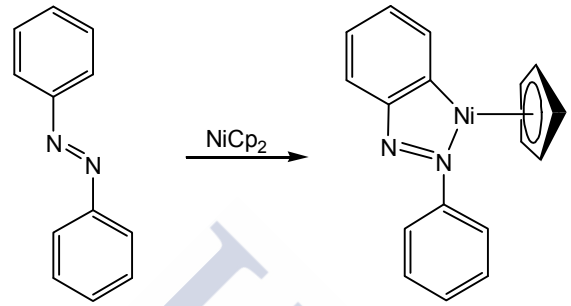
La ciclometalación se puede producir por transferencia de hidrógeno. Esto es lo que sucede en las reacciones de compuestos carbonilatos de hierro o rutenio donde se obtienen complejos ciclometalados en los cuales el ligando metalado se une en una etapa posterior a un segundo átomo metálico:[7]



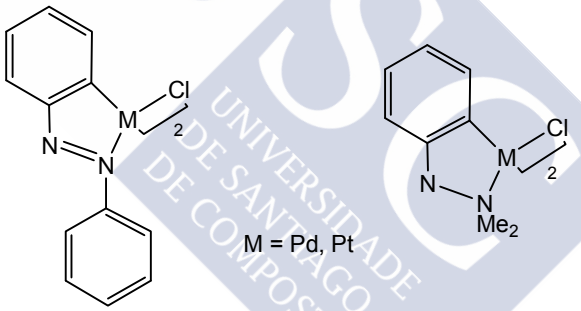
Las reacciones de ciclometalación más estudiadas son las que Parshall[8] denominó reacciones de *orto*−metalación, en las cuales se produce la sustitución intramolecular de un átomo de hidrógeno perteneciente a un anillo fenílico (sustituido o no) que se encuentra en

[5] A.C. Cope y R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3272.
[6] B. Galli, F. Gasparini, L. Maresca, G. Natile y G. Palmieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1983**, 1483.
[7] M.M. Bagga, W.T. Flannigan, G.R. Knox, P.L.Pauson, F.J. Preston y R.I. Reed; *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 36.
[8] G.W. Parshall; *Acc. Chem. Res.*, **1970**, *3*, 139.

posición *orto* con respecto al sustituyente que contiene el átomo donador. Como ejemplo de este tipo de reacción destaca el primer compuesto ciclometalado conocido, sintetizado en 1963 por Kleinman y Dubeck[9] a partir de azobenceno y niqueloceno:

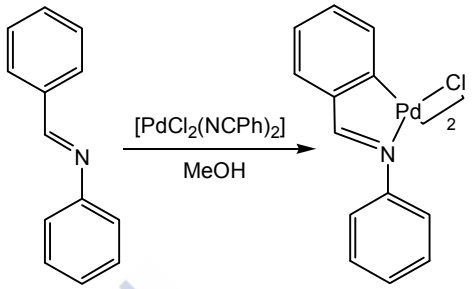


Cope *et al.* sintetizaron compuestos ciclometalados díméros derivados de azobenceno y de *N,N*−dimetilbencilamina:[10]

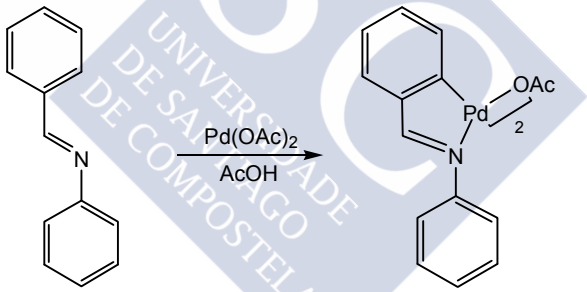


[9] J.P. Kleinman y M. Dubeck; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1544.
[10] A.C. Cope y E.C. Friedrich; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 909.

Molnar y Orchin[11] en 1969 describieron la reacción de síntesis de compuestos ciclometalados de paladio con bencilidenanilinas por reacción entre éstas y bis(benzonitrilo)dicloropaladio en metanol.



Onoue y Moritani[12] realizaron la síntesis de compuestos ciclometalados por reacción de bencilidenanilinas con acetato de paladio en ácido acético glacial, obteniendo compuestos dímeros con puentes acetato, que a su vez, son productos de partida para toda una serie de compuestos ciclometalados.



Posteriormente se obtuvieron una larga serie de compuestos ciclometalados, siendo los más característicos los que poseen ligandos con anillos fenílicos y como átomo donador nitrógeno.

No obstante, también se ha obtenido un número considerable de complejos, en los que la metalación se produce sobre un átomo de carbono no fenílico, con átomo dador de nitrógeno u otro diferente.

[11] S.P. Molnar y M. Orchin; *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *16* ,196.
[12] H. Onoue e I. Moritani; *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *43*, 431.

Además, se pueden obtener compuestos ciclometalados por otras vías que no coinciden estrictamente con la definición de ciclometalación dada anteriormente; entre estas cabe señalar:

- Reacciones de compuestos organomercúricos [13]
- Reacciones de compuestos ciclometalados de Hg con sales de Pd(II) [14]
- Reacciones de compuestos organolíticos con compuestos ciclometalados de Pd(II)[15]
- Reacciones de inserción de enlaces múltiples [16]
- Reacciones de intercambio de ligandos que poseen átomo donador de N o de P [17]
- Reacciones de adición oxidante [18]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[13] J. Vicente, M.T. Chicote, M-Del C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones, *J. Organomet. Chem*, **1990**, *394*, 77.

[14] E.C. Constable; A.M.W. Cargill Thompson, T.A. Leese, D.G.F. Reese y D.A. Tocher; *Inorg. Chim. Acta.*, **1991,** *182*, 93.

[15] J. Dehand, A. Mauro, H. Ossor, M. Pfeffer, R. H. de A. Santos y J. R : Lechat; *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250,* 537.

[16] C. Moberg, L. Sutin y A. Heumann; *Acta Chem. Scand.*, **1991** *45,* 77.

[17] G.M. Kazankov, V.A. Polyakov, A.D. Ryabov y A.K. Yatsimirski; *Organomet. Chem. USSR.,* **1990,** *3,* 328.

[18] G.B. Deacon and S.J. Faulks; *J. Organomet. Chem.*, **1992** *437*, 239.

1.2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS

1.2.1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOPALADADOS

El éxito de las reacciones de ciclometalación depende, además de los factores estructurales que influyen en la regioselectividad y en la facilidad con que transcurren las mismas, de las condiciones de síntesis,[19] tales como son la naturaleza del agente metalante, la presencia de una base en el seno de la disolución, la naturaleza del disolvente,[20] la temperatura y el tiempo de reacción.

1.2.1.1. AGENTES METALANTES

Se ha utilizado una gran variedad de metales que forman compuestos ciclometalados, principalmente de los grupos de transición. Siendo los metales que originan un mayor número de complejos ciclometalados, los que presentan configuraciones d^6 y d^8.

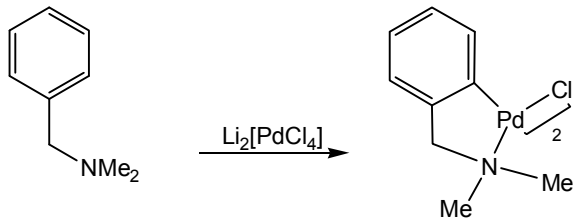
De todos ellos, el metal que da lugar a un mayor número de reacciones de ciclometalación es el Pd(II); de hecho los compuestos ciclometalados de este metal reciben el nombre particular de compuestos *ciclopaladados*, y en ellos está centrado este trabajo.

Se ha utilizado una gran variedad de compuestos de paladio como agentes metalantes, algunos de los más habituales son: $PdCl_2$, $Pd(AcO)_2$, $M_2[PdCl_4]$ (M = Li, Na, K), $[PdCl_2(NCR)_2]$ (R = Ph, Me), $[Pd(acac)_2]$ o $[Pd_2(dba)_3]$ (dba = dibencilidenacetona). El tetracloropaladato de litio es el

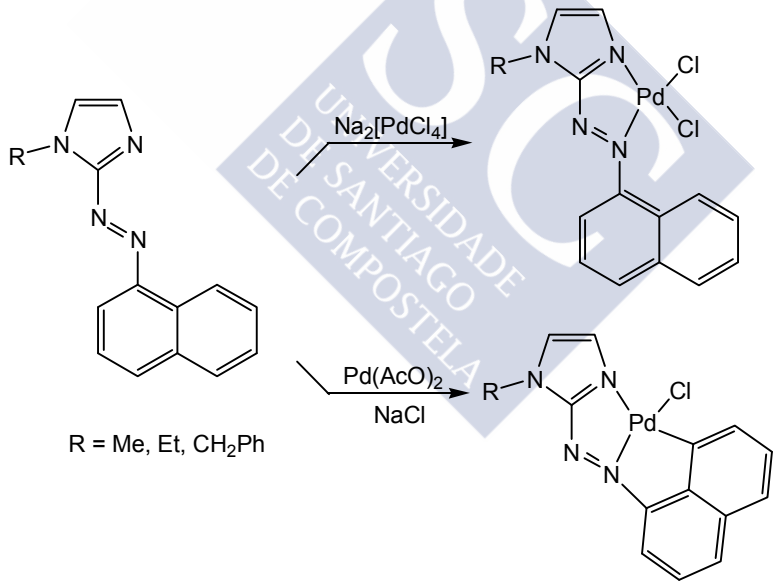
[19] G. Minghetti, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, B. Soro, A. Zuca, *Organometallics,* **2003**, *22*, 4770.

[20] J. Vicente, M.C. Laguna, E. Bleul, M.C. Ramírez de Arellano, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *648*, 62.

agente paladante[21] más usado, y ha sido el empleado en la primera síntesis de compuestos ciclometalados de paladio.



Es de gran importancia la elección de un agente paladante adecuado, pues no todos son igualmente efectivos a la hora de llevar a cabo estas reacciones. Uno de los más eficaces es el acetato de paladio, y existen numerosos ejemplos de reacciones de síntesis en los que el único agente paladante que conduce al compuesto ciclometalado esperado es el $Pd(AcO)_2$.[22,23]

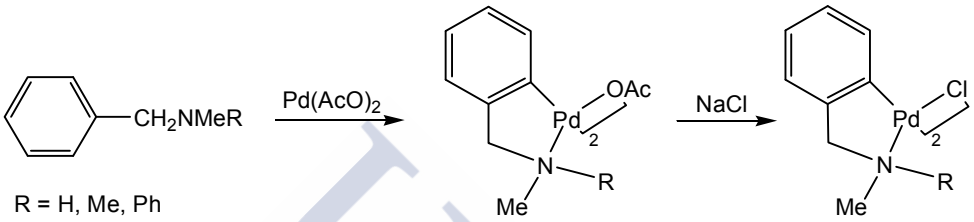


[21] A.C. Cope y E.C. Friedrich; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 909.

[22] J. Dinda, D. Das, P. Kumar Santra, C. Sinha, L.R. Falvello, *J. Organomet. Chem.*,**2001**, *629*, 28.

[23] A. Gómez Quiroga, C. Navarro Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*,**2004**, *248*, 119.

La gran efectividad del $Pd(AcO)_2$ como agente paladante se pone de manifiesto, especialmente, si el ligando orgánico es sensible a la hidrólisis, como es el caso de los ligandos base de Schiff. En el caso de bencilaminas primarias[24] y secundarias[25] el método tradicional con tetracloropaladato(II) no funciona y es necesario usar acetato de paladio(II) como agente paladante.



R = H, Me, Ph

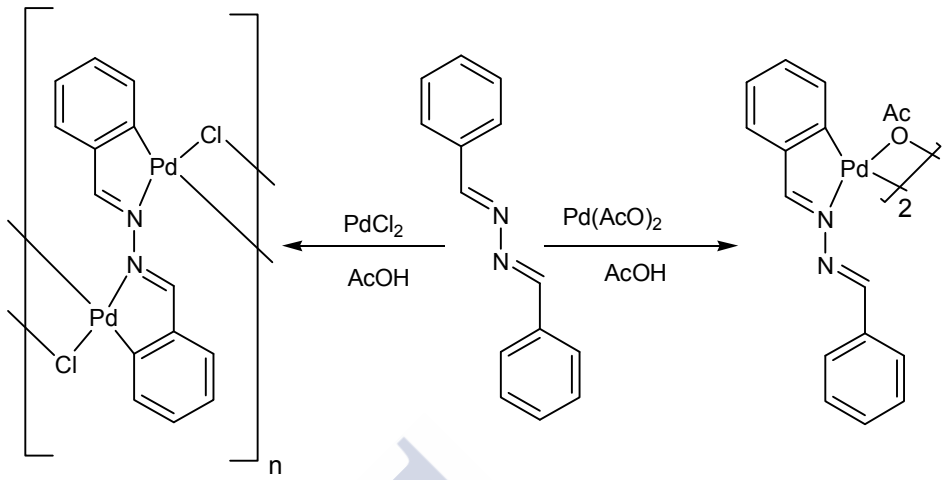
En función del agente paladante usado es posible obtener diferentes grados de metalación de un ligando. Así, en la reacción de bencilidenazinas con $Pd(AcO)_2$ se obtienen compuestos mono o dipaladados, mientras que si se usa $PdCl_2$ sólo se produce el compuesto diciclometalado:[26,27]

[24] J. Albert, J. Granell, R. Tavera, *Polyhedron*, **2003**, *248*, 119

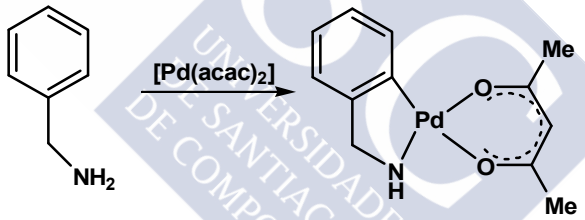
[25] J. Vicente, I. Saura-Llamas, M.G. Palin y P.J. Jones; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2535.

[26] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres y C. Rodríguez; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *3*, 71.

[27] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, J.J. Fernández, A. Fernández, y J.M.Ortigueira; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 844.



Otro agente paladante destacado es el $[Pd(acac)_2]$, que permite obtener compuestos ciclometalados difíciles de sintetizar por otras vías[28] como es el caso de reacciones con ligandos del tipo de las bencilaminas primarias.

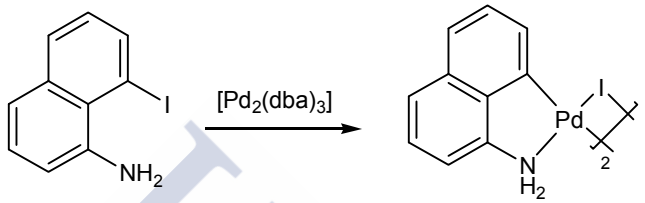


Han adquirido gran importancia las reacciones de adición oxidante de haluros de arilo y en menor medida de alquil haluros como método de síntesis de compuestos ciclometalados. Estas reacciones se producen mediante la activación de un enlace carbono−halógeno. En la síntesis de compuestos ciclopaladados por este método los agentes metalantes más utilizados son $[Pd(dba)_2]$, $[Pd_2(acac)_3]$ y $[Pd(PPh_3)_4]$, con los que se generan paladaciclos dímeros con puentes halógeno, paladaciclos tipo

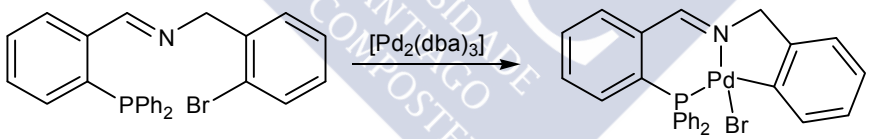
[28] S. Baba, S. Kawaguchi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.,* **1975**, *11*, 415.

pinza neutros, o monómeros enlazados a la especie PPh_3, dependiendo del agente paladante y los ligandos utilizados.

En la reacción de $[Pd_2(acac)_3]$ con sustratos orgánicos halogenados, se obtienen compuestos ciclometalados dinucleares con puentes halógeno si el ligando posee solamente un átomo donador que se pueda unr al átomo de paladio:[29,30]



Si, por el contrario, el sustrato orgánico posee al menos dos átomos donadores que se puedan unir al metal simultáneamente, se obtienen compuestos ciclometalados mononucleares;[31,32] mientras que si la reacción se lleva a cabo con acetato de paladio se obtiene un compuesto de coordinación:[33],[34]



[29] M.T. Alonso, O. Juanes, J. de Mendoza, J.C. Rodríguez-Ubis, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *430*, 335.

[30] M. Pfeffer, N.Sutter-Beydoun, A. De Cian, J. Ficher, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *453*, 139.

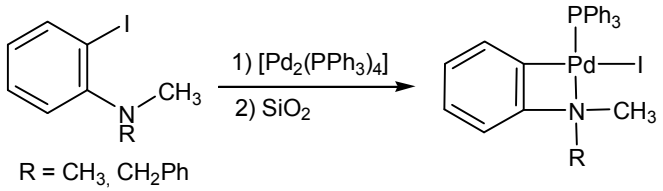
[31] A. D. Getty, K.I. G oldberg, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5140.

[32] M. Crespo, J. Granell, X. Solans, M. Font-Bardía, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5140.

[33] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, J.J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *532*, 171.

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

Las reacciones de adición oxidante en las que se emplea $[Pd(PPh_3)_4]$ como agente metalante conducen a compuestos ciclometalados mononucleares en los cuales hay una molécula de trifenilfosfina coordinada al átomo de paladio.[35]



R = CH_3, CH_2Ph

Una de las grandes ventajas de este tipo de reacciones es que al activar selectivamente los enlaces carbono−halógeno se pueden obtener compuestos ciclometalados que son difíciles de sintetizar por otras vías.[36,37] El mayor incoveniente de este método es la disponibilidad de los haluros de partida, que en muchos casos han de ser obtenidos por métodos que implican múltiples etapas de síntesis.

1.2.1.2. PRESENCIA DE BASE

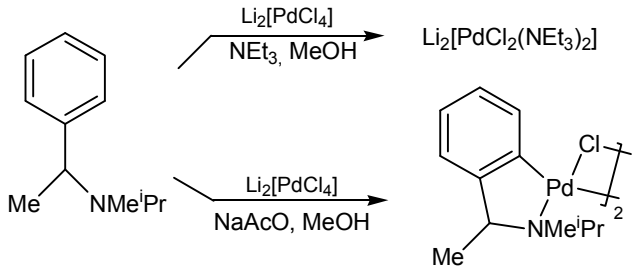
Cuando el átomo de hidrógeno liberado en la metalación se combina bajo la forma de un ácido fuerte en el medio de reacción, por ejemplo ácido clorhídrico, el problema de la neutralización de éste último puede ser importante. Se han utilizado como aceptores NaAcO, K_2CO_3 o aminas alifáticas terciarias (NEt_3, N^nBu_3). La base utilizada más frecuentemente es el NaAcO, ya que las aminas terciarias presentan el inconveniente de

[35] D. Solé, L. Varllverdú, X. Solans, Craig, M.Font-Bardía, J.Bonjoch, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1438.

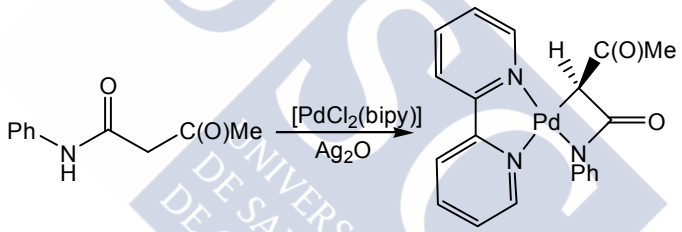
[36] M. Nonoyama, K. Nakajima, M. Kita, *Polyhedron*, **1995**,*14*,1035

[37] D. Solé, L. Varllverdú, X. Solans, M. Font-Bardía, J.Bonjoch, *J.Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1587.

que compiten con el átomo donador del sustrato orgánico para acceder a la esfera de coordinación del metal.[38]



A partir del complejo $[PdCl_2(bipy)]$ en presencia de Ag_2O se pueden conseguir, en condiciones de reacción suaves, compuestos ciclopaladados con anillos de cuatro miembros; la función del Ag_2O es atrapar el halógeno y actuar como base fuerte:[39]



En algunos casos, en ausencia de base no se obtiene el compuesto ciclometalado, sino el compuesto de coordinación.[4042]

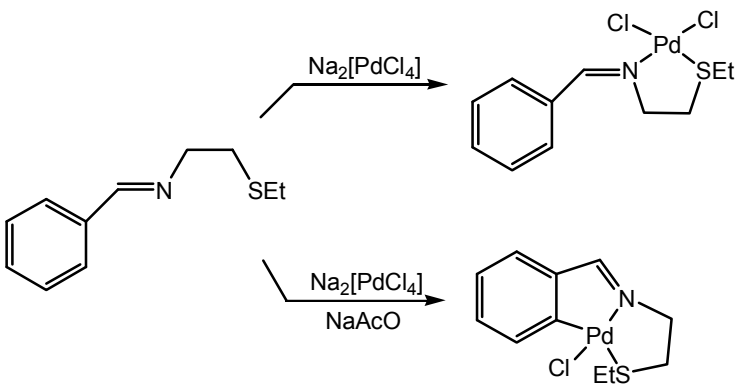
[38] V.V. Dunina, O.A. Zalevskaya y V.M. Potapov; *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, *57*, 250.

[39] W. Henderson, J. Fawcett, R.D.W. Kemmitt, C. Proctor y D.R. Russell; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 3085.

[40] M. Crespo, M. Font-Bardía, J. Granell, M. Martínez, X. Solans, *Dalton Trans.,* **2003**, 3763.

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

[42] C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.,* **2002**, *650*, 258.



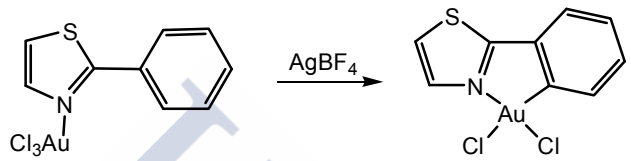
Por lo tanto, la función de la base no es solamente la de neutralizar el ácido liberado, sino que también participa en alguna de las etapas iniciales de la reacción y su presencia es necesaria en alguno de los estados de transición que preceden al compuesto ciclometalado.

1.2.1.3. NATURALEZA DEL DISOLVENTE

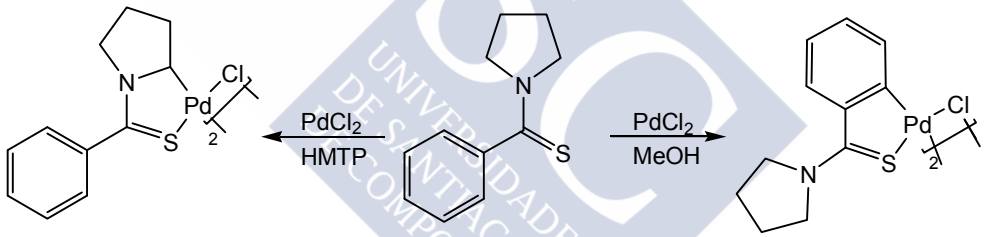
El disolvente más usado en reacciones de ciclopaladación es el metanol, ya que presenta ventajas que no parecen limitarse al incremento de la solubilidad de los reactivos (en particular $Li_2[PdCl_4]$ y $[PdCl_2(NCPh)_2]$), sino que probablemente promueve la creación de posiciones de coordinación vacantes en la esfera de coordinación del Pd(II) como resultado de la solvatación, al igual que sucede con otros disolventes polares. Un ejemplo de la importancia del disolvente lo constituye la reacción de ciclometalación de azobenceno. En disolventes apolares solamente es posible aislar el compuesto de coordinación; pero se produce la metalación del ligando al añadir un disolvente polar como alcohol o dioxano acuoso.[43]

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

El acceso de moléculas de disolvente a la esfera de coordinación del metal favorece el ataque de éste sobre el enlace C−H, produciéndose la metalación. Así, añadiendo al medio algún reactivo capaz de arrancar un ligando del metal, como por ejemplo sales de plata,[44] que reaccionan fácilmente con los átomos de halógeno coordinados al paladio, se favorece la coordinación de moléculas de disolvente al metal y el ataque de éste al ligando orgánico.



También se ha observado que se pueden obtener compuestos ciclometalados diferentes a partir del mismo ligando, mediante el simple cambio del disolvente.[45]



1.2.2. Reacciones de Síntesis de Compuestos Ciclometalados de Platino

Los reactivos más habituales en la síntesis de complejos cicloplatinados son: $PtCl_2$, $K_2[PtCl_4]$, $[Pt(\mu\text{-}Cl)(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$, $[Pt(\mu\text{-}Cl)Cl(PR_3)]_2$ (R = Ph, Et, *p*−tol), $[PtMe_2(SMe_2)]_2$.

[44] H. Ieda, H. Fujiwara, Y. Fuchita, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *319*, 203.
[45] Y. Tamaru, M. Kagotani, Z. Yoshida, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 980.

A diferencia de las reacciones de ciclopaladación, las de cicloplatinación[46] requieren tiempos de reacción más largos, y los rendimientos son, en general, más pequeños.[47] Algunas de estas reacciones necesitan hasta dos semanas para conseguir rendimientos aceptables, o requieren condiciones de reacción más enérgicas como, por ejemplo, reflujo en disolventes de punto de ebullición elevado como DMF (dimetilformamida).[48] Por ello, la elección de los reactivos adecuados es, si cabe, más importante en este caso que en el de las reacciones de ciclopaladación, con el fin de conseguir aumentar los rendimientos y reducir los tiempos de reacción. En general, podemos afirmar que lo dicho en el caso de las reacciones de síntesis de compuestos ciclometalados de paladio es aplicable a los compuestos de platino.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[46] A. Rodríguez ,M.J. Romero, A. Fernández, M. López-Torres , D. Vázquez-García , L. Naya, J.M. Vila, J.J. Fernández, *Polyhedron*, **2014**, *67*, 160.

[47] R.M. Ceder y J. Sales; *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *294*, 389.

[48] D. Heddon, D.M. Roundhill, W.C. Fultz y A.L. Rheingold; *Organometallics*, **1986**, *5*, 336.

1.3. NATURALEZA DEL LIGANDO EN LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

1.3.1. EL PAPEL DEL HETEROÁTOMO

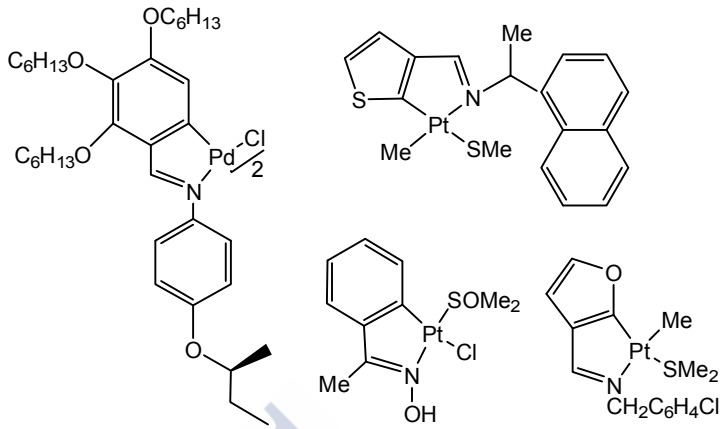
1.3.1.1. NATURALEZA DEL CENTRO DONADOR

La mayoría de los compuestos ciclometalados tienen como átomo donador nitrógeno o fósforo, aunque también existe un gran número cuyo átomo donador es arsénico, oxígeno o azufre; incluso se conocen compuestos en los cuales la función dadora es ejercida por un sistema π, una olefina o un grupo ciclopentadienilo.

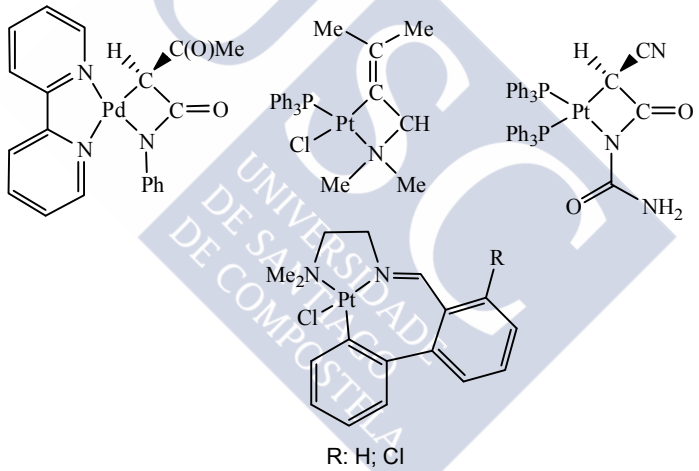
i) Ligandos con átomo donador de nitrógeno

Son los ligandos que se encuentran formando parte de un mayor número de compuestos ciclometalados y los que experimentan las reacciones de ciclometalación con mayor facilidad y con mejores rendimientos. En general, este tipo de ligandos suele formar compuestos con anillo metalado de cinco miembros, siguiendo la tendencia general encontrada en la síntesis de los compuestos ciclometalados. Algunos ejemplos son:[49−56]

[49] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, J:J. Fernández, G. Alonso, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *445*, 287.
[50] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, J:J. Fernández A. Fernández, J.M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *506*, 165.
[51] J.M. Vila, M.T. Pereira, J:J. Fernández, J.M. Ortigueira, A. Fernández, M. López-Torres, *J.Organomet. Chem.*, **1999**, *2*, 45.
[52] J.V. Vila, E. Gayoso, T. Pereira, M. Mariño, J. Martínez, J.J. Fernández, A. Fernández, M. López Torres, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637-639*, 577.
[53] J.M. Vila, G. Alberdi, M.T. Pereira, M. Mariño, M. López Torres, R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 241.
[54] A.D. Ryabov, S. Otto, P.V. Samuleev, V.A. Polyakov, L. Alexandrova, G.M. Kazankov, S. Soba, M. Revenco, J. Lipkowski, M.H. Johansson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4286.
[55] B.B. Eran, D. Singer, K. Praefcke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 111.
[56] C. Anderson, M. Crespo, *J. Organomet. Chem.,* **2004**, *689*, 1496.



A pesar de dicha tendencia se conocen complejos con anillos metalados de cuatro miembros[57–59] y con más de cinco miembros,[60–64]



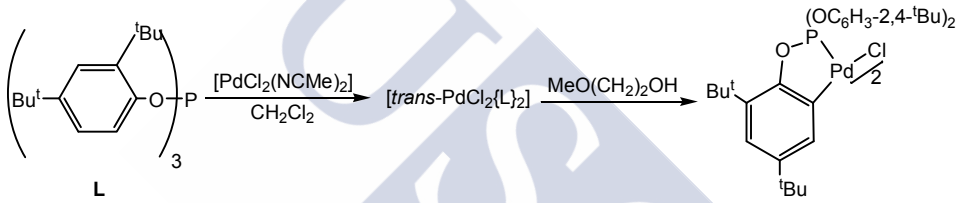
R: H; Cl

[57] B.S. Jolly, M.F. Lappert, L.M. Enhelhardt, A. H. White, C.L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2653
[58] W. Henderson, A.G. Oliver, C.E.F. Rickard, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *310*, 242.
[59] H.K. Lee, B. Luo, T.C.W. Maky, W. Leung, *J.Organomet.Chem.*, **1995**, *C71*, 489.
[60] R. Annunziata, S. Cenini, F. Demartin, G. Palmesano, S. Tollari, *J.Organomet.Chem.*, **1995**, *C1*, 496.
[61] C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Silver, G. Fern, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1839.
[62] J. Vicente, I. Saura-Llamas, M.C. Ramírez de Arellano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2529.
[63] M. Crespo, M. Font-Bardía, X. Solans, *Organometallics,* **2004**, *23*, 1708.
[64] A. Zucca, M.A. Cinellu, M.V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4295.

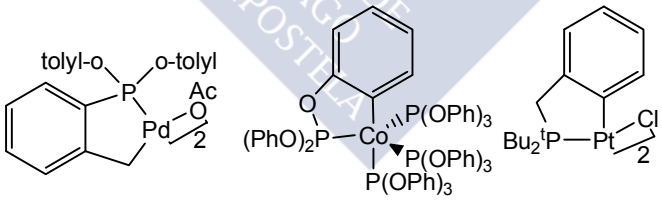
ii) Ligandos con átomo donador de fósforo

Después de los ligandos con átomo donador de nitrógeno, los compuestos ciclometalados más abundantes son aquéllos que tienen como átomo donador fósforo.

Las reacciones de *orto*−metalación de fosfinas son más difíciles de realizar que las de las aminas análogas. Se admite, generalmente, que la reacción de ciclometalación transcurre, en primer lugar, con la coordinación del átomo de fósforo al átomo metálico. Este tipo de intermediarios son mucho más estables que los análogos de nitrógeno, y con frecuencia son aislables:[65]

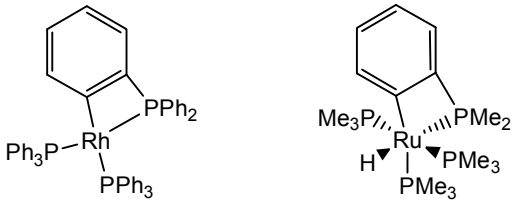


Al igual que en los casos anteriores forman con preferencia compuestos con anillo metalado de cinco miembros,[66−69]

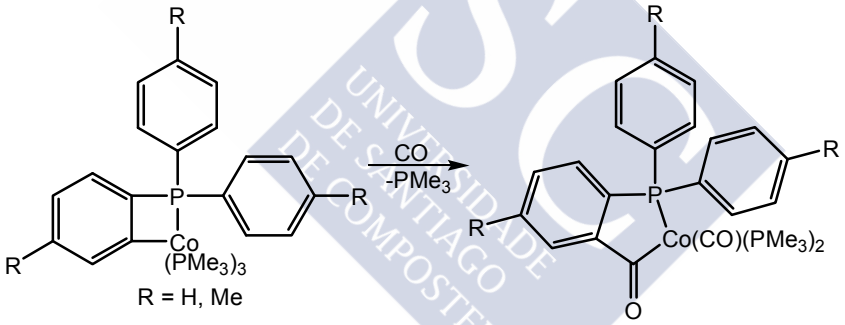


[65] R.B. Bedford, S.L. Hazelwood, M.E. Limmert, D.A. Albisson, S.M. Draper, P. Noelle Scully, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3216.
[66] S.D. Perera, B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *479*, 117.
[67] M.E. van der Boom, S.Y. Liou, Y. Ben-David, A. Vigalok, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 625.
[68] E. Peris, J.A. Loch, J. Mata, R.H. Crabtree, *Chem. Commun.*, **2001**, 201.
[69] K. Hans-Friedrich, S. Schneider, M. He, U. Floerke, H. Hans-Juergen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2295.

A diferencia de lo que sucede en los compuestos ciclometalados con ligandos con átomo donador de nitrógeno, los ligandos con átomo donador de fósforo originan más frecuentemente complejos con anillo metalado de cuatro miembros:[68–71]



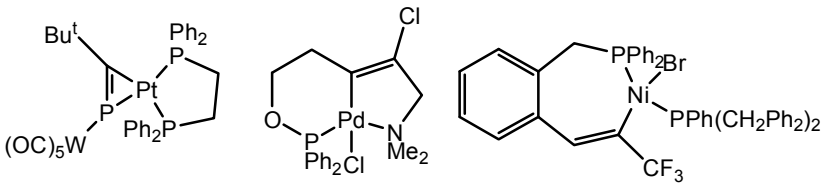
Sin embargo, la estabilidad de los compuestos con anillo metalado de cuatro miembros es menor que la de los de cinco, lo cual se pone de manifiesto en la facilidad con que los anillos de cuatro miembros insertan moléculas de CO o alquinos para dar anillos de cinco o de seis miembros:[68]



También existen complejos ciclometalados con anillos de seis o más miembros,[72,73] pero su estabilidad es todavía menor que la de los compuestos con anillo metalado de cuatro miembros. Asimismo, se

[70] V. Adovasio, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, M. Nardelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3385.
[71] M. Font-Bardía, J. González-Platas, G. Muller, D. Panyella, M. Rocamora, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3075.
[72] A.J. Edwards, E. Wenger, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *C58*, 230.
[73] A.H. Cowley, C.S. King, A. Decken, *Organometallics*, **1995**, *14*, 20.

conocen muy pocos compuestos con anillo metalado de tres miembros:[74,75]



1.3.1.2. OTRAS CARACTERÍSTICAS DEL HETEROÁTOMO

i) La coordinación del heteroátomo al átomo metálico en los compuestos ciclometalados estabiliza en gran medida el enlace σ metal− carbono. Esto se pone de manifiesto en la reacción de ciclometalación intermolecular del azobenceno, que es del orden de $4x10^4$ veces más rápida que la metalación intermolecular del benceno con $PdCl_2$. En el caso del azobenceno la reacción supone una quelatación intramolecular, mucho más favorable desde el punto de vista entrópico.[76]

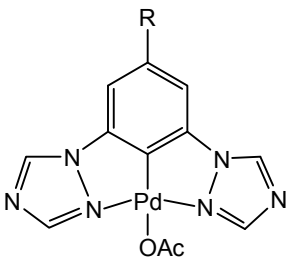
ii) El cambio del átomo donador, en una serie de compuestos estructuralmente análogos, pone de manifiesto la gran influencia que éste ejerce en el proceso de ciclometalación. Así, por ejemplo, en las reacciones de ciclometalación de $PhCH_2EMe_n$ y $C_{10}H_7EMe_n$ (E = N, P, As) con compuestos de manganeso y de paladio, la facilidad con que transcurre la reacción depende del heteroátomo y sigue la secuencia N > P > As. De hecho en la reacción de los ligandos $PhCH_2EMe_n$ con $PdCl_2$ solamente en el caso de que el heteroátomo sea nitrógeno se produce la ciclometalación, en los otros dos casos se obtienen

[74] J.F. Hartwig, R.A. Andersen, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6492.
[75] D. Carmichael, S.L. Al-Resayes, J.F. Nixon, *J. Organomet .Chem*, **1993**, *453*, 207.
[76] V.V. Dunina, O.A. Zalevskaya, V.M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, *57*, 250.

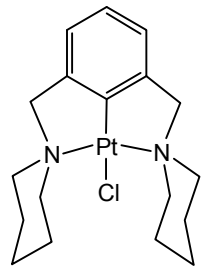
compuestos en los que el ligando se une al metal únicamente a través del átomo donador. En el caso de los ligandos $PhCH_2EMe_n$ y $C_{10}H_7EMe_n$ (E = O, S) la facilidad con que transcurre el proceso de ciclometalación sigue la secuencia: S > O.[77,78]

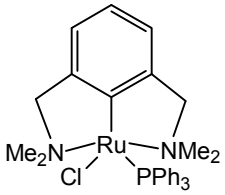
iii) La ciclometalación se ve favorecida si en el sustrato orgánico existe más de un átomo donador que pueda coordinarse al metal; de esta manera se mejora la accesibilidad del centro metálico al enlace C−H que va a ser activado.[79] La gran mayoría de estos compuestos responde al esquema E−C−E, donde E es un átomo donador y C el carbono metalado. Son especies muy estables, ya que la unión de los dos átomos donadores al metal estabiliza el enlace M−C. Los más abundantes son aquéllos en los que E es un átomo de nitrógeno,[80−88]

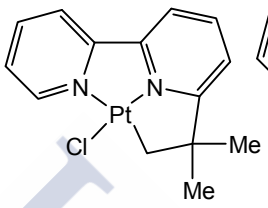
[77] R.L. Bennett, M.I. Bruce, F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *94*, 65.
[78] J.M. Duff, B.E. Mann, B.L. Shaw, B. Turtle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 139.
[79] B. Crociani, T. Boschi, R. Pietropaolo, U. Bellucco, *J. Chem. Soc. A.*, **1970**, 531.
[80] L.A. van de Kuil, H. Luitjes, D.M Grove, J.W. Zwikker, J.G.M. van der Linden, A.M. Roelofsen, L.W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics*, **1994**, *13*, 468.
[81] L.A. van de Kuil, Y.S.J. Veldhuizen, D.M. Grove, J.W. Zwikker, L.W. Jenneskens, W. Drenth, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *488*, 191.
[82] L. Contreras, A.H. Cowley, F.P. Gabbaï, R.A. Jones, C.J. Carrano, M.R. Bond, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *C1*, 489.
[83] F. Maasarani, M.F. Davidson, I.C.M. Wehman-Ooyevaar, D.M. Grove, M.A. van Koten, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *235*, 327.
[84] J.G. Donkervoort, J.L. Vicario, E. Rijnberg, J.T.B.H. Jastrzbski, H. Kooijman, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *463*, 463.
[85] P. Dani, M. Albrecht, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4468.
[86] R. Romeo, M.R. Plutino, L. Scolaro, S. Stoccoro, G. Minghetti, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4749.
[87] H. Jude, J.A. Bauer, W.B. Connick, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 725.
[88] E. Díez-Barra, J. Guerra, I. López-Solera, S. Merino, J. Rodríguez-López, P. Sánchez-Verdú, J. Tejeda, *Organometallics,* **2003**, *22*, 541.

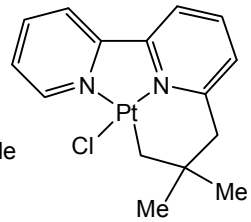


R = H, Me, Ph



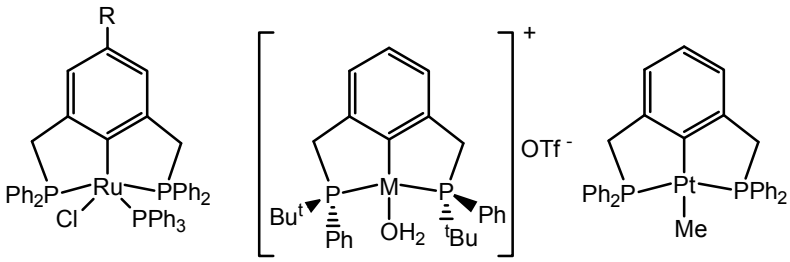




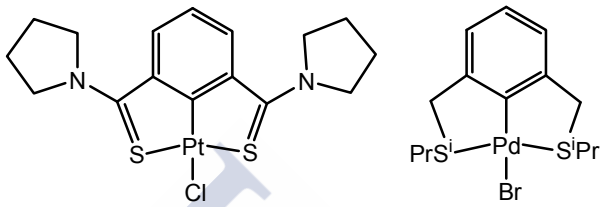


Son también numerosos aquellos compuestos en los que E es fósforo[89–95] o azufre,[96–99]

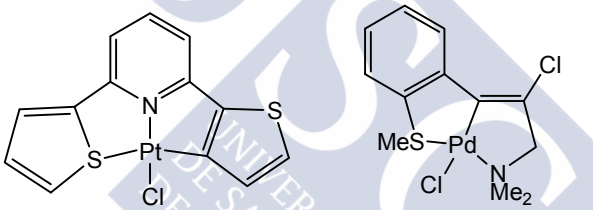
[89] A.R. Kennedy, R.J. Cross, K.W. Muir, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *231*, 195.
[90] B. Rybtchinski, Y. Ben-David, D. Hilstein, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3786.
[91] M.E. van der Boom, H-B. Kraatz, L. Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3873.
[92] M.E: van der Boom, C.L. Higgitt, D. Milstein, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2413.
[93] Wihelmus J. Hoogervorst, Anne L. Koster, Martin Lutz, Anthony L. Spek, Cornelis J. Elsevier, *Organometallics,* **2004**, *23*, 1161.
[94] S. Chatterjee, M.D. George, G. Salem, A.C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1890.
[95] B.S. Willians, P. Dani, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 3519.
[96] N. Lucena, J. Casabó, L. Escriche, G. Sánchez-Castelló, F. Teixidor, R. Kirekäs, R. Sillanpää, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3009.
[97] T. Kanbara, K. Okada, T. Yakamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.,* **2004**, *689*, 1860.
[98] J. Bacsa, R.M. Moutloali, J. Darkwa, *Acta Cryst.*, **2002**, *C58*, 109.
[99] M. van Henk-Jan, K. Nakashima, S. Shinkai, H. Kooijman, A.L. Spek, Frank, C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2533.



R : H. Me, Ph M : Pd, Pt

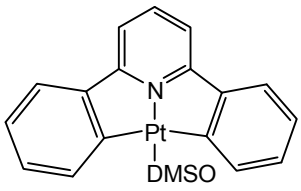


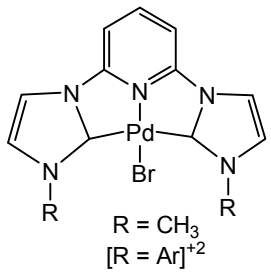
Existen compuestos análogos con los dos átomos donadores distintos, que responden al esquema E−C−E'.[100,101]



En otros casos hay un sólo heteroátomo compartido por los dos anillos metalados, que responden al esquema C−E−C,[102−104]

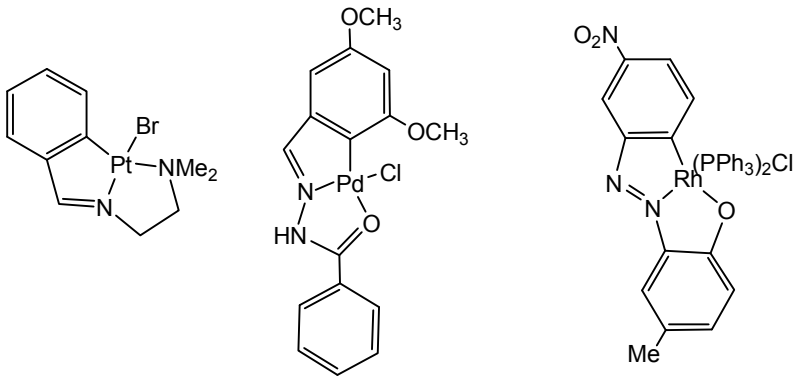
[100] M. Gandelman, A. Vigalok, L.J.W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3981.
[101] T. Kawamoto, I. Nagasawa, Y. Kushi, T. Kono, *Inorg. Chim. Acta.,* **2003**, *348*, 217.
[102] A.A.D.Tulloch, A.A. Danopoulos, Gram. J. Tizzard, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, R.S. Hay-Motherwell, W.B. Motherwell, *Chem. Commun.*, **2001**, 1270.
[103] M. Bouwkamp, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3645.
[104] C.P. Newman, G.W.V. Cave, M. Wong, W. Errington, N.W. Alcock, J.P. Rourke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2678.



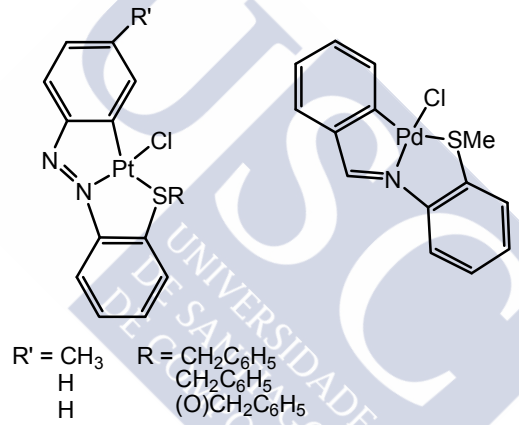


En el caso de que los dos átomos donadores no puedan formar parte del anillo metalado, se origina, a su vez, un anillo quelato que comparte un heteroátomo con el anillo metalado. Este tipo de compuestos ciclometalados responde al esquema general C−E−E' donde E y E' pueden ser átomos iguales o no, pero sus entornos químicos son siempre distintos; los complejos más abundantes responden al esquema, C−N−N' [105−110] y C−N−O.[111−115]

[105] G. Minghetti, M.A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 777.
[106] J.L. Kiplinger, A.M. Arif, T.G. Richmond, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 399.
[107] J.L. Kipliger, T.G. Richmond, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 409.
[108] J.G.Donkervoort, C.M.P. Kronenburg, B. Deelman, J.Y.B.H. Jastrzebski, N. Veldman, A.L. Spek, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *547*, 349.
[109] M. Crespo, J. Granell, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.,* **2003**, *681*, 143.
[110] R. Centore, A. Roviello, A. Tuzi, B. Panunzi, *Acta Cryst.*, **2002**, *C58*, 26.
[111] S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *488*, 79.
[112] G. Zhao, Q. Wang, C.W. Mak, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3437.
[113] M.I. Arriortua, J.L. Pizarro, J. Ruiz, J.M. Morenoi, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *231*, 103.
[114] S. Das, S. Pal, *J. Organomet. Chem.,* **2004**, *689*, 352.
[115] S. Dutta, S-M Peng, Z. Bhattacharya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4623.

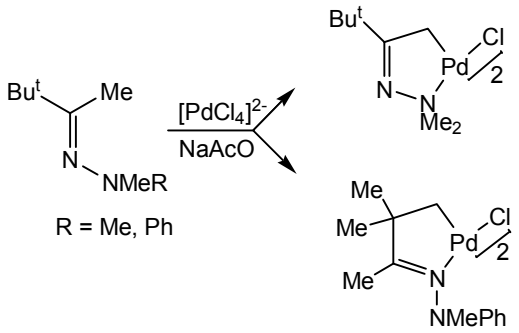


Los compuestos del tipo C−N−S[116−120] han tenido un gran desarrollo:



iv) La basicidad del heteroátomo es también un factor importante. Así, en la reacción:

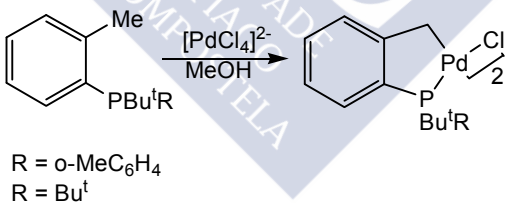
[116] I. Nagasawa, T. Kawamoto, H. Kuma, Y. Kushi, *Chem. Lett.*, **1996**, 921.
[117] S. Chattopadhyay, M.K. Nayak, S.P. Bhattaacharyya, C. Sinha, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1291.
[118] S. Chattopadhyay, C. Sinha, S.B. Choudhury, A. Chakravorty, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *427*, 111.
[119] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suarez J.J Fernandez, A. Fernández M. Lopez-Torres, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans*., **1999**, 4193.
[120] A. Caubet, C. López, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.,* **2003**, *669*, 164.



el metal tiende a unirse al heteroátomo más básico. En el primer caso éste es el nitrógeno amínico; pero si se cambia uno de los grupos metilo por un grupo fenilo, disminuye la basicidad del átomo de nitrógeno y el metal se une al nitrógeno azometino variando el producto de la reacción.[121]

v) Sustituyentes en el átomo donador:

La ciclopaladación de fosfinas terciarias es más fácil si sobre el átomo de fósforo hay sustituyentes voluminosos. Por ejemplo, en el caso de la (*o*−MeC_6H_4)^{t}BuPR la velocidad de la reacción de metalación es mayor si sobre el átomo de fósforo hay dos sustituyentes *ter*−butilo:[122]

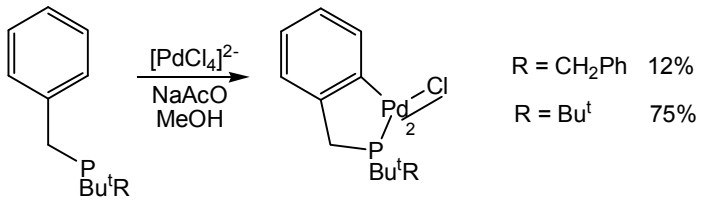


Un efecto similar se observa en las bencilfosfinas, donde el rendimiento es mayor con dos grupos *ter*−butilo sobre el átomo de fósforo:[121]

---

[121] B. Galli, F. Gasparini, L. Maresca, G. Natile, G. Palmieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1483.

[122] B.L. Shaw, M.M. Truelock, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *102*, 517.



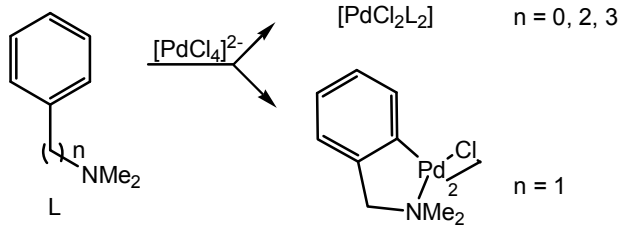
Shaw[123] ha propuesto varias explicaciones en el análisis de las causas del efecto de los sustituyentes voluminosos. En primer lugar, se suprimen las interacciones entre la fosfina y los ligandos vecinos que existen durante el proceso intermedio. En segundo lugar, desde el punto de vista termodinámico, la metalación de fosfinas voluminosas va acompañada de una pequeña pérdida de energía rotacional. Además, si este efecto es cinético, se puede asumir que la energía libre de activación para la metalación de fosfinas estéricamente impedidas es mucho menor que para ligandos no impedidos. Por otra parte, el efecto "*gem*−dimetilo" es bien conocido en química orgánica para anillos carbonados pequeños ($n \leq 7$) y se podría aplicar al caso de metalociclos que impliquen átomos más pesados (como el fósforo o metales), donde son necesarios sustituyentes mayores para la estabilización y permite la formación de los anillos con mayor facilidad, pudiéndose llamar efecto "*gem*−di−*ter*butilo".[124]

1.3.2. TAMAÑO DEL METALOCICLO

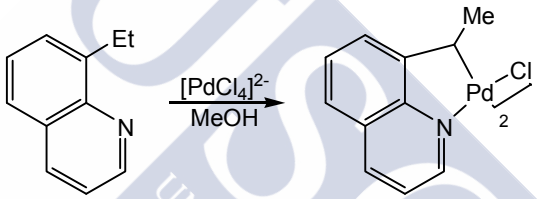
La tendencia a formar anillos de cinco miembros en los compuestos ciclometalados es notoria. Por ejemplo, en la serie de aminas $Ph(CH_2)_nNMe_2$ (n = 0−3) solamente la bencilamina (n = 1) produce un

[123] A.J. Cheney, B.E. Mann, B.L. Shaw y R.M. Slade; *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3833.
[124] B.L. Shaw; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3856.

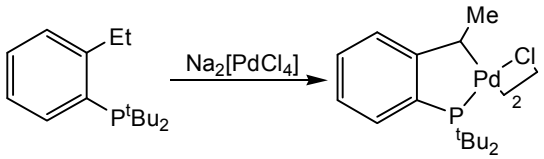
compuesto ciclometalado; el resto de los ligandos de la serie da lugar únicamente a la formación de compuestos de coordinación:[125]



Lo mismo sucede con la 8−etilquinoleina que forma un compuesto con un anillo de cinco miembros y no de seis, en contra del hecho de que un átomo de carbono primario se metala más rápidamente que uno secundario: [126]

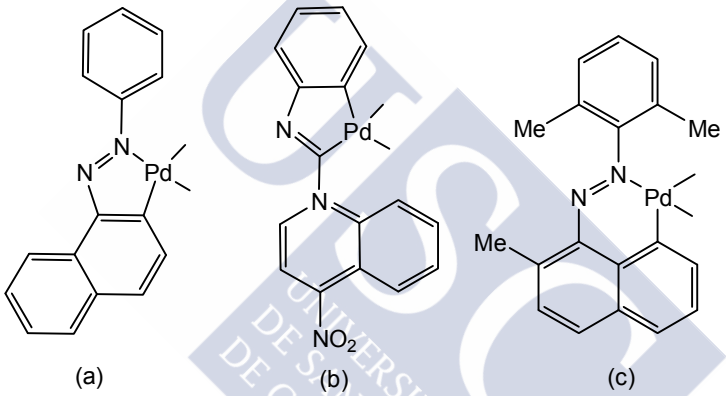


Otro ejemplo es el caso de la *o*−$EtC_6H_4P^tBu_2$, que puede formar compuestos con anillos de cuatro miembros por metalación de uno de los grupos *ter*−butilo o de la posición *orto* del anillo fenilo, o bien puede formar un anillo de seis miembros por metalación del grupo metilo del sustituyente etilo. Sin embargo, lo hace en el grupo metileno del sustituyente etilo, formando así un anillo de cinco miembros: [127]



[125] G.W. Parshall; *Acc. Chem. Res.*, **1970**, *3*, 139.
[126] A.J. Deeming, I.P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *205*, 117.
[127] D.F. Gill, B.E. Mann, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 270.

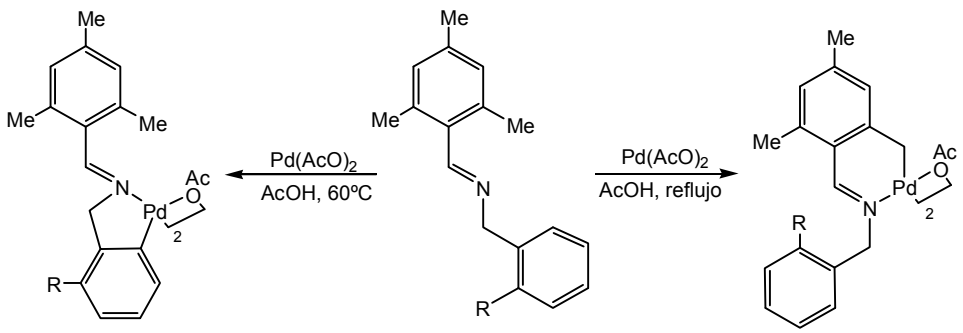
El 1−arilazonaftaleno sustituido se puede metalar, en principio, en diferentes posiciones. En ausencia de sustituyentes voluminosos la metalación tiene lugar en el átomo de carbono C(2) del anillo de naftaleno (a), mientras que si este anillo se desactiva mediante la introducción de sustituyentes aceptores de electrones, o si se activa el anillo fenílico mediante la introducción de sustituyentes dadores de electrones, la metalación se produce en este último (b). Para que se forme un anillo de seis miembros es necesario bloquear las posiciones anteriores (c),[128]



(a) (b) (c)

No obstante, en algunas ocasiones en la reacción de ciclometalación se forma un anillo de seis miembros con preferencia a uno de cinco. Por ejemplo, en la siguiente reacción de una bencilidenbencilamina con acetato de paladio a 60ºC se obtiene el compuesto con anillo de cinco miembros. Por el contrario, cuando dicha reacción se lleva a cabo a reflujo se obtiene el compuesto con anillo de seis miembros.[129,130]

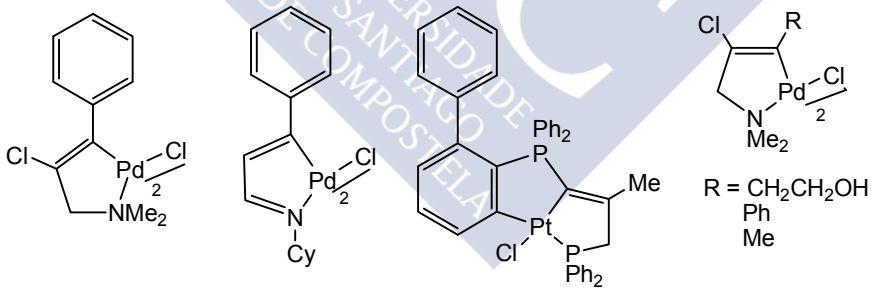
[128] M. Hugentobler, A.J. Klaus, H. Mettler, P. Rys, G. Wehrle, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, *65*, 1202.
[129] M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 217.
[130] J. Albert, J. M. Cadena, A. González, J. Granell, X. Solans M. Font-Bardía, *Chem. Commun.,* **2003**, 528.



R = H, Me

1.3.3. ESTADO DEL CARBONO METALADO

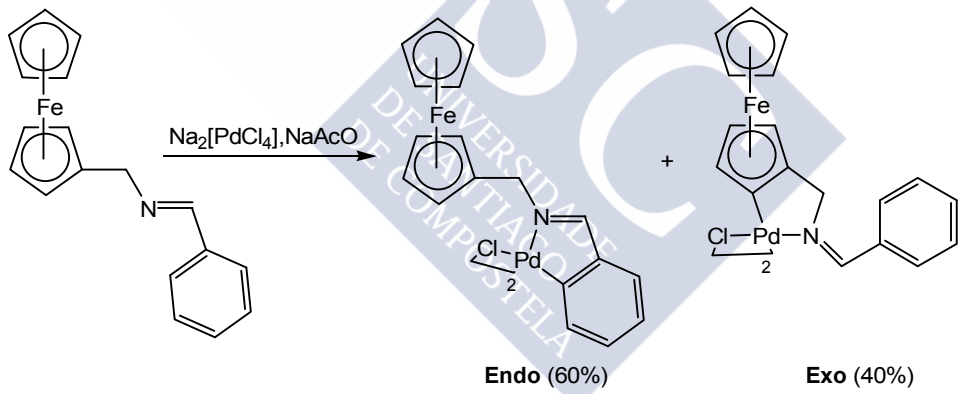
La mayoría de los compuestos ciclometalados implican la metalación de un átomo de carbono perteneciente a un anillo aromático, que presenta hibridación sp^2. Se conocen también numerosos ejemplos de átomos de carbono metalados con hibridación sp^2, no aromáticos,[131−133], como por ejemplo olefinas,[134,135]ligandos carbonílicos[136] o átomos de carbono imínicos:[134]



[131] M.L. Zanini, M.R. Meneghetti, G. Ebeling, P.R. Livotto, F. Rominger, J. Dupont, *Polyhedron,* **2003**, *22*, 1665.
[132] C. García, G. Marco, R. Navarro, P. Romero, T. Soler, E.P. Urriolabeitia, *Organometallics,* **2003**, *22*, 4910.
[133] M.L. Zanini, M.R. Meneghetti, G. Ebeling, P.R. Lovotto, F. Rominger, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta.,* **2003**, *350*, 527.
[134] L.L. Padolik, J.L. Alexander, D.M. Ho, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *440*, 153.
[135] S. Tenreiro, G. Alberdi, J. Martínez, M. López-Torres, J.M. Ortigueira, M.T. Pereira, J.M. Vila, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *342*, 145.
[136] J.J. Koh, W.H. Lee, P.G. Williard, W.M. Risen Jr., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *284*, 409.

No obstante se han sintetizado con éxito compuestos ciclometalados en los que el carbono metalado presenta hibridación sp^3,[137,138] como en el caso de fosfinas terciarias con sustituyentes voluminosos, o en la reacción de ciclometalación de hidrazonas.

En cuanto a los átomos de carbono aromáticos, los que pertenecen a un anillo ciclopentadienilo como es el caso del ferroceno, se metalan más fácilmente que los que pertenecen a un anillo fenílico. Esto es debido a la mayor tendencia que presenta el anillo ciclopentadienilo al ataque electrofílico por el centro metálico; esta tendencia es tan fuerte que puede incluso contrarrestar el efecto *endo* (ver página 43). Así, podemos encontrar ejemplos de metalociclos *exo* por activación de un enlace Csp^2 (ferroceno)−H, aunque en menor proporción que el metalociclo *endo*:[139,140]



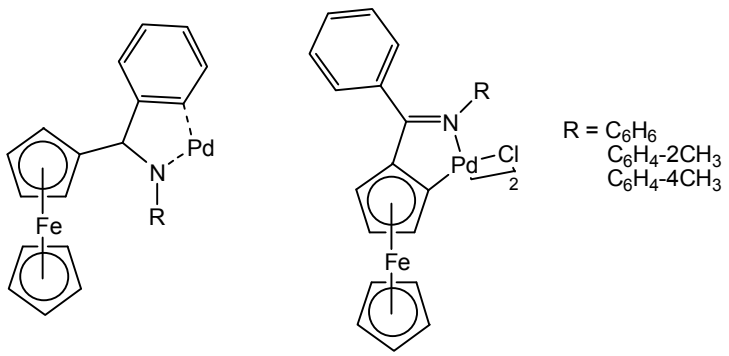
Endo (60%) **Exo** (40%)

[137] L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.,* **2009**, *694*, 747.

[138] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.,* **2011**, *696*, 764.

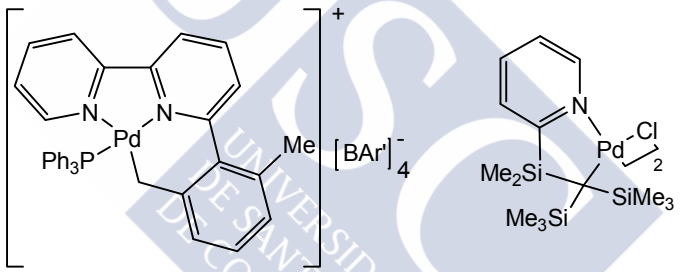
[139] R. Bosque, C. López y J. Sales; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *498***,** 147.

[140] R. Bosque, C. López, J. Sales, D. Tramuns y X. Solans; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2445.



posible obtenido

Además de los ya mencionados, se han obtenido otros compuestos ciclometalados donde el átomo de carbono metalado tiene una hibridación sp^3.[141-144]

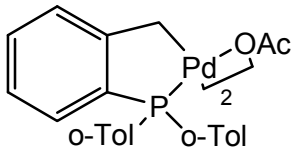


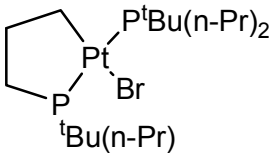
Ar' = 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$

La metalación de un átomo de carbono alifático se produce sobre todo cuando el átomo donador no es nitrógeno; un ejemplo típico son los compuestos con fosfinas terciarias que tienen sustituyentes voluminosos sobre el átomo de fósforo, lo que favorece la metalación: [145,146]

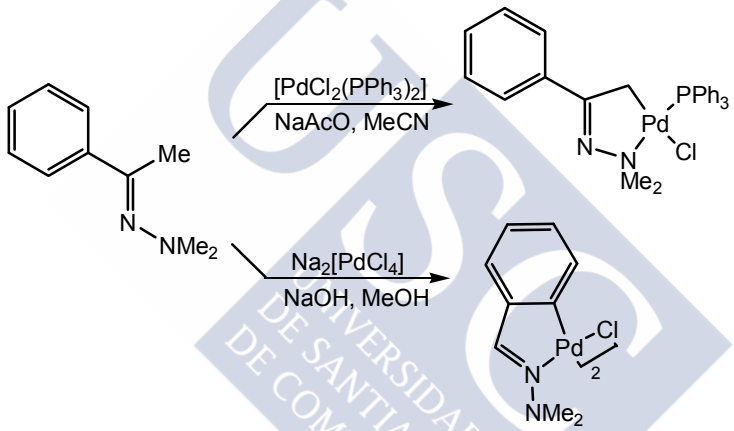
---

[141] W. Henderson, B.K. Nicholson, R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2489.
[142] S. Stoccoro, B. Soro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, *J. Organomet. Chem.,* **2003**, *679*, 1.
[143] C. Eaborn, D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1541.
[144] J. Vicente, A. Arcas, J. Fernández-Hernández, D. Bautista, *Organometallics,* **2001**, *20*, 2767.
[145] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, L. Zanotto, P.N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *394*, 69.



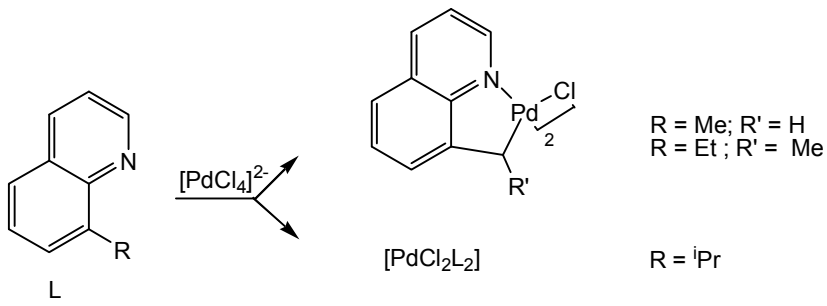


Sin embargo, no siempre se produce la metalación en un átomo de carbono aromático con preferencia sobre un carbono alifático. Por ejemplo, en la reacción de ciclometalación de hidrazonas, dependiendo del agente metalante elegido, se puede metalar preferentemente un carbono con hibridación sp^3: [147]



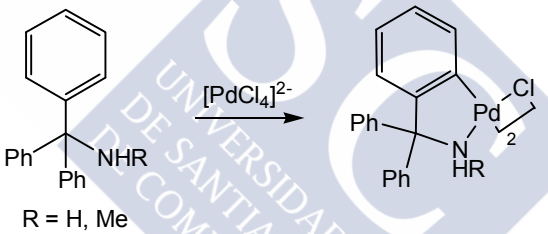
La facilidad de metalación de átomos de carbono saturados decrece según la secuencia primario > secundario > terciario. Así, la ciclopaladación de 8−alquilquinoleinas tiene lugar rápidamente sólo cuando en la posición 8 hay un grupo metilo y más lentamente cuando el sustituyente es un grupo etilo; mientras que en el caso de la 8−isopropil−quinoleina solamente se forma el compuesto de coordinación: [148]

[146] W.A. Herrmann, K. Öfele, D.V. Preysing, S.K. Schneider, *J. Organomet. Chem.,* **2003**, *687*, 229.
[147] D.J. Cárdenas, A.M. Echavarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, *13*, 882.
[148] A.J. Deeming, I.P. Rothwell, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, *52*, 649.



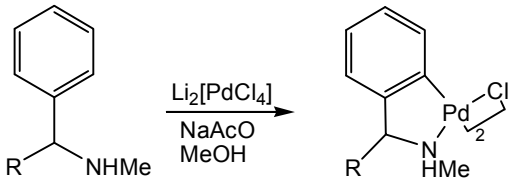
1.3.4. INFLUENCIA DE OTROS SUSTITUYENTES EN EL LIGANDO

i) Las bencilaminas primarias y secundarias no forman compuestos ciclometalados en condiciones de reacción normales; sin embargo, si se introducen dos grupos fenilo en la posición α del grupo bencilo sí lo hacen.

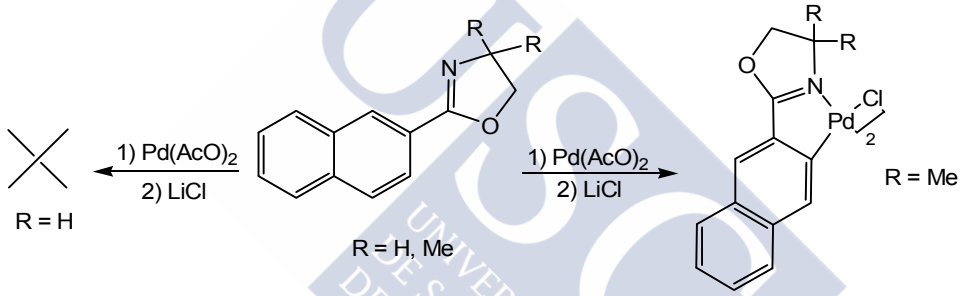


Incluso con un único sustituyente en la posición mencionada se puede conseguir la ciclopaladación de bencilaminas secundarias. Si aumenta el tamaño del sustituyente también aumenta el rendimiento de la reacción:[149]

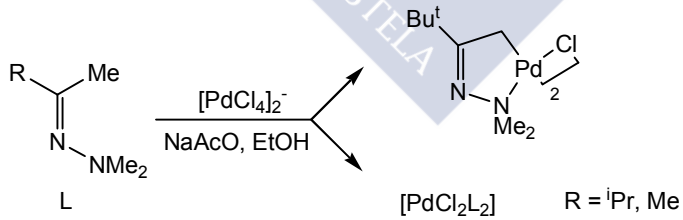
[149] V.V. Dunina, O.A. Zalevskaya y V.M. Potapov; *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, *57*, 250.



En el caso de las reacciones de ciclometalación de 2−naftiloxazolinas la presencia de dos grupos metilo en la posición 4 del anillo de oxazolina permite la formación del correspondiente complejo ciclometalado con puentes cloro, mientras que en ausencia de dichos grupos la reacción no tiene lugar: [150]



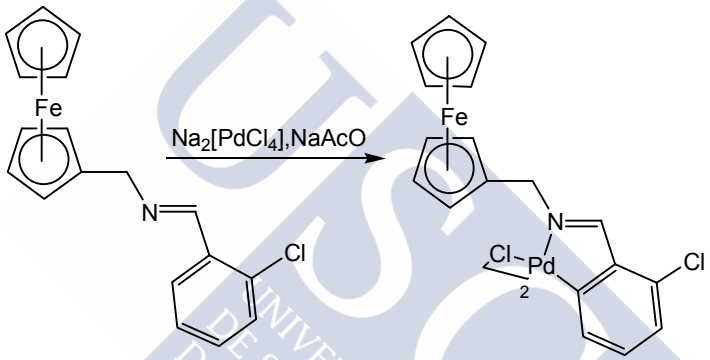
La presencia de grupos *ter*−butilo en el átomo de carbono imínico es necesaria para la ciclometalación de hidrazonas: [151,152]



[150] J.M. Valk, F. Maassarani, P. van der Sluis, A.L. Speck, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2320.
[151] A.G. Constable, W.S. McDonald, L.C. Sawkins, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 1061.
[152] A.G. Constable, W.S. McDonald, L.C. Sawkins, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1992.

ii) La naturaleza de los grupos que ocupan una posición *orto* con respecto al sustituyente que posee el átomo donador en el anillo a metalar tiene gran importancia a la hora de determinar si la metalación se va a producir y en qué posición: [153]

En el siguiente ligando sólo se obtiene el metalociclo *endo* debido a la interacción entre el protón imínico y el átomo de cloro en *orto*, que impide la rotación del anillo, necesaria para la formación del metalaciclo *exo*; sin embargo, cuando el ligando tiene un átomo de hidrógeno en la posición *orto* se obtiene una mezcla de ambos compuestos:[135]



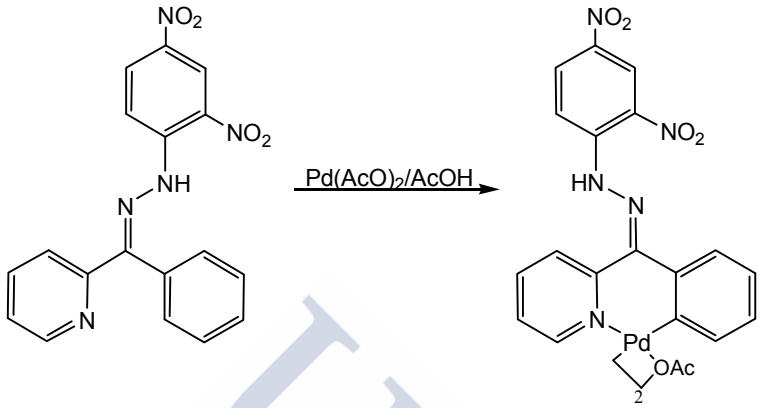
iii) También es significativa la importancia que los factores estéricos desempeñan en la síntesis de los compuestos ciclometalados con anillos fusionados. Así, en la reacción de las difosfinas (*o*−tolil)$_2$P(CH$_2$)$_n$P(*o*−tolil)$_2$, (n = 2, 3) con [PtCl$_2$(Bu^{t}CN)$_2$], solamente para n = 3 es posible obtener el compuesto ciclometalado, si n = 2 la reacción se detiene en el compuesto de coordinación:[154]

1.3.5. EFECTOS ELECTRÓNICOS

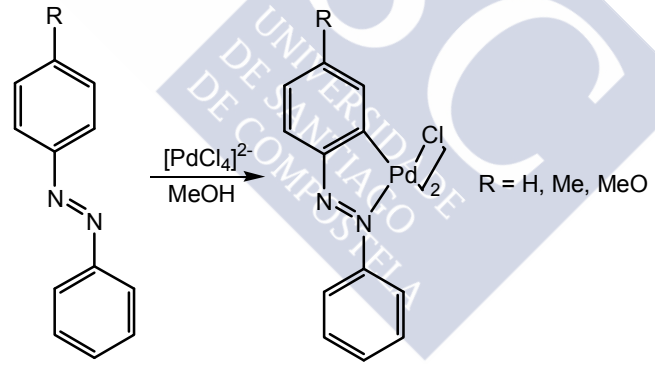
i) Las reacciones de ciclopaladación transcurren mediante ataque electrofílico del metal al carbono del anillo. Esto parece claro si se tiene

[153] J. Valk, J. Boersma, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, 213.
[154] M.G. Clerici, B.L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 516.

en cuenta que los sustituyentes dadores de carga sobre el anillo (Me, MeO) estimulan la reacción, mientras que los aceptores de carga la retardan parcialmente o incluso la impiden (NO_2, Cl):[155,156]



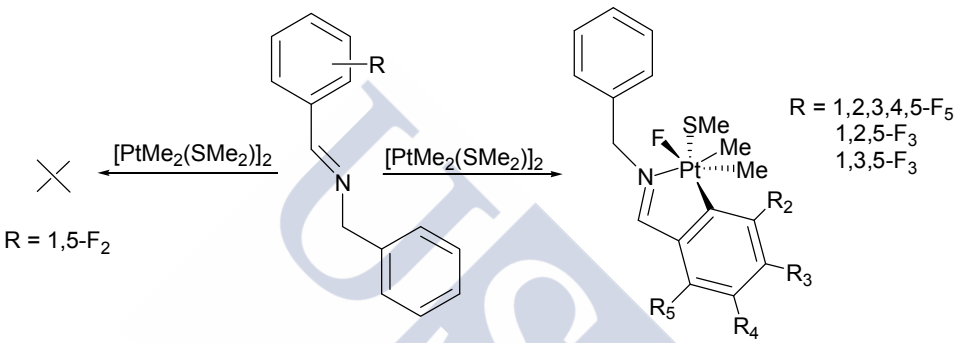
De igual manera en las reacciones de ciclopaladación de azobencenos sustituidos asimétricamente se observa que la metalación se dirige hacia el anillo que posee un sustituyente dador de carga:[157−159]



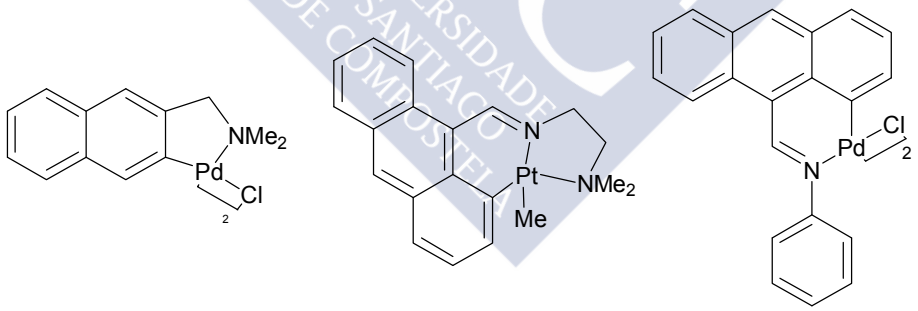
ii) En las reacciones de síntesis de compuestos ciclometalados llevadas a cabo mediante reacciones de adición oxidante a enlaces C−F, se

[155] A.C. Cope, E.C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 909.
[156] I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, F. Barigelletti, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, *308*, 121.
[157] H. Takahashi y J. Tsuji; *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *10*, 511.
[158] M.I. Bruce, B.L. Goodall y F.G.A. Stone; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1978**, 687
[159] Y. Wakatsuky, H. Yamazaki, P.A. Grutsch, M. Santhanam y C. Kutal; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8153.

observa que la facilidad con que transcurre la reacción depende del número de átomos de flúor. Por ejemplo, si el anillo solamente está sustituido en las posiciones 1 y 5 la reacción no tiene lugar; mientras que si en el anillo hay 3 o más átomos de flúor la reacción transcurre fácilmente. Ello se debe a la mayor fortaleza del enlace platino−carbono formado y a la mayor debilidad del enlace carbono−flúor en el segundo caso: [160,161]



iii) Los sistemas donadores derivados de anillos condensados dan lugar a complejos ciclometalados muy estables: [162,163]

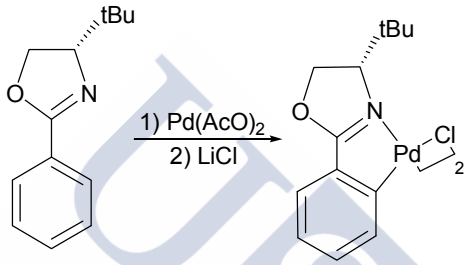


[160] M. Crespo, M. Martínez, J. Sales, *Organometallics*, **1993**, *12*, 4297.
[161] M. Crespo, X. Solans, M. Font-Bardía, *Organometallics*, **1995**, *14*, 355.
[162] J.M. Valk, R. van Belzen, J. Boersma, G. van Koten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2293.
[163] C. Breliére, F. Carré, R. Corriu, M.W.C. Man, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* **1994**, 2333.

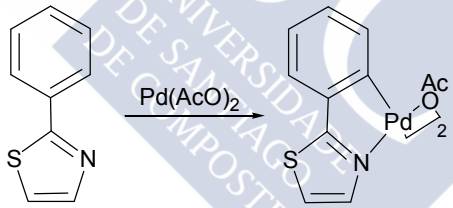
1.3.6. REGIOSELECTIVIDAD

1.3.6.1. REGIOSELECTIVIDAD EN EL ÁTOMO DONADOR

En la ciclometalación de ligandos que poseen más de un átomo donador capaz de formar un anillo metalado se pone de manifiesto la preferencia por uno de ellos. Por ejemplo, en las reacciones de ciclometalación de oxazolinas éstas coordinan al metal preferentemente a través del átomo de nitrógeno: [164,165]



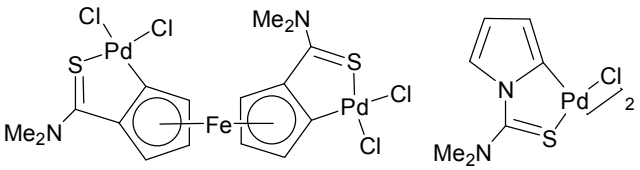
El 2−feniltiazol y la 2−(2'−tienil)piridina coordinan a través del átomo de nitrógeno en vez de hacerlo por el de azufre:[166,167]



Sin embargo, en los siguientes compuestos ciclometalados la coordinación al metal es a través del átomo de azufre y no a través del átomo de nitrógeno:[168,169]

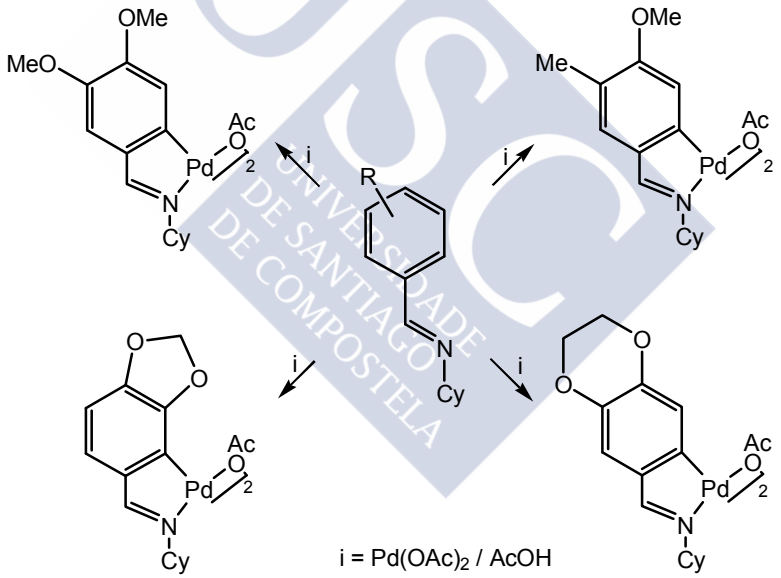
---

[164] G. Balavoine, J.C. Clinet, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *C84*, 390.
[165] D.L. Peterson, K.J. Keuseman, N.A. Kataeva, L.G. Kuz'mina, J.A. K. Howard, V.V. Dunina, I.P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.,* **2002**, *654*, 66.
[166] K. Hiraki, Y. Fuchita, S. Takakura, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *210*, 273.
[167] E.C. Constable, L.R. Sousa, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *427*, 125.
[168] M. Fukazawa, M. Kita, M. Nonoyama, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1609.
[169] K. Hamamura, M. Kita, M. Nonoyama, J. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *463*, 245.



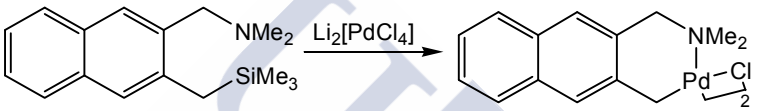
1.3.6.2. REGIOSELECTIVIDAD EN EL ANILLO METALADO

Cuando en un anillo fenílico hay más de una posición que puede sufrir metalación, ésta tiene lugar en función de los sustituyentes que haya sobre dicho anillo. Así, por ejemplo, en la reacción de las siguientes bases de Schiff con acetato de paladio se obtiene únicamente uno de los isómeros posibles:[170–172]

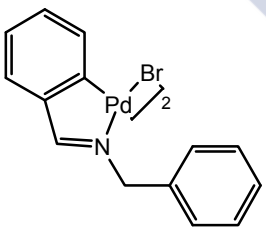


[170] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, A. Fernández, N.A. Bailey, H. Adams, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 171.
[171] J.M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N.A. Bailey, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *448*, 233.
[172] B. Teijido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J.M. Ortigueira, J.M. Vila, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598*, 71.

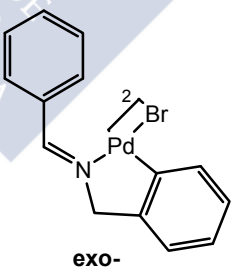
Otro factor que influye en la regioselectividad de la reacción es la presencia de grupos trimetilsililo unidos a un átomo de carbono del ligando. Debido a la elevada reactividad del enlace C−Si frente al ataque electrofílico del paladio, éste metala selectivamente el átomo de carbono unido al grupo $SiMe_3$. A pesar de la tendencia a formar anillos de cinco miembros y a metalar anillos aromáticos, en el siguiente ejemplo se observa como la presencia de dicho grupo dirige la metalación hacia un carbono alifático con formación de un anillo ciclometalado de seis miembros.[173]



El denominado efecto *endo* hace referencia a la tendencia de los complejos ciclometalados a formar un ciclo en el que esté incluido el grupo C=N. Por tanto, en ligandos que pueden dar lugar a dos ciclos diferentes, *endo* o *exo*, como regla general se puede afirmar que se forma el compuesto de tipo *endo*.[174,175]



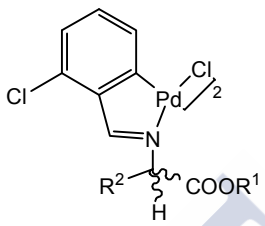
endo-



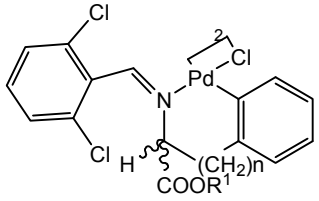
exo-

[173] J. Valk, J. Boersma, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, 213.
[174] M. Crespo, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, 187.
[175] J. Albert, R. Bosque, J. Granell, R. Tavera, *Polyhedron.,* **2001**, *20*, 3225.

Incluso cuando el anillo aromático posee dos sustituyentes aceptores de carga, que desactivan el ataque del metal, la ciclometalación conduce al compuesto *endo*.[176] Se ha conseguido obtener el compuesto con el anillo ciclometalado de tipo *exo* al estar ocupadas las posiciones *orto* del anillo aromático con sustituyentes tales como Cl o F. [177]



R^1 = Me; R^2 = Ph
R^1 = Et; R^2 = CH_2Ph



R^1 = Me; n = 0
R^1 = Et; n = 1

Este efecto es tan importante que a veces conduce a la formación de anillos de seis miembros, en principio menos favorables que los de cinco,[178] o a la metalación de un carbono alifático frente a la de un carbono aromático para dar lugar a un ciclo de tipo *endo*. [179]

[176] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *494*, 95.
[177] J. Albert, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardía, X. Solans, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1393.
[178] J. Albert, R. Ceder, M. Gómez, J. Granell y J. Sales; *Organometallics*, **1992**, *11*, 1536.
[179] J. Albert, J. Magali Cadena, A. González, J. Granell, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.,* **2002**, *663*, 277.

1.4. NATURALEZA DEL METAL

A pesar del considerable número de artículos de revisión que se han escrito sobre compuestos ciclometalados, se enfocan desde el punto de vista de la naturaleza del átomo donador y muy pocos se centran en el papel del metal en la ciclometalación.[180,181] Se conoce una gran variedad de metales que forman compuestos ciclometalados, principalmente de los grupos de transición. Los metales más usuales en los compuestos ciclometalados pertenecen a los grupos 6, 7, 8, 9 y 10; entre ellos los que dan lugar a un mayor número de complejos ciclometalados son los que presentan configuraciones d^6 y d^8, en concreto, los siguientes:

- d^6: Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III);
- d^8: Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

De todos ellos el metal que da lugar a un mayor número de reacciones de ciclometalación es el Pd(II), de hecho los compuestos ciclometalados de este metal reciben el nombre de compuestos *ciclopaladados*.

Se conocen también compuestos ciclometalados con metales del resto de los grupos de transición, aunque son menos abundantes,

- Grupo 3: Sc[182]
- Grupo 4: Ti, [183] Zr[184]
- Grupo 5: V, [178,185] Nb, [186] Ta[187,188]

[180] A.D. Ryabov, *Chem.Rev.*, **1990**, *90*, 403.
[181] E.C. Constable, *Polyhedron*, **1984**, *3*, 1037.
[182] L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8068.
[183] L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8068.
[184] S. Tenreiro, G. Alberdi, J. Martínez, M. López-Torres, J.M. Ortigueira, M.T. Pereira, J.M. Vila, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *342*, 145.
[185] J. de With, A.D. Horton, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1493.
[186] G.I. Nikonov, D.A. Lemenovski, J. Lorberth, *Organometallics*, **1994**, *13*, 3127.

- Grupo 6: Mo[189], W[190]
- Grupo 11: Cu,[191] Ag,[192] Au[193–196]

También hay ejemplos de compuestos ciclometalados con los elementos de los restantes grupos:

- Grupo 1: Li[197]
- Grupo 2: Mg[198]
- Grupo 12: Hg[199]
- Grupo 13: Al,[200] Ga,[201,202] In[196]
- Grupo 14 Sn[203–205]

---

[187] H.C.L. Abbenhuis, R. van Belzen, D.M. Grove, A.J.A. Klomp, G.P.M. van Mier, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1993**, *12*, 210.
[188] H.C.L. Abbenhuis, N. Feiken, H.F. Haarman, D.M. Grove, E. Horn, A.L. Spek, M. Pfeffer, G. van Koten, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2227.
[189] M. Pfeffer, E.P. Urriolabeitia, A. de Cian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *494*, 187.
[190] A. Macchioni, P.S. Pregosin, P.F. Engel, S. Mecking, M. Pfeffer, J. Daran, J. Vaissermann, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1637.
[191] S. Ohkubo, K. Inoue, H. Tamaki, M. Ohba, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 1603.
[192] M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, M.D. Villacampa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 805.
[193] D. Fan, E. Meléndez, J. D. Ranford, P. Foo Lee, Jagadese, J. Vittal, *J. Organomet. Chem.,* **2004**, *689*, 2969.
[194] D. Fan, Chang-Tong Yang, J.D. Ranford, J.J. Vittal, P. Foo Lee, *Dalton Trans.,* **2003**, 3376.
[195] M. Nonoyama, K. Nakajima, K. Nonoyama, *Polyhedron.*, **2001**, *20*, 3019.
[196] G. Sanna, M. Itria Pilo, N. Spano, G. Minghetti, M. A. Cinellu, A. Zucca, R. Seeber, *J. Organomet. Chem.,* **2001**, *622*, 47.
[197] C.T. Viswanathan, C.A. Wilkie, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *54*, 1.
[198] A. Pape, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2281.
[199] S.Q. Huo, Y.J. Wu, Y. Zhu, L. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *470*, 17.
[200] L. Contreras, A.H. Cowley, F.P. Gabbaï, R.A. Jones, C.J. Carrano, M.R. Bond, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *C1*, 489.
[201] A.H. Cowley, F.P. Gabbai, D.A. Atwood, C.J. Carrano, L.M. Mokry, M.R. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1559.
[202] H. Schumann, O. Just, T.D. Seub, F.H. Görtlitz, R. Weiman, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *466*, 5.
[203] M.F. Mahon, K.C. Mollo, P.C. Waterfield, *Organometallics*, **1993**, *12*, 769.
[204] B.S. Jolly, M.F. Lappert, L.M. Engelhardt, A.H. White, C.L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2635.

- Grupo 15: Sb[206]

Finalmente, también algunos metales de transición interna forman parte de los compuestos ciclometalados:

- Sm,[207] Yb,[208] Lu,[209] Th[210]

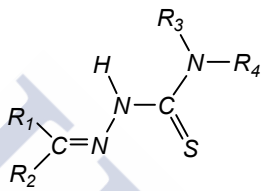
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[205] H. Scuman, B.C. Wassermann, J. Rickardt, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3051.
[206] H. Barucki, S. J. Coles, J. F. Costello, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.,* **2001**, *622*, 265.
[207] W.J. Evans, R.A.Keyer, G.W. Rabe, D.K. Drummond, J.W. Ziller, *Organometallics*, **1993**, *12*, 4664.
[208] H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, U. Kilimann, F.T. Edelmann, K. Jacob, K.H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *C6*, 439.
[209] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *433*, 241.
[210] E.C. Baker, K.N. Raymond, T.J. Marks, W.A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7586.

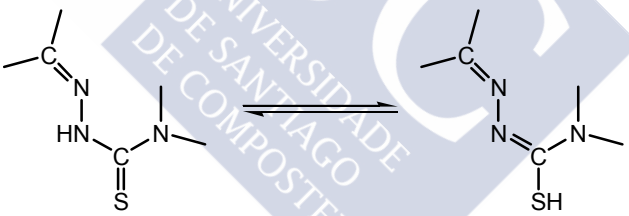
1.5. LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA

1.5.1. ASPECTOS GENERALES

Las tiosemicarbazonas son compuestos orgánicos que se obtienen mediante una reacción de condensación entre el grupo carbonilo de aldehídos o cetonas y el grupo amino de una de tiosemicarbazida, generalmente en un medio ligeramente ácido, su fórmula general es:



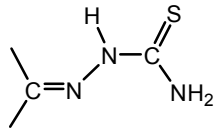
Las tiosemicarbazonas se pueden clasificar como alifáticas, aromáticas o heterocíclicas según la naturaleza de los grupos R_1 y R_2. En disolución presentan un equilibrio entre las formas tiona (I) − tiol (II) en el que está implicado el azufre del grupo tioamida y el nitrógeno hidrazínico:



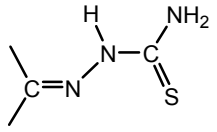
I **II**

Se ha observado que la forma tiona (**I**) es la predominante (así lo demuestra la ausencia de señal correspondiente al proton del grupo S−H en los espectros de RMN ^{1}H) y en muchos casos coexisten dos isómeros distintos denominados E y Z: [211]

[211] J.S. Casas, M.S. Garcia-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 197.

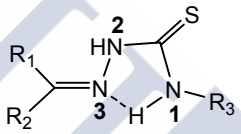


E



Z

Se han realizado numerosos estudios en estado sólido, y en la mayoría de los casos se ha visto que la cadena C=N−NH−C(S)−NH_2 es aproximadamente plana, situándose el átomo de azufre en posición *trans* al nitrógeno azometínico, adoptando, por tanto, la configuración E, lo que facilita la existencia de enlace de hidrógeno intramolecular N(1)−H···N(3):

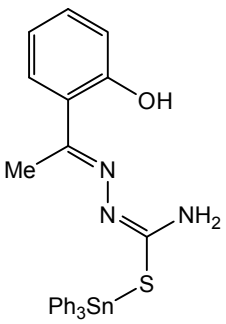


1.5.2. COMPUESTOS CON TIOSEMICARBAZONAS

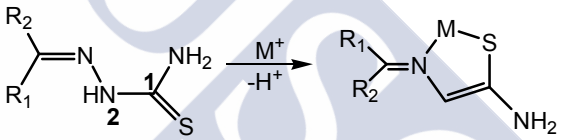
Los ligandos tiosemicarbazona presentan una elevada capacidad coordinativa puesto que poseen varios átomos potencialmente dadores a través de los cuales pueden unirse a diferentes metales. Además, esta capacidad coordinativa puede verse incrementada si los sustituyentes R_1 y R_2 incluyen átomos donadores adicionales. Existen, por tanto, varias posibilidades coordinativas, pudiendo actuar como:

1) Ligandos monodentados: Es el caso menos favorecido. El metal se puede enlazar a través del átomo de azufre a una sola molécula de ligando tiosemicarbazona o a varias.[212,213]

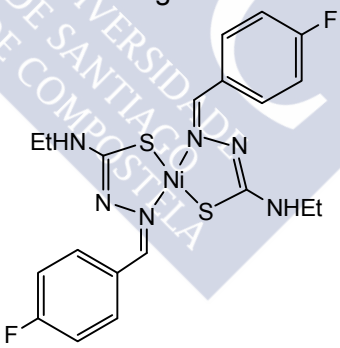
[212] S. Weng Ng, V.G. Kumar Das, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *377*, 211.
[213] Y.-P. Tian, C.-Y. Duan, C.-Y. Zhao, X.-Z. You, T.C.W. Mak, Z.-Y. Zhang, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1247.



2) Ligandos bidentados: Este tipo de coordinación es la más frecuente. La unión al metal se realiza a través del azufre y del nitrógeno hidrazínico, actuando así como bidentado para lo cual el ligando debe adoptar una configuración *Z*, rotando 180º alrededor del enlace C(1)−N(2):

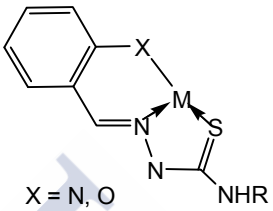


Existen numerosos casos en la bibliografía con esta coordinación. [214−217]

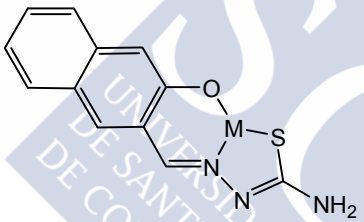


[214] M. Belicchi Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *312*, 81.
[215] J.S. Casas, M.V. Castaño, M.C. Cifuentes, A. Sánchez, J. Sordo, *Polyhedron.,* **2002**, *21*, 1651.
[216] E. Labisbal, K.D. Haslow, A. Sousa-Pedrares, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, D.X. West, *Polyhedron,* **2003**, *22*, 2831.
[217] R. Carballo, J. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.,* **2003**, *20*, 6395.

3) Ligandos tridentados: También es muy habitual encontrar derivados de tiosemicarbazonas que tienen incorporado en los grupos R otro átomo donador adicional, lo que permite la coordinación al metal a través de los átomos de azufre, nitrógeno hidrazínico y un tercer átomo, frecuentemente nitrógeno[218] u oxígeno[219], dando lugar así a ligandos tridentados.



Generalmente son tiosemicarbazonas que poseen heterociclos sustituidos en posición *orto* y se unen al metal a través de la posición 2 del anillo.[220,221]



Se han realizado numerosos estudios de tiosemicarbazonas heterocíclicas siendo las más habituales las derivadas de piridina. [222–224]

[218] J.M. Antelo, L. Adrio, B. Bermúdez, J. Martínez ,M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres , J.M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 83.

[219] A. Fernández, M. López-Torres, J.J. Fernández, D. Vázquez-García, J.M. Vila, *J. Chem. Edu.,* **2012**, *89*, 156.

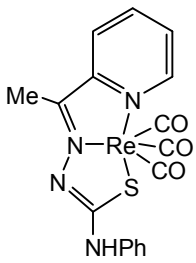
[220] M.C. Rodríguez-Argüelles, M. Belicchi Ferrari, G. Gasparini Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, R. Albertini, A. Bonati, P.P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1997**, *66*, 7.

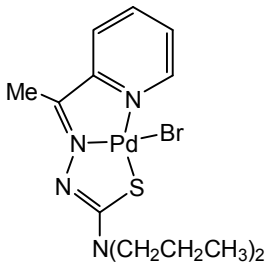
[221] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, A. Demertzis, A. Papageorgiou, D.X. West, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3625.

[222] D.X. West, J.S. Saleda, A.E. Liberta, *Trans. Met. Chem.*, **1992**, *17*, 568.

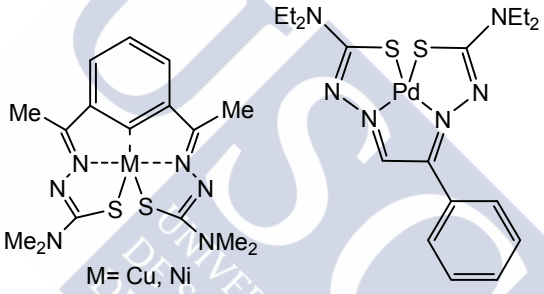
[223] S. Abram, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 131.

[224] I. García Santos, U. Abram, R. Alberto, E. Vázquez López, A. Sánchez, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1834.





4) Ligandos multidentados: La condensación de un dialdehído o de una dicetona con dos moléculas de tiosemicarbazida da lugar a bistiosemicarbazonas, cuyas posibilidades coordinativas aumentan considerablemente dado que el número de átomos donadores de nitrógeno y de azufre se duplica. [225–229]

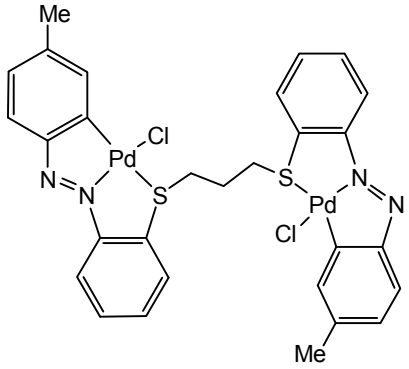


1.5.2.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA

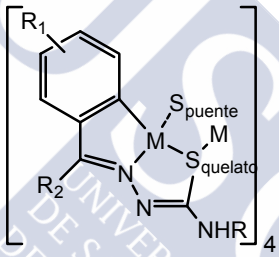
Los compuestos ciclometalados de tipo [C, N, S] son menos habituales en la bibliografía, apareciendo compuestos con bases de Schiff y azobencenos sustituidos. [230–232]

---

[225] A. Castiñeiras, E. Bermejo, D.W. West, A.K. El-Sawaf, J.K. Swearingen, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2751.
[226] A.G. Quiroga, J.M. Pérez, I. López-Solera, J.R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 1399.
[227] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5222.
[228] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 197.
[229] C. A. Brown, D. X. West, *Trans. Met. Chem.,* **2003**, *28*, 154.
[230] I. Nagasawa, T. Kawamoto, H. Kuma, Y. Kushi, *Chem. Lett.*, **1996**, 921.

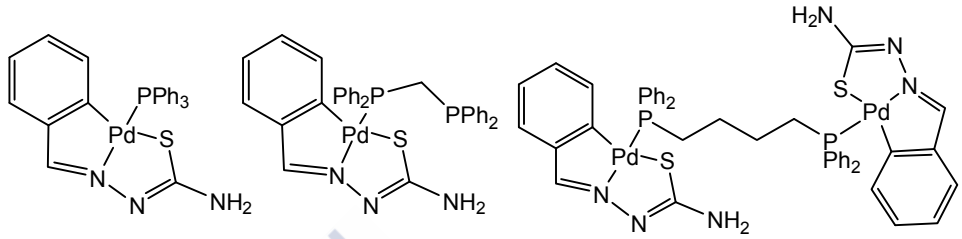


En la bibliografía se describen compuestos ciclometalados de paladio[233−237] y platino[238,239] con ligandos tiosemicarbazona. Estos compuestos presentan una estructura tetranuclear, conteniendo dos tipos de enlaces M−S: $M-S_{quelato}$ y $M-S_{puente}$.



[231] S. Chattopadhyay, M.K. Nayak, S.P. Bhattaacharyya, C. Sinha, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1291.
[232] S. Chattopadhyay, C. Sinha, S.B. Choudhury, A. Chakravorty, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *427*, 111.
[233] D. Vázquez-García, A. Fernández, J.J Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J.M. Ortigueira, J.M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 199.
[234] J. Martínez, M.T. Pereira, I. Buceta, G. Alberdi, A. Amoedo, J.J. Fernández, M. López Torres, J.M. Vila, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5581.
[235] J.M. Vila, E. Gayoso, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, G. Alberdi, M. Mariño, R. Álvarez, A. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2937.
[236] J.M. Antelo, L. Adrio, B. Bermúdez, J. Martínez, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres , J.M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 83.
[237] J. Martínez, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, B. Bermúdez, J.M. Antelo, A. Fernández, J.M. Vila, Polyhedron, **2012**, *31*, 217.
[238] D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, *Struct. Bonding*, **1991**, *76*, 1.
[239] D. Lata, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J.J. Fernández, J.M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, *41*, 30.

La reacción de estos compuestos tetraméricos con mono y difosfinas terciarias pone de manifiesto la fortaleza del enlace Pd−$S_{quelato}$ frente al enlace Pd−S_{puente}, obteniéndose especies mono o dinucleares según la denticidad de la fosfina y las condiciones de reacción.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

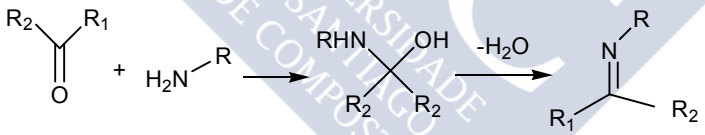
[240] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suarez J.J Fernandez, A. Fernández M. Lopez-Torres, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans*., **1999**, 4193.

1.6. LIGANDOS BASE DE SCHIFF

Las bases de Schiff son compuestos orgánicos que contienen, al menos, un grupo imino C =N, que se origina por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria o directamente con amoniaco. Se llaman así en honor a su descubridor, Hugo Schiff, el cual investigó nuevos métodos de síntesis en Química Orgánica que suplantasen a aquéllos que estaban atados a conceptos clásicos y obsoletos. Su mayor aportación a la Química fue el descubrimiento de la reacción entre los grupos amino y los grupos carbonilo, para dar lugar a las conocidas bases de Schiff.[241-244]

1.6.1. ASPECTOS GENERALES

Las aminas primarias reaccionan con compuestos carbonílicos para formar aductos que pueden aislarse hidratados o deshidratados. En el mecanismo de la reacción de condensación, la eliminación del agua del hemiacetal es la etapa limitante de la velocidad de formación:



Cuando los R son aromáticos las iminas formadas son más estables que las derivadas de R alifáticos. Si se retira agua del medio de reacción el proceso progresa sin mayores problemas. Por el contrario, los compuestos formados con amoníaco son muy inestables, dado que se

[241] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J.M. Vila, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 764.

[242] A. Rodríguez-Castro, A. Fernández, M. López-Torres , D. Vázquez-García , L. Naya, J.M. Vila , J.J. Fernández , Polyhedron, **2012**, *33*, 13.

[243] R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres , D. Vázquez-García , L.Naya, J.M. Ortigueira , J.M. Vila, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.,* **2012**, *720*, 30.

[244] L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J.J. Fernández, A. Fernández, M.T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.,* **2009**, *694*, 1273.

pueden hidrolizar rápidamente, incluso con el agua generada por la propia reacción de condensación. Estas reacciones están generalmente catalizadas por medio ligeramente ácido, pero si el pH disminuye mucho, la velocidad de reacción también desciende debido a la protonación de la base nitrogenada por el ácido. Por tanto, en estas condiciones, la concentración de nucleófilo formado es inversamente proporcional a la concentración de ácido. Existen casos donde la reacción está suficientemente favorecida como para que se realice sin catálisis ácida.

En las iminas derivadas de aldehído, al disponer del hidrógeno imínico, existe un equilibrio isomérico con la forma enamínica, aunque habitualmente está más favorecido hacia la forma imínica. Dado que los aldehídos, cetonas o aminas de partida, pueden contener otros átomos potencialmente dadores, sobre ellos mismos o en sus sustituyentes, al condensar (para formar bases de Schiff), originan ligandos de una gran versatilidad.

Estos ligandos resultan muy apropiados para la formación de complejos metálicos, especialmente si los átomos dadores adicionales están lo bastante próximos al grupo imínico como para formar anillos quelato de cinco[245] o seis eslabones. Dicha versatilidad y el gran interés que presentan por su participación en compuestos de importante actividad biológica, han hecho de la química de coordinación derivada de las bases de Schiff uno de los campos más estudiados durante muchos años.

[245] L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, A. Rodríguez, N. Gómez-Blancoa, J.M. Vila, J.J. Fernández, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *370*, 89.

1.7. LIGANDOS DIFOSFINA

Las difosfinas terciarias como ligandos desempeñan un papel importante en la química de coordinación moderna,[246–252] puesto que se pueden sintetizar con facilidad y sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser modificadas convenientemente cambiando los sustituyentes sobre el fósforo[253] o variando la longitud de la cadena carbonada entre los dos átomos de fósforo. Estos ligandos se coordinan a muchos metales de transición en estados de oxidación bajos, dando lugar, a menudo, a enlaces fuertes y son utilizados con frecuencia para estabilizar complejos organometálicos e hidruros metálicos, bien como compuestos aislados o como intermedios en reacciones de catálisis homogénea y heterogénea.

Los ligandos difosfina se pueden coordinar de tres modos distintos, pudiendo alcanzarse cualquiera de ellos dependiendo de las condiciones de reacción: como ligando bidentado quelato (I), como ligando bidentado puente (II) y como ligando monodentado (III):

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[246] C.A. McAuliffe y W. Levason; "*Phosphine, arsine and stibine complexes of the transition elements*", Elvesier, Amsterdam , **1979**.

[247] P.E. Garrou; *Chem. Rev.*, **1981**, *18*, 229.

[248] C.A. McAuliffe; "*Comprehensive Coordination Chemistry*", vol.2, cap.14, Pergamon Prees, **1987**.

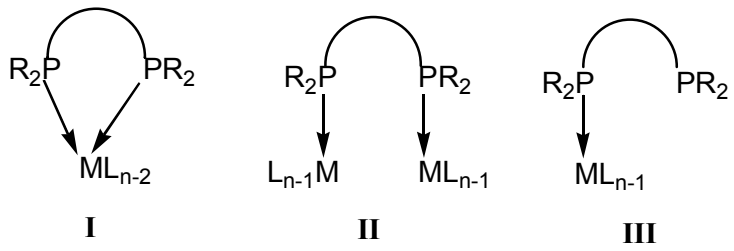
[249] F.R. Hartley; "*The Chemistry of Organo Phosphorus Compounds*", vol.1, cap. 2 y 15, John Wiley and sons, **1990**.

[250] J. Martínez, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, B. Bermúdez, J.M. Antelo, A. Fernández, J.M. Vila, Polyhedron, **2012**, *31*, 217.

[251] D. Lata, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J.J. Fernández, J.M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, *41*, 30.

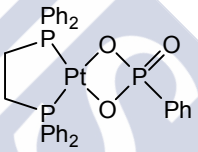
[252] J.M. Antelo, L. Adrio, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, A. Fernández, J.M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2011**, 368.

[253] C.A. Tolman; *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.



1.7.1. LIGANDOS DIFOSFINA QUELATO

Cuando actúa como ligando bidentado quelato,[254−256] el tamaño más estable del anillo con un ángulo de enlace P−M−P de 90º es de cinco miembros. Se conocen muchos complejos con 1,2−bis(difenilfosfina) etano, dppe, como el mostrado a continuación:



1.7.2. LIGANDOS DIFOSFINA PUENTE.

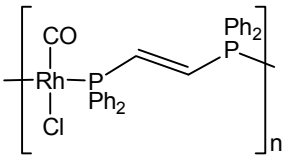
Es muy frecuente que el ligando dppm actúe como ligando bidentado puente entre los dos átomos metálicos,[257] al igual que las difosfinas *trans*−dppe, dppe y dppb.

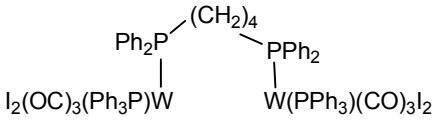
[254] J. Martínez, L.A. Adrio, J.M. Antelo, M.T. Pereira, J.J. Fernández, J.M. Vila, *Polyhedron,* **2006**, *25*, 2848.

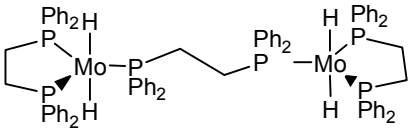
[255] J.M. Antelo, L. Adrio, B. Bermúdez, J. Martínez, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, J.M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 83.

[256] R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, L.Naya, J.M. Ortigueira, J.M. Vila, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.,* **2012**, *720*, 30.

[257] L. Adrio, J.M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M.T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.,* **2009**, *694*, 1273.







1.7.3. LIGANDOS DIFOSFINA MONODENTADA

Se ha logrado sintetizar y aislar compuestos en los cuales la difosfina actúa como ligando monodentado, es decir, no todos los átomos donadores de la difosfina se encuentran coordinados al metal. Esto no suele ser habitual, dado que los ligandos polidentados tienden a utilizar todos sus átomos donadores susceptibles de coordinación al reaccionar con el sustrato metálico [258]

[258] D. Lata, M.T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J.J. Fernández, J.M. Vila, *Polyhedron,* **2012**, *41*, 30.

1.8. FERROCENO

La síntesis y aislamiento del ferroceno se debe, de forma independiente, a dos grupos de investigación, Kealy y Pauson de la Duquesene University,[259] y Miller de la British Oxygen Company,[260] a finales de 1951 y principios de 1952, respectivamente.

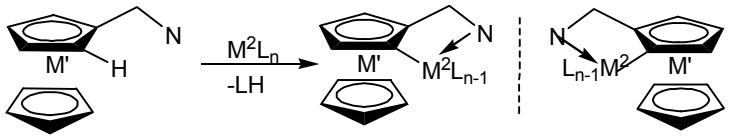
Posteriormente, la determinación estructural del ferroceno reveló la existencia de un metal Fe "emparedado" por dos ligandos ciclopentadienilo (Cp), los cuales están en planos paralelos.

Los ligandos Cp están enlazados fundamentalmente de forma covalente al átomo de Fe, y cada uno puede rotar libremente con respecto al otro. Este nuevo tipo de compuestos organo−férricos presentan anillos aromáticos, son altamente estables y solubles en la mayoría de disolventes orgánicos.[261−266]

Estos importantes descubrimientos en la química organometálica moderna no sólo expanden el concepto de enlace químico, sino que también son la base para el desarrollo de la química del ferroceno y de otros metalocenos. Uno de los desarrollos más sobresalientes en esta área en las últimas décadas es la ciclometalación de derivados del ferroceno. La ciclometalación del ferroceno y de otros metalocenos tiene como resultado la formación de metalocenos ciclometalados quirales planos.

---

[259] T.J. Kealy y P.L. Pauson; *Nature*, **1951**,*168*,1039.
[260] S.A. Miller, J.A. Tebboth y J.E. Tremaine; *J. Chem. Soc*., **1952**, 632.
[261] G. Wilkinson, M. Rosenblum y R.B. Woodward; *J. Am. Chem. Soc*., **1952**, *74*, 2123
[262] R. B. Woodward, M. Rosenblum y M.C. Whiting; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3458.
[263] P.F. Eiland y R. Pepinsky; *J. Am Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 4971.
[264] G. Wilkinson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 6148.
[265] E.O. Fischer y W. Pfab; *Z. Naturforsch*., **1952**, *B 7,* 377.
[266] J.D. Dunitz y L.E. Orgel; *Nature*, **1953**, *171*, 121.



Si comparamos la ciclometalación del ligando ferrocenilo con la del ligando fenilo, el mayor carácter aromático del primero debería facilitar más el ataque electrofílico del átomo de carbono sp^2 por el paladio(II).[267−269]

Debido a ello, han aparecido trabajos referidos a la ciclometalación de ferroceno con metales de transición.[270] Entre los complejos descritos son muy escasos los trabajos relacionados con la reactividad de los mismos con difosfinas, probablemente debido al proceso de descomposición que sufren los complejos ciclometalados de paladio(II) que contienen fosfinas o difosfinas, especialmente en disolución.[271] Los primeros ejemplos de ciclopaladatos de ferroceno con difosfinas quelato que se conocen contienen las fosfinas bis(difenilfosfina)1,1'−binaftilo y bis(difenilfosfina)etano.[272,273]

[267] A.D. Ryabov y A.K. Yatsimirski; *Inorg. Chem.*, **1984**,*789*, 23.

[268] A.D. Ryabov, I.K. Sakodinskaya y A.K. Yatsimirski; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2629.

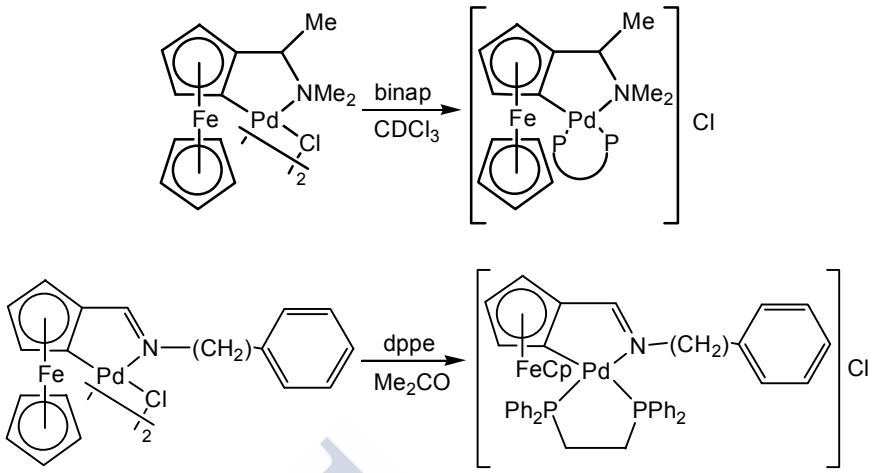
[269] J. Blanco, E. Gayoso, J.M. Vila, M. Gayoso, C. Maichle-Mössmer y J. Strähle; *Z. Naturforsch.*, **1993**, *B48,* 906.

[270] M. Benito, C. López y X. Morván; *Polyhedron*, 1999, *18,* 2583.

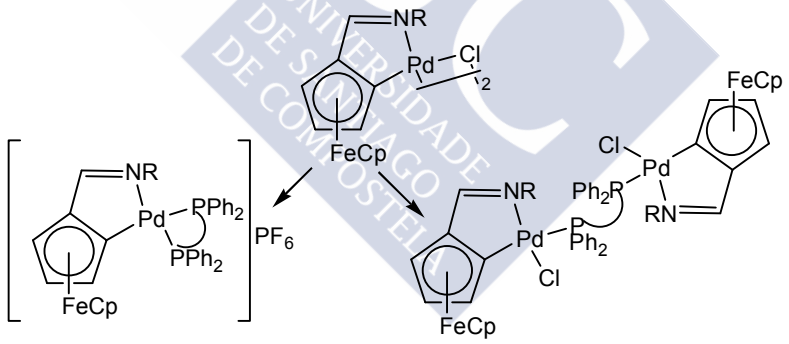
[271] J.M. Vila, T. Pereira, A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. López-Torres y A. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 176

[272] C. López, R. Bosque, D. Sainz, X. Soláns y M. Font-Bardía; *Organometallics*, **1997**, *16,* 3261.

[273] C. López, J. Sales, X. Soláns y R. Zquiak; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2321



En esta memoria se describe la reactividad de varios compuestos ciclometalados de paladio(II) derivados de ferroceno con ligandos monofosfina y difosfina. En el caso de ligandos difosfina éstos pueden actuar como bidentados puente[274] o quelato.[275]



[274] J. Martínez, M. Mariño, M. Caamaño, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, E. Gayoso, M. López-Torres, J.M. Vila, *J.Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 92.

[275] J.M. Vila, E. Gayoso, M.T. Pereira, M. Mariño, J. Martínez, J.J. Fernández, A. Fernández y M. López Torres; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *577*, 637.

1.8.1. CICLOPALADACIÓN DE FERROCENILIMINAS

1.8.1.1. CICLOPALADACIÓN DE MONOFERROCENILIMINAS

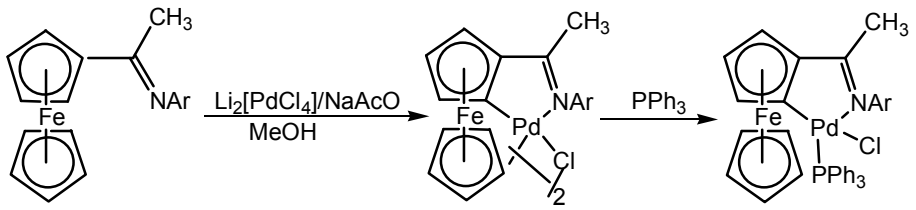
El estudio de los derivados ciclopaladados de ferroceno se ha incrementado en las dos últimas décadas debido a la extensa variedad de nuevas e interesantes aplicaciones en diferentes campos. [276–279]

Los buenos resultados obtenidos en la ciclomercuriación de ferroceniliminas[280] y el gran interés en la química de coordinación intramolecular induce a llevar a cabo la reacción de ciclometalación usando complejos de metales de transición, tales como paladio y platino, como agentes metalantes.

Duff y Shaw *et al*.[281,282] han mostrando que el ion acetato promueve reacciones de metalación internas y Sokolov *et al*.[283] demostraron, además, que el ion acetato no sólo sirve como agente que consume el cloruro de hidrógeno liberado en la ciclopaladación, sino que también participa en la formación del estado de transición de la reacción. Como era de esperar, se observa que las bases de Schiff del tipo ferrocenilcetiminas sufren la metalación fácilmente cuando se tratan con cantidades equimolares de $Li_2[PdCl_4]$ y NaAcO produciendo un sólido de color rojo cristalino, que es un complejo tetrametálico con ligandos cloro

[276] C. López y R. Bosque; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *524*, 247.
[277] G. Zhao, Q. Wang y T.C.W. Mak; *Organometallics*, **1998**, *17*, 3437.
[278] R. Bosque, C. López, X. Solans y M. Font-Bardía; *Organometallics*, **1999**, **18**, 1267.
[279] C. López, A. Caubet, X. Solans y M. Font-Bardía; *J. Organomet. Chem*., **2000**,*598*, 87.
[280] S.Q. Huo, Y.J. Wu, Y. Zhu y L. Yang; *J. Organomet. Chem*., **1994**, *470*, 17
[281] J.M. Duff y B.L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1972**, 2219.
[282] J.M. Duff, B.E. Mann, B.L. Shaw y B. Turtle; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., **1974**, 139.
[283] L.L. Troitskaya, S.T. Ovseenko, V.I. Sokolov y M. Gruselle; *Russ. Chem. Bull.*, **1998**, *47*, 1382.

puente.[284] Ese compuesto se convierte en un derivado dimetálico por tratamiento con trifenilfosfina.



Ar = *p*-$OCH_3C_6H_4$ (a), *p*-$CH_3C_6H_4$ (b), C_6H_5 (c), *p*-ClC_6H_4 (d), *p*-BrC_6H_4 (e), *p*-IC_6H_4 (f), *p*-$NO_2C_6H_4$ (g), m-$CH_3C_6H_4$ (h), *m*-ClC_6H_4 (i), *m*-BrC_6H_4 (j), *m*-$NO_2C_6H_4$ (k), *o*-ClC_6H_4 (l)

Por el contrario, la misma reacción con $Li_2[PdCl_4]$ en ausencia de NaAcO conduce a la formación de una pequeña cantidad del compuesto ciclometalado anteriormente descrito, junto con una considerable cantidad de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$.[255]

La estructura cristalina del compuesto ciclometalado con ligando trifenilfosfina se ha determinado por difracción de rayos X. Dicha estructura indica que el anillo ciclopentadienilo sustituido está metalado en posición *orto*, lo que da lugar a un metalociclo de cinco miembros. También se han sintetizado compuestos ciclometalados como el $[Pd\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(\eta^5\text{-}C_5H_3CPh{=}NAr)\}Cl(PPh_3)]$ siguiendo el mismo procedimiento.[285]

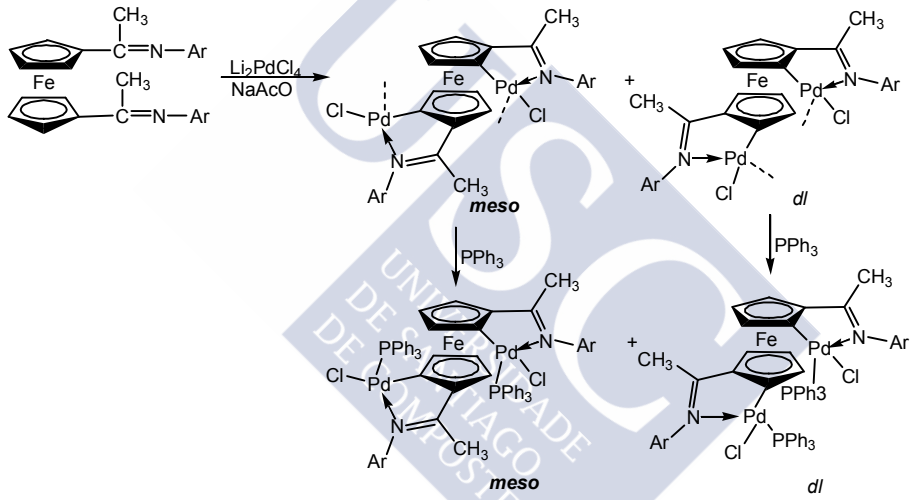
1.8.1.2. DOBLE CICLOPALADACIÓN DE BISFERROCENILIMINAS

La química de compuestos ciclometalados de paladio, especialmente aquéllos que contienen nitrógeno como átomo donador está siendo

[284] S.Q. Huo, Y.J. Wu, C.X. Du, Y. Zhu, H.Z. Yuan y X.A. Mao; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, 139.
[285] Y.J. Wu, Y.H. Liu, K.L. Ding, H.Z. Yuan y X.A. Mao; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *505*, 37.

extensamente estudiada. Sin embargo, la doble ciclopaladación de ferrocenos 1,1'−disustituidos es escasa. Los primeros compuestos doblemente ciclopaladados descritos son 1,1'−diacetilferroceno bis(acetilhidrazona)[286] y *N*, *N*, *N*', *N*'−tetrametilferroceno−1,1'−dicarbotiamida.[287]

La doble ciclopaladación de compuestos 1,1'−bis[1−(arilimino)-etil]ferroceno con $Li_2[PdCl_4]$, seguida de tratamiento con PPh_3 da lugar a estereoisómeros *meso* y *dl* de bis(paladio)complejos. Se ha sugerido un mecanismo de reacción para la formación de estereoisómeros en la ciclopaladación,[288] como el que se describe a continuación:



1.8.2. CICLOPLATINACIÓN DE FERROCENILIMINAS

1.8.2.1. CICLOPLATINACIÓN DE MONOFERROCENILIMINAS

Al contrario de lo que sucede con la ciclomercuriación y ciclopaladación, en cuanto a su amplio estudio, sólo hay unos pocos

[286] M. Sugimoto y M. Nonoyama; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1979**, *15*, 405.

[287] K. Hamamura, M. Kita, M. Nonoyama y J. Fujita; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *463*, 169.

[288] Y.J. Wu, Y.H. Liu, L. Yang y Q.X. Zhu; *Polyhedron*, **1997**, *16*, 335

ejemplos de ciclopalatinación de derivados de ferroceno que contienen nitrógeno como átomo donador.[289,290] El primer derivado de ferroceno ciclopalatinado ha sido sintetizado por Sokolov *et al*.,[289] mediante reacción de transmetalación.

La ciclopalatinación directa de derivados de ferroceno se consigue usando *cis*−[Pt(DMSO)$_2$Cl$_2$].[291,292] El bis(hexafluoroacetilacetonato)platino también es un buen agente para la obtención de compuestos ciclometalados de platino con la 2−ferrocenilbenzotiazolina, dando lugar a un nuevo complejo hexanuclear de Pt(II), el cual tiene un anillo de seis miembros Pt_3S_3 con puentes tiolato.[293] En cualquier caso, el *cis*−[Pt(DMSO)$_2$Cl$_2$] es todavía el compuesto más usado en la ciclopalatinación directa.

La reacción de ferroceniliminas con *cis*−[Pt(DMSO)$_2$Cl$_2$] en presencia de NaAcO conduce a compuestos ciclopalatinados.[262] En ausencia de NaAcO, se obtienen los correspondientes complejos coordinados. Varios ejemplos experimentales muestran que estos compuestos son intermedios estables antes de que se produzca el metalociclo.

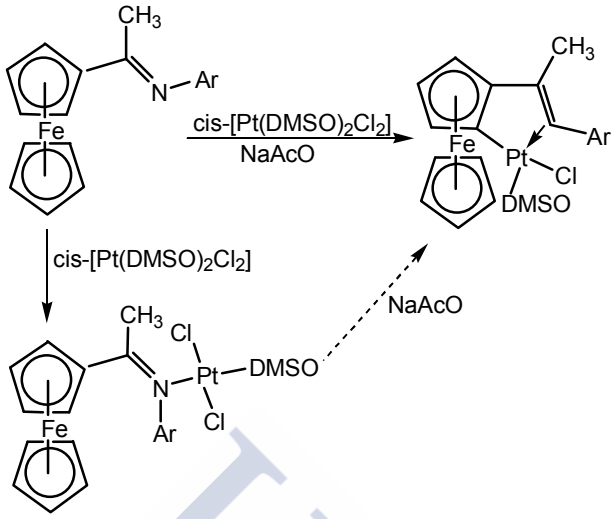
[289] L.L. Troitskaya y V.I. Sokolov; *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *328*, 169

[290] P.R.R. Ranatunge-Bandarage, J. Simpson, N.W. Duffy, S.M. Johnston y B.H. Robinson; *Organometallics*, **1994**, *13*, 511.

[291] E.L. Headford, R. Mason, P.R. Ranatunge-Bandarage, B.H. Robinson y J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, *8*, 601.

[292] Y.J. Wu, L. Ding, H.X. Wang, Y.H. Liu, H.Z. Yuan y X.A. Mao; *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *535*, 49.

[293] Nagasawa, T. Kawamoto, H. Kuma y Y. Kushi; *Chem. Lett.*, **1996**, *11*, 921.



Ar= *p*-$CH_3OC_6H_4$ (a), *p*-$CH_3C_6H_4$ (b), C_6H_5 (c), *p*-ClC_6H_4 (d), *p*-BrC_6H_4 (e), *p*-IC_6H_4 (f), *p*-$NO_2C_6H_4$ (g), *m*-$CH_3C_6H_4$ (h),*m*-ClC_6H_4 (i), *m*-$NO_2C_6H_4$ (j), *o*-$CH_3C_6H_4$ (k), *o*-ClC_6H_4 (l)

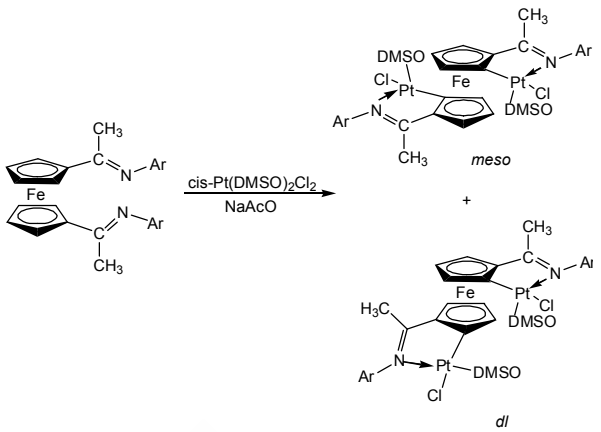
Un estudio de la actividad antitumoral revela que sólo los compuestos cicloplatinados de la figura anterior tienen propiedades antiproliferativas.[294]

1.8.2.2. DOBLE CICLOPLATINACIÓN DE BISFERROCENILIMINAS

Cuando se usan 1,1'−bis(ferrocenilcetiminas) (R=CH_3) en la reacción de cicloplatinación, se generan los estereoisómeros *meso* y *dl*,[295] como se muestra a continuación:

[294] L. Ding y PhD Thesis; Zhengzhou University, Zhengzhou, China, **1998**.

[295] L. Ding, D.P. Zou y Y.J. Wu; *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2511.



De la misma forma que en la ciclopaladación, la isomería podría ser atribuida a la cicloplatinación secuencial de los dos anillos ciclopentadienilo.

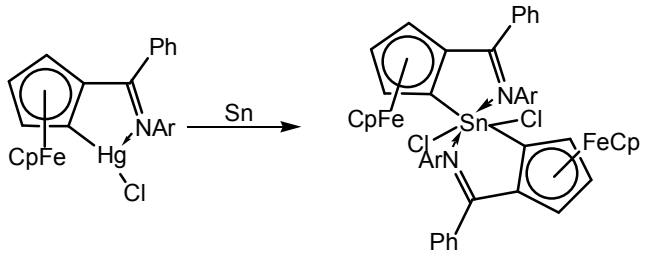
1.8.3. TRANSMETALACIÓN DE FERROCENILIMINAS CICLOMETALADAS

La reacción de transmetalación es uno de los métodos más poderosos para sintetizar compuestos organometálicos que no se pueden obtener por ciclometalación directa.

Las ferroceniliminas con estaño sólo se han podido sintetizar vía transmetalación de los correspondientes compuestos ciclomercuriados o ciclopaladados, con estaño metálico.[296,297] Los compuestos se obtienen con rendimiento elevado.

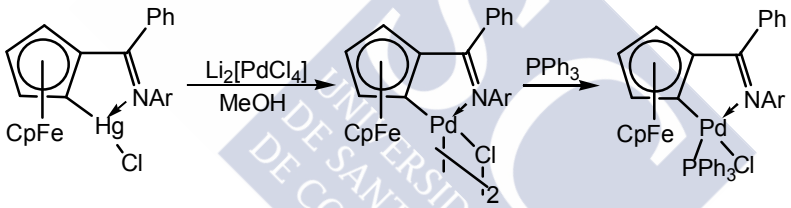
[296] Y.J. Wu, L. Ding, Z.X. Zhou, C.X. Du y W.L. Wang; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *564*, 233.

[297] Y.J. Wu, X.L. Cui, J.J. Hou, L.R. Yang, M. Wang, C.X. Du y Y. Zhu; *Acta Chim. Sin.*, **2000**, *58*, 871.



Ar= *p*-$OCH_3C_6H_4$ (a), *p*-$CH_3C_6H_4$ (b), C_6H_5 (c), *p*-ClC_6H4 (d), *p*-BrC_6H_4 (e), *m*-$CH_3C_6H_4$ (f), *m*-ClC_6H_4 (g), *m*-BrC_6H_4 (h)

También se han obtenido compuestos ciclopaladados de benzoilferroceno vía reacción de transmetalación de ferrocenilcetiminas mercuriadas, con $Li_2[PdCl_4]$. Los productos resultantes se tratan con trifenilfosfina dando lugar a los correspondientes derivados con rendimiento elevado.



Estos mismos productos se han obtenido por ciclopaladación directa de ferrocenilcetiminas con $Li_2[PdCl_4]$, seguido de tratamiento con trifenilfosfina. Los rendimientos son generalmente más bajos que los obtenidos por el procedimiento de transmetalación.

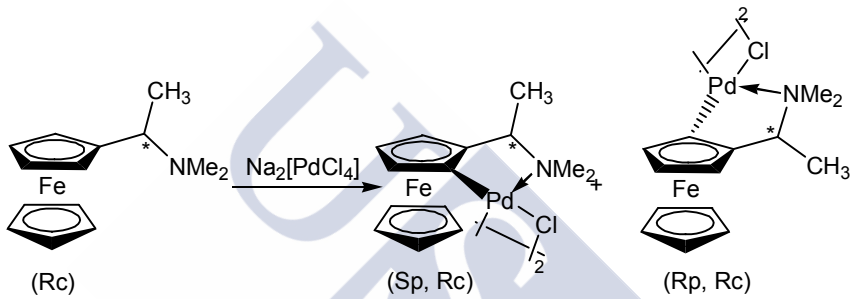
1.8.4. ESTEREOQUÍMICA DE LA CICLOMETALACIÓN Y TRANSMETALACIÓN

El ferroceno es una estructura ideal para la introducción de quiralidad plana.

Los ferrocenos 1,2−disustituidos ópticamente activos tienen gran interés, por sus aplicaciones en la ciencia de materiales, síntesis

asimétrica, catálisis, fotoquímica y química bioinorgánica.[298−301] Algunos derivados ciclometalados del ferroceno que son quirales planos, se han usado en procesos industriales.[302,303] Por todo ello, hay una gran demanda de desarrollo de métodos nuevos y eficientes para sintetizar ferrocenos quirales planos.

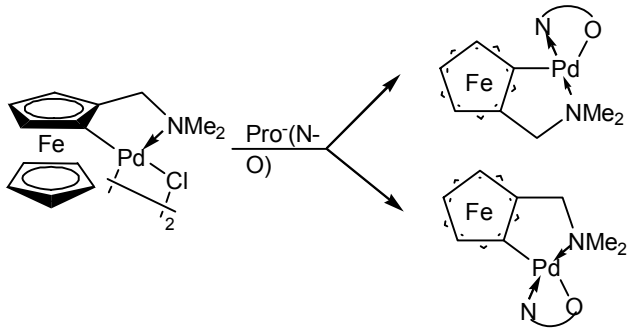
Generalmente la quiralidad plana en el ferroceno se puede inducir usando un sustrato quiral. El siguiente ejemplo, descubierto por Sokolov *et al*. es una muestra de ello,[304]



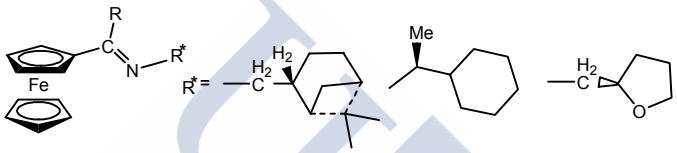
Cuando el compuesto quiral *N*,*N*−dimetilaminoetilferroceno se hace reaccionar con tetracloropaladato sódico, se induce la quiralidad plana.

Nonoyama *et al*.[305] han sido los primeros en descubrir la resolución óptica de derivados de ferroceno ciclometalados usando un aminoácido como auxiliar quiral,

[298] A. Togni y T. Hayashi; Ferrocene: Homogeneous Catalysis, *Organic Synthesis and Material Science*, VCH, Weinheim, **1995**.
[299] A. Togni y R.L. Halterman (Eds); *Metallocenes*, vol. 2, VCH, Weinheim, **1998**.
[300] Enders, R. Peters, R. Lochtman y J. Runsink, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *16*, 2893.
[301] W.P. Wang, X.L. Hou, L.X. Dai y X.W. Dong, *Chem. Commun.*, **2000**, *16*, 1483.
[302] J. McGarrity, F. Spindler, R. Fuchs y M. Eyer, *Eur. Pat. Appl.*, EP 624 587 A2, **1995**.
[303] H.U. Blaser y F. Spindler; *Top. Catal.*, **1997**, *4*, 275.
[304] V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya y O.A. Reutov; *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *133*, C28.
[305] T. Komatsu, M. Nonoyama y J. Fujita; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, *54*, 186.



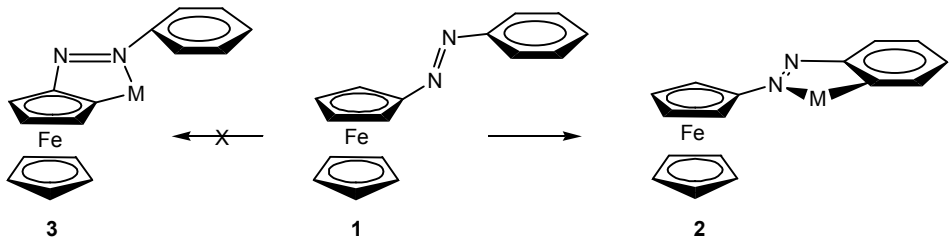
Recientemente, Mak *et al*. han estudiado la ciclopaladación asimétrica de ferroceniliminas quirales.



1.8.5. METALACIÓN DE AZOFERROCENOS

El ferroceno y sus derivados son más reactivos que el benceno frente a agentes electrófilos y metalantes como butil−litio y fenilsodio. Por tanto, parece posible que el fenilazoferroceno **1** pueda sufrir metalación preferencial en el anillo ciclopentadienilo sustituido, dando lugar al compuesto **3**, sin embargo eso no sucede. El primer ejemplo de *orto*metalación fue descubierto por Kleiman y Dubeck.[306] La reacción entre fenilazoferroceno y niqueloceno da lugar al compuesto **2a**, el cual es difícil de separar del compuesto de partida.

[306] J.P. Kleiman y M. Dubeck; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1544.



3 **1** **2**

a: M = NiC_5H_5

b: M = PdC_5H_5

La paladación de azobenceno fue realizada por vez primera por Cope y Sieckman;[307] y más tarde sufre modificaciones que acortan el tiempo de reacción y mejoran los rendimientos.[308]

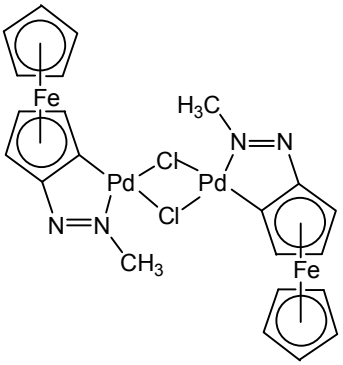
Los productos de la metalación no surgen de una competición entre dos sistemas aromáticos, aunque puede ser que la fuerte electrodonación del grupo ferrocenilo cause la activación inductiva del grupo fenilo. Es probable que las diferencias entre la reactividad del enlace C−H ciclopentadienilo y fenilo junto con la entalpía desfavorable que requiere la formación de un sistema de anillos fusionados 5−5, **3**, dé lugar a que se produzca el sistema 5−6, **2**.

Sin embargo, cuando el fenilazoferroceno se sustituye por metilazoferroceno y se trata con cloruro de paladio se obtiene un compuesto ciclometalado en donde el paladio está unido al átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo.[309]

[307] A.C. Cope y R.W. Siekman; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3272.

[308] H. Takahashi y J. Tsuji; *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *10*, 511.

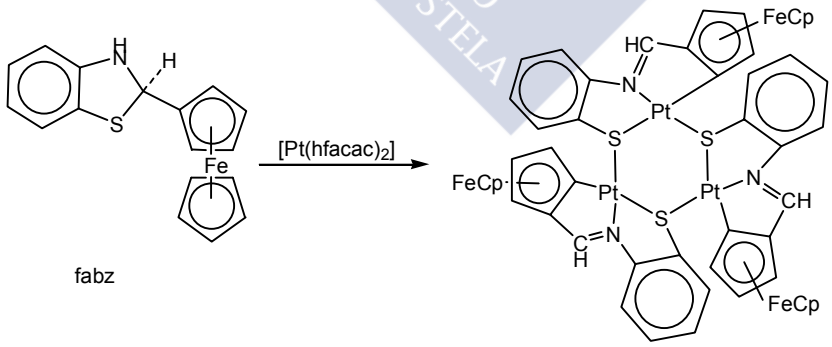
[309] G.R. Knox, P.L. Pauson y D. Willison; *Journal of Organometallic Chem.*, **1993**, *450*, 177.



1.8.6. COMPUESTOS CICLOPLATINADOS CON ÁTOMOS DONADORES C, N, S

El primer compuesto ciclometalado de platino(II) trinuclear con átomos donadores C, N, S se obtiene por tratamiento de 2−(ferrocenilmetilenamino)bencenotiol con [Pt(hfacac)$_2$]. El complejo obtenido presenta un anillo de seis miembros Pt_3S_3 con puentes tiolato y tres grupos ferrocenilo ciclometalados.

La geometría alrededor de cada átomo de platino es plano−cuadrada, y los dos átomo de S están situados en posición *cis*, ejerciendo la función de átomo puente entre los átomos de platino.



fabz

1.9. APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS

La química de los compuestos ciclometalados ha experimentado un rápido desarrollo en los últimos años. Esto es debido a que sus aplicaciones, en un principio centradas en la síntesis orgánica, se han ido extendiendo a otras muchas ramas de la química e incluso a otras ciencias. Los compuestos de los metales de transición son generalmente útiles en síntesis orgánica debido a la habilidad del metal para activar sus ligandos. Así, muchas reacciones de compuestos ciclometalados constituyen nuevos caminos para la síntesis de compuestos orgánicos.[310−312] La mayoría de dichas reacciones están basadas en inserciones de moléculas pequeñas en el enlace σM−C, tales como alquenos, alquinos, CO o isocianuros orgánicos. [313−316]

Más recientemente se ha descubierto que ciertos compuestos ciclometalados, especialmente los compuestos dinucleares de platino(II) derivados de ligandos [C,N,N], presentan propiedades fotoquímicas, fotofísicas y electroquímicas muy interesantes.[317−322]

---

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

[311] R. N. Prabhu, R. Ramesh, *Tetrahedron Lett.,* **2013**, *54*, 1120.

[312] R. N. Prabhu, R. Ramesh, *Tetrahedron Lett.,* **2012**, *53*, 5961.

[313] A.D. Ryabov, *Sinthesis*, **1985**, *3* ,233

[314] M. Pfeffer, J. Sutter, A. DeCian y J. Fischer; *Organometallics*, **1993**,*12*, 1167.

[315] M. Pfeffer; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1990**, *109*, 567.

[316] A.J. Deeming y I.P. Rothwell; *Pure & Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 335.

[317] A. von Zelewsky, A.P. Suckling y H. Stoeckli-Evans; *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4585.

[318] M. Maestri, D. Sandrini, A. von Zelewsky y C. Deuschel-Cornioley; *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2476.

[319] M.C. Tse, K.K. Cheung, M.C.W. Chan y C.M. Che; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 2295.

[320] X.-Q. Hao; J.-F. Gong; C.-X. Du; L.-Y. Wu; Y.-J. Wu; M.-P. Song, *Tetrahedron Lett.,* **2006**, *47*, 5033.

[321] K. Soo-Byung, L. Jia-Sheng, W. Suning, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 616

Estos compuestos pueden actuar como nuevas sondas luminiscentes para micelas SDS[323] o inhibidores luminiscentes para ADN.[324] También presentan aplicaciones farmacológicas. En algunos compuestos ciclometalados se ha observado actividad antitumoral, en concreto ciertos compuestos *orto*−metalados de Pt se unen mediante enlace covalente al ADN presentando por tanto actividad citotóxica[325−333] y compuestos metalados policíclicos de paladio(II) funcionan de forma similar que medicamentos antitumorales de platino.[334−336]

Los compuestos ciclometalados también son utilizados como catalizadores[337], especialmente en reacciones de hidrogenación.[338]

---

[322] A.Tronnier, S. Metz, G. Wagenblast, I. Muensterb, T. Strassner, *Dalton Trans.,* **2014**, *43*, 3297.

[323] L.Z. Wu, T.C. Cheung, C.M. Che, K.K. Cheung y M.H.W. Lam; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 1127.

[324] H.Q. Liu, T.C. Cheung y C.M. Che; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1039.

[325] R. Navarro, J. García, E.P. Urriolabeitia, C. Cativiela y M.D. Díaz de Villegas; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *490*, 35.

[326] J.D. Higgins; *J. Inorg. Biochem.*, **1993**, *49*, 149.

[327] C. Navarro-Ranninger, J. López Solera, J.M. Pérez, J.M. Massaguer y C. Alonso; *Applied Organomet. Chem.*, **1993**, *7*, 57.

[328] A. I. Matesanz, C. Joie, P. Souza, *Dalton Transactions,* **2010**, *39*, 7059.

[329] A. A. Ibrahim, H. Khaledi, P. Hassandarvish, H. Mohd Ali, H. Karimian, *Dalton Transactions,* **2014**, *43*, 3850.

[330] A. I. Matesanz, C. Hernandez, A. Rodriguez, P. Souza, *Dalton Transactions,* **2011**, *40*, 5738.

[331] P. Kalaivani, R. Prabhakaran, F. Dallemer, P. Poornima, E. Vaishnavi, E. Ramachandran, V.V. Padma, R. Renganathan, K. Natarajan, *Metallomics,* **2012**, *4*, 101.

[332] E. Budzisz, R. Bobka, A. Hauss, J.N. Roedel, S. Wirth, I. P. Lorenz, B. Rozalska, M. Wieckowska-Szakiel, U. Krajewska, M. Rozalski, *Dalton Transactions,* **2012**, *41*, 5925.

[333] D.A.K. Vezzu, Q. Lu, Y.H. Chen, S. Huo, *J. Inorg. Biochem.*, **2014**, *134*, 49.

[334] G.R. Newkome, M Onishi, W.E. Puckett y W.A. Deutsch; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4551.

[335] S. Cruz, S. Bernès, P. Sharma, R. Vazquez, G. Hernández, R. Portillo, R. Gutiérrez, *Appl. Organomet. Chem.,* **2010**, *24*, 8.

[336] A. Garoufis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.,* **2009**, *253*, 1384.

[337] Y. Huang, Y. Li, P.H. Leung, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4865.

Se ha descubierto que muchos compuestos ciclometalados son metalomesógenos: cristales líquidos que contienen metales, combinando por tanto las características físicas de los compuestos de coordinación con las de las moléculas orgánicas que dan lugar a cristales líquidos.[339,340]

Las ferrocenilliminas pueden presentar actividad antibacterial y fúngica[341]. Las ferrocenilliminas ciclopaladadas ópticamente puras son útiles en la resolución de mezclas racémicas de α−aminoácidos. Por ejemplo, usando el dímero quiral R−(+)−{Pd[(η^5−C_5H_5)Fe (η^5−C_5H_3CMe=NAr)](μ−Cl)}$_2$ (Ar = p−$CH_3C_6H_4$), la resolución óptica de mezclas racémicas α−aminoácidos es llevada a cabo con éxito.[342]

Las ferrocenilliminas ciclopaladadas {Pd[(η^5−C_5H_5)Fe (η^5−C_5H_3CMe=NAr)]Cl(PPh_3)} (Ar=p−$CH_3C_6H_4$, m−BrC_6H_4) se han usado con éxito como portadores para preparar una nueva clase de electrodos aniónicos selectivos de membrana polímera (sensores químicos).[343]

[338] L.N. Lewis; *J. Am. Chem. Soc.,* **1986**, *108*, 743.

[339] M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano y A. Escurra; *Angew. Chem., Int. De. Engl.*, **1993**, *32*, 1203.

[340] D.P. Lidon y J.P. Rourke; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 1741.

[341] Y.-T. Liu, G.-D. Lian, D.-W. Yin, B.-J. Su, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2013**, *100*, 131.

[342] X.L. Cui, Y.J. Wu y L.R. Yang; *Chin. Chem. Lett.*, **1999**, *10*, 127.

[343] Z.X. Zhou, S.L. Pan, S.Q. Huo y Y.J. Wu; The International Conference 'Horizons of Organic and Organometallic Chemistry to 100th Anniversary of Academician A.N. Nesmeyanov', **1999**, *vol. II*, 158.

Estos compuestos ciclometalados derivados de ferroceno también se han usado exitosamente como catalizadores altamente activos en reacciones de Heck, Suzuki−Miyaura y catálisis asimétrica[344,345].

Se ha empezado a estudiar compuestos ciclometalados derivados de tiosemicarbazonas como potenciales agentes antitumorales, como son los compuestos de paladio y platino derivados del p−isopropilbenzaldehído tiosemicarbazona, con resultados bastante satisfactorios.[346]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[344] H. Liu, Y. Wu, Y. Zhao, Z. Li, L. Zhang, W. Yang, H. Jiang, C. Jing, H. Yu, B. Wang, Y. Xiao, H. Guo, *J. Am. Chem. Soc.,* **2014**, *136*, 2625

[345] M. Drusan; R. Šebesta, *Tetrahedron,* **2014**, *70*, 759.

[346] A.G. Quiroga, J.M. Perez, I. Lopez-Solera, J.R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso y C. Navarro-Ranninger; *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 1399.

2 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

2.1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Una de las líneas de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela está dedicada a la síntesis y estudio de la reactividad de los compuestos ciclometalados. Se ha estudiado profusamente la ciclometalación de diversos ligandos diferentemente sustituidos, como por ejemplo bases de Schiff[1-14], habiéndose sintetizado compuestos ciclometalados tetranucleares de paladio(II) con ligandos puente acetato o halógeno derivados de los citados ligandos. También se ha estudiado la reactividad de dichos compuestos frente a ligandos neutros monodentados como, por ejemplo, fosfinas terciarias (PRR'_2; R, R'= Ph, Et, Me,...) y frente a ligandos con dos o tres átomos donadores, como es el caso de las difosfinas[15-21] o trifosfinas terciarias, obteniéndose, en

[1] J.M. Vila, M.T. Pereira, E. Gayoso y M. Gayoso, *Transition Met. Chem.*, **1986**, *11*, 342.
[2] W. Hiller, A. Castiñeiras, J.M. Vila, M.T. Pereira, A. Suárez y M. Gayoso, *Acta Cryst.*, **1986**, *C42*, 1136.
[3] J.M. Vila, A. Suárez, M.T:Pereira, E. Gayoso y M. Gayoso, *Poyhedron*., **1987**, *6*, 1003.
[4] M.T. Pereira, J.M. Vila, E. Gayoso, W. Hiller, J. Stralhe y M. Gayoso, *J. Coord. Chem.*, **1988**, *18*, 245.
[5] J.M. Vila, A. Suárez, M.T. Pereira, E. Gayoso y M. Gayoso, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1988**, *18*, 47.
[6] M.T. Pereira, J.M. Vila, A. Suárez, E. Gayoso y M. Gayoso, *Gazz. Chim. Ital.*, **1988**, *118*, 783.
[7] M. Alonso, J.M. Vila, E. Blas Rivero, W. Hiller, J. Strahle y M. Gayoso, *Acta Cryst.*, **1988**, *C44*, 929.
[8] J.M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Romar, J.J. Fernández y M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *401*, 385.
[9] J. Blanco, E. Gayoso, J.M. Vila y M. Gayoso, *Z. Naturforsch*, **1993**, *48b*, 906.
[10] G. Alberdi, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2001**.
[11] A. Rodríguez-Castro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, L. Naya, J.M. Vila , J.J. Fernández, Polyhedron, **2012**, *33*, 13.
[12] J. Martínez, M. Mariño, M. Caamaño, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, E. Gayoso, M. López-Torres, J.M. Vila, *J.Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 92.
[13] L. Adrio, J. M. Antelo, A. Fernández, M.T. Pereira, M. Tato, J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **2007**, *694*, 1273.
[14] L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M.T.Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.,* **2009**, *633*, 734.
[15] J.M. Vila, J.M. Ortigueira, E. Gayoso, M. Gayoso, A. Castiñeiras, W. Hiller y J. Sträle, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *179*, 171.

función de las condiciones de reacción, compuestos dinucleares ciclometalados y no ciclometalados de gran interés estructural.

Se han realizado estudios con ligandos con dos átomos donadores de nitrógeno[22] potencialmente susceptibles de experimentar reacciones de doble metalación, tales como derivados de hidrazonas[23], diaminas[24] y diiminas[25]. Más recientemente se han utilizado como ligandos las semicarbazonas[26] y las tiosemicarbazonas[27–37].

---

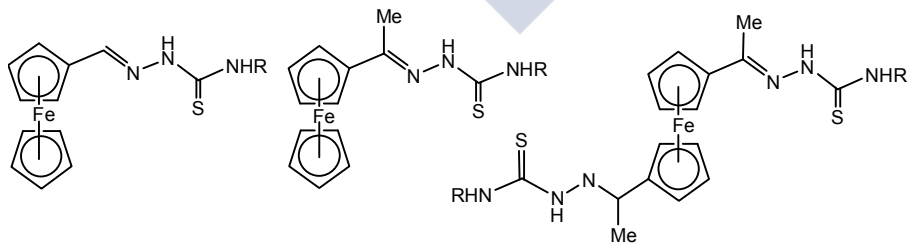
[16] J.M. Vila, M. Gayoso, J.J. Fernández, J.M. Ortigueira y A. Suárez, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2741.
[17] J.M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N.A. Bailey y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *448*, 233.
[18] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, A. Fernández, N.A. Bailey y H. Adams, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 171.
[19] J.M. Vila, M. Gayoso, J.J. Fernández J.M. Ortigueira, A. Fernández, N.A. Bailey y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *471*, 259.
[20] J. Martínez, M. Mariño, M. Caamaño, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, E.Gayoso, M. López-Torres, J.M. Vila, *J.Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 92
[21] J.M. Antelo, L. Adrio, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, A. Fernández, J.M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2011**, 368.
[22] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, D. Lata. J.J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira y H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *566*, 93.
[23] J.L. Casas, E. Gayoso, J.M. Vila, M.T. Pereira y M. Gayoso, *Synth. React. Inorg Met. Org. Chem.,* **1991**, *21*, 263.
[24] J.M. Vila, M.T. Pereira, M. Gayoso, M.C: Rodríguez, J.M. Ortigueira y M. Thorton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *426*, 267.
[25] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López, G. Alonso, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *445*, 287.
[26] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J.J. Fernández y A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *556*, 21.
[27] A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M.T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J.J. Fernández y J.M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613.
[28] J.M. Vila, M.T. Pereira, A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. López-Torres y A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 176.
[29] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J.J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres y H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193.
[30] D. Lata, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2002**.
[31] M. J. Graña, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2003**.
[32] M. Mariño, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2004**.
[33] L. Adrio, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2006**.
[34] J.M. Antelo, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2009.**
[35] B. Bermúdez, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2014.**
[36] J.M. Antelo, L. Adrio, B. Bermúdez, J. Martínez ,M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres , J.M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 83.

Existen numerosos estudios de derivados de tiosemicarbazonas con diferentes átomos metálicos, sin embargo, son menos numerosos los que describen complejos, que conteniendo Pd como metal, poseen enlace Pd−C.

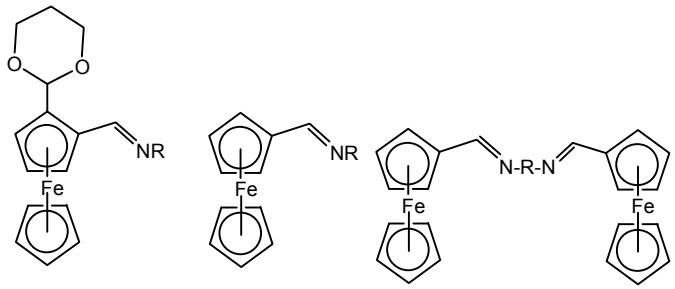
El presente trabajo se planteó en el marco de las investigaciones en curso sobre reacciones de ciclometalación de ligandos potencialmente bidentados [C, N], bases de Schiff, y tridentados [C, N, S], tiosemicarbazonas.

Dado que en la mayoría de las síntesis llevadas a cabo hasta la fecha el átomo de carbono metalado pertenecía a un anillo fenílico, se abordó la síntesis de compuestos ciclometalados en los que dicho átomo formase parte de un sistema aromático distinto, como es el caso de un anillo ciclopentadienilo. Para ello se escogieron derivados del ferroceno, con lo cual el anillo que se metala se halla unido a su vez a un metal de transición, en este caso, el hierro.

Para este estudio se utilizaron ligandos tiosemicarbazona derivados de acetilferroceno y formilferroceno, y ligandos base de Schiff derivados de formilferroceno sustituido y no sustituido, como los que se muestran a continuación, los cuales se hicieron reaccionar con sales de Pd(II) con objeto de obtener los correspondientes compuestos ciclometalados.



[37] D. Lata, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J.J. Fernández, J.M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, *41*, 30.



Una vez marcados los objetivos, se puso en marcha el trabajo de investigación, dejando abierta la posibilidad de incorporación de ideas nuevas relativas a los mismos y en función de resultados no esperados que pudieran surgir.

En primer lugar, se sintetizaron los ligandos:

i) Por una parte, se hicieron reaccionar los correspondientes aldehídos y cetonas derivados de ferroceno con distintas tiosemicarbazidas en la proporción adecuada.

ii) Por otra, los aldehídos derivados de ferroceno se hicieron reaccionar con diferentes aminas para dar lugar a los ligandos base de Schiff.

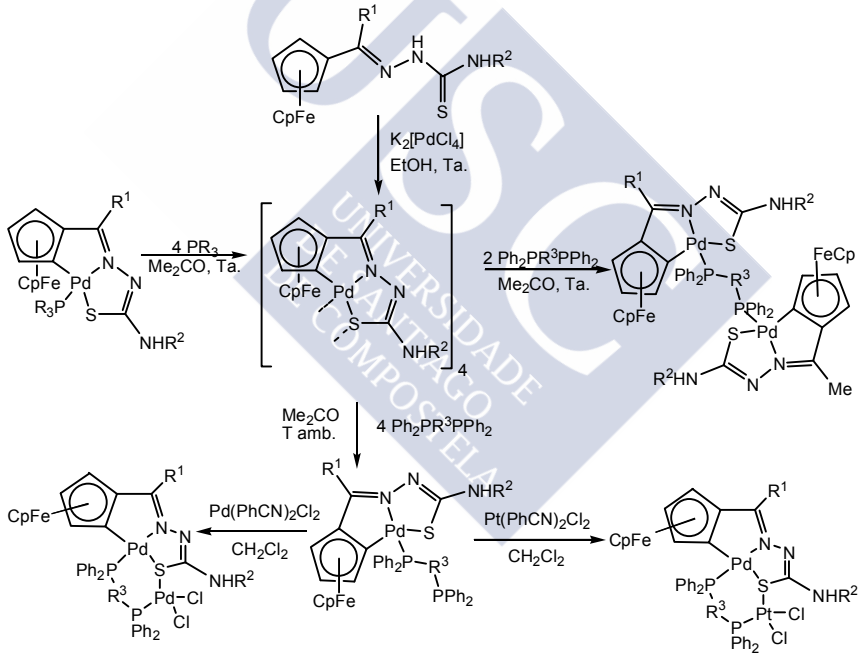
Una vez obtenidos éstos, se procedió a la síntesis de los compuestos ciclometalados haciendo reaccionar los citados ligandos con sales de paladio(II).

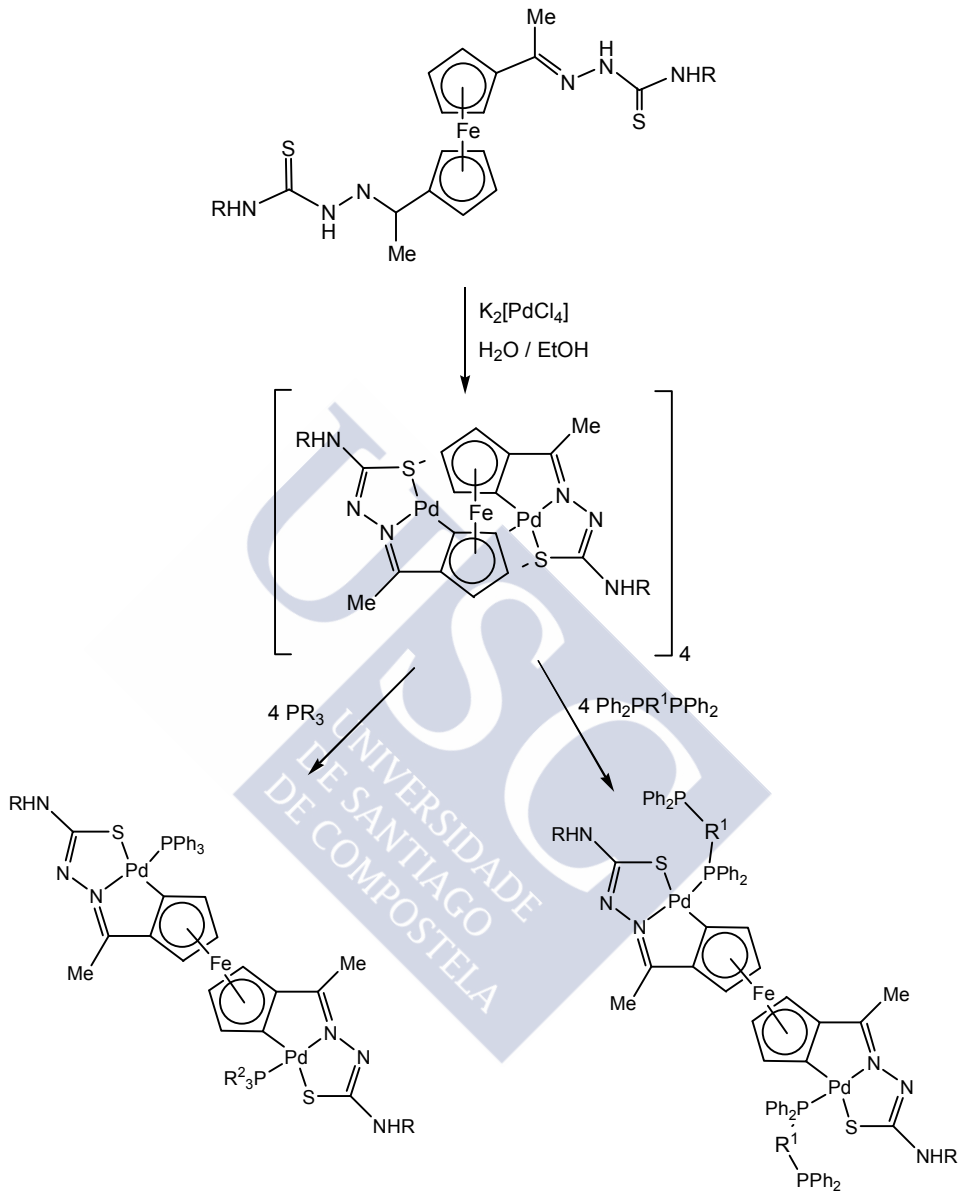
Los compuestos ciclometalados resultantes, una vez caracterizados, se hicieron reaccionar con monofosfinas terciarias y con distintas difosfinas, obteniéndose según el caso, compuestos dinucleares con ligandos monofosfina, difosfina quelato y difosfina terminal, y compuestos tetrametálicos con ligandos difosfina puente entre dos centros metálicos.

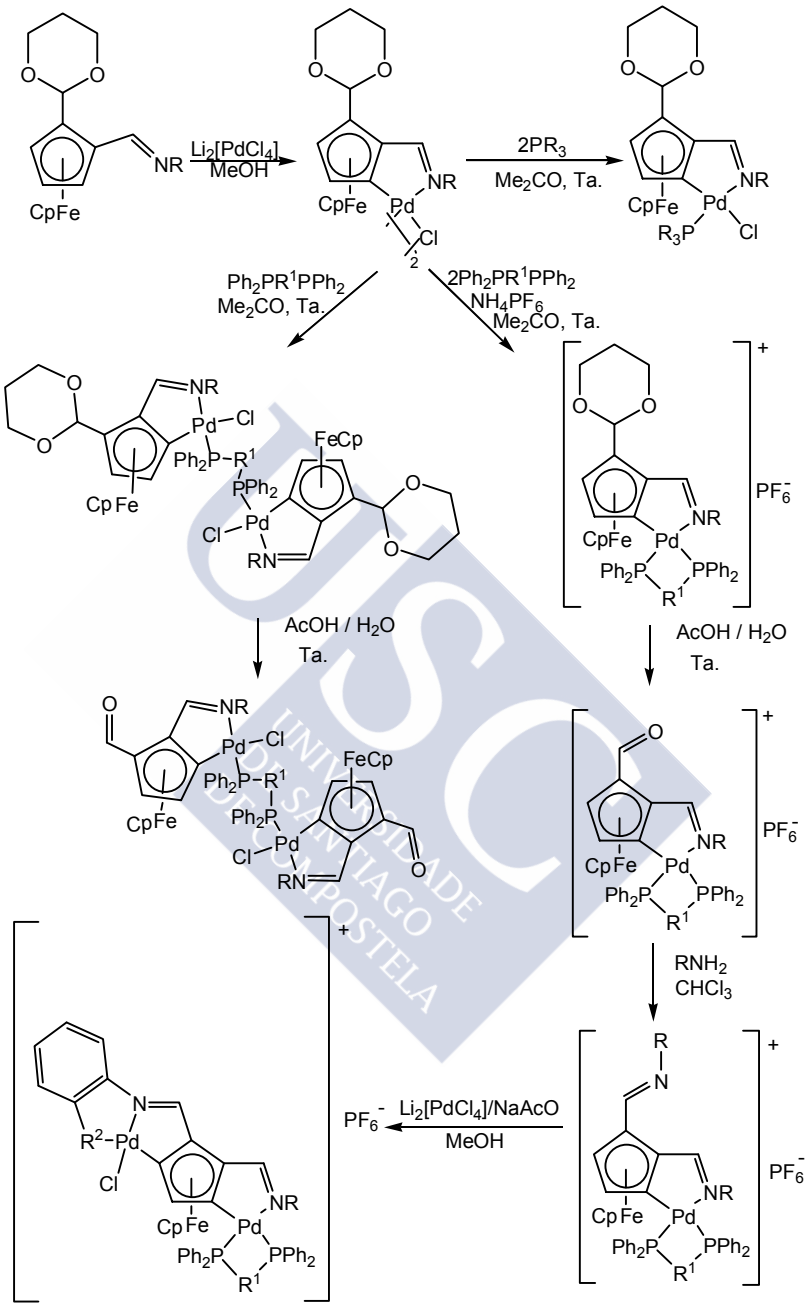
En el caso de los ligandos con el ferroceno unido al grupo dioxanilo, se procedió a la ruptura de dicho grupo para generar un nuevo enlace C=O sobre el anillo, con objeto de poder realizar una nueva condensación y poder obtener una base de Schiff bidentada con dos enlaces Pd−C sobre el mismo anillo ciclopentadienilo del ferroceno.

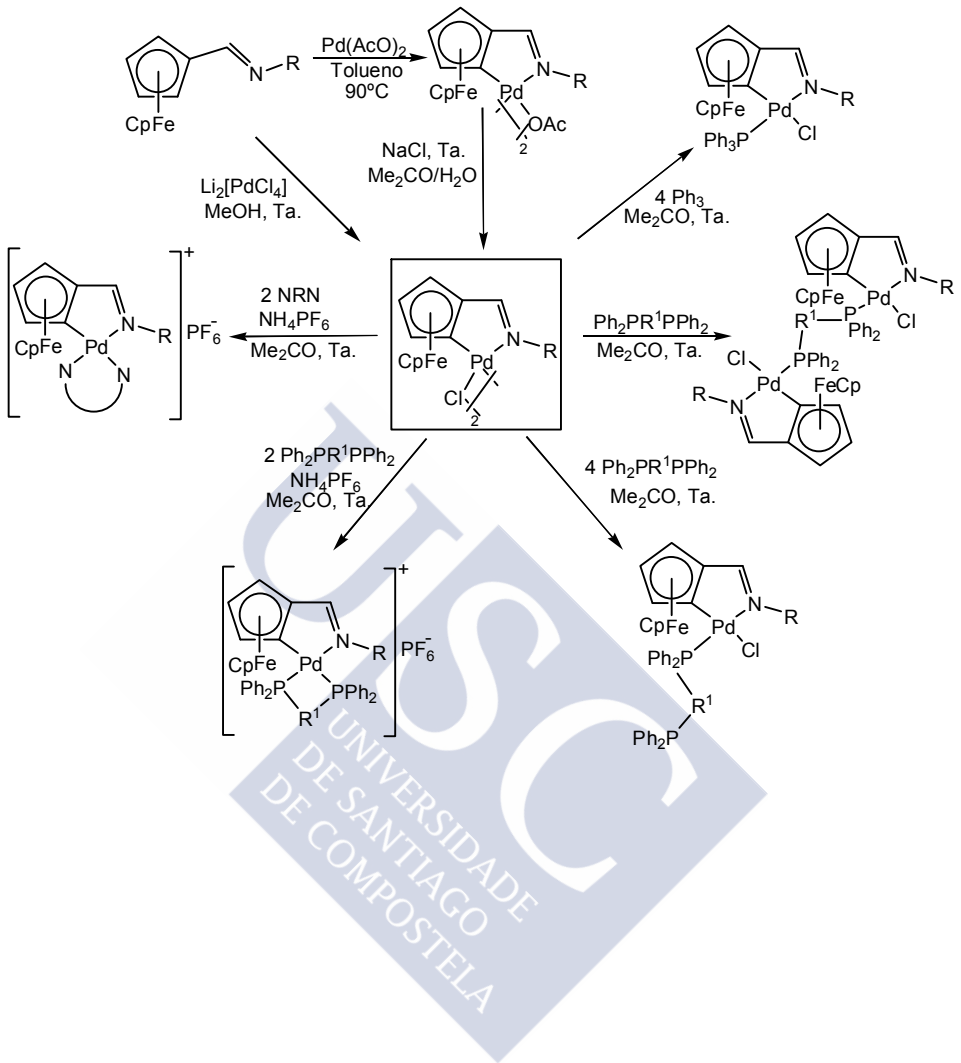
Los productos obtenidos serán caracterizados mediante las técnicas de análisis elemental (C, H, N, S), espectroscopia IR, difracción de rayos X y RMN de ^{1}H y de ^{31}P.

Esquemas generales propuestos




Me
H
N
N
NHR
S
Fe
S
RHN
N
N
H
Me
K2[PdCl4]
H2O / EtOH
RHN
S
Me
N
N
Pd
Fe
Pd
N
N
S
Me
NHR
4
4 PR3
4 Ph2PR1PPh2
RHN
S
PPh3
N
N
Pd
Me
Fe
Me
N
N
Pd
R2 3P
S
NHR
Ph2P
R1
RHN
S
PPh2
N
N
Pd
Me
Fe
Me
N
N
Pd
Ph2P
S
R1
NHR
PPh2

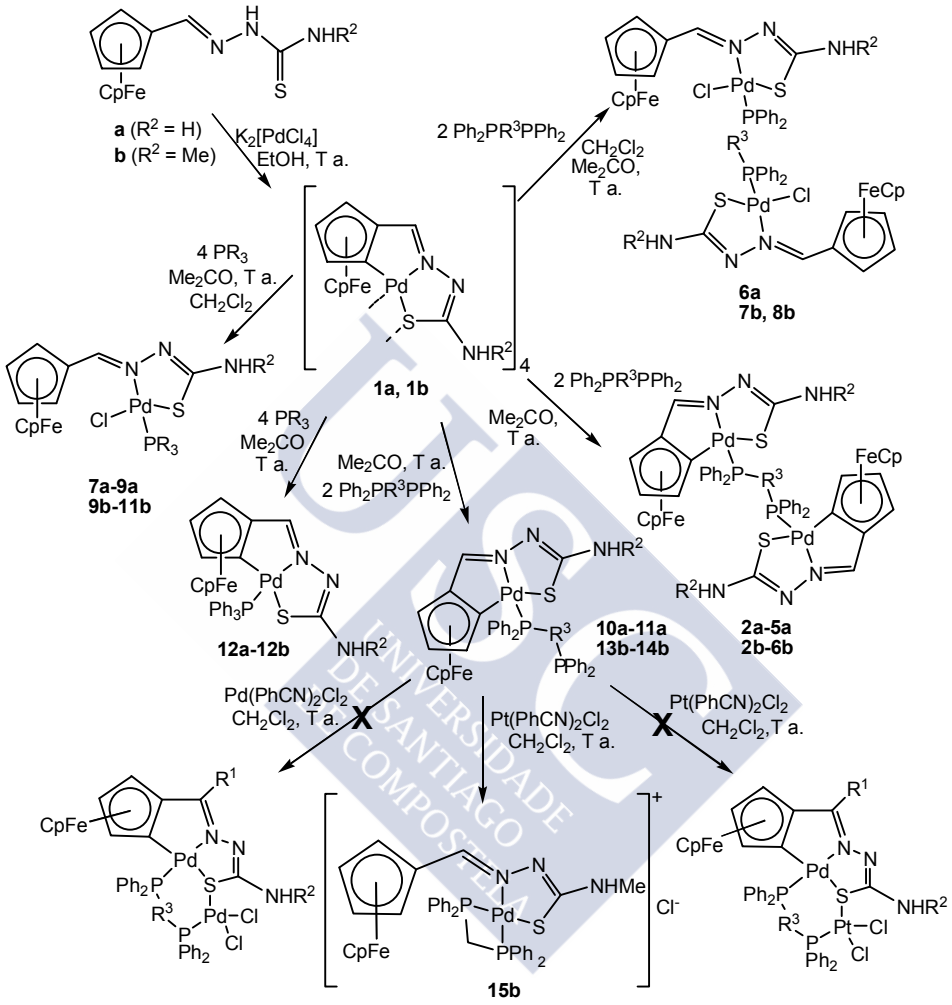

Li2[PdCl4]
MeOH
2PR3
Me2CO, Ta.
Ph2PR1PPh2
Me2CO, Ta.
2Ph2PR1PPh2
NH4PF6
Me2CO, Ta.
AcOH / H2O
Ta.
AcOH / H2O
Ta.
RNH2
CHCl3
PF6-
Li2[PdCl4]/NaAcO
MeOH



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

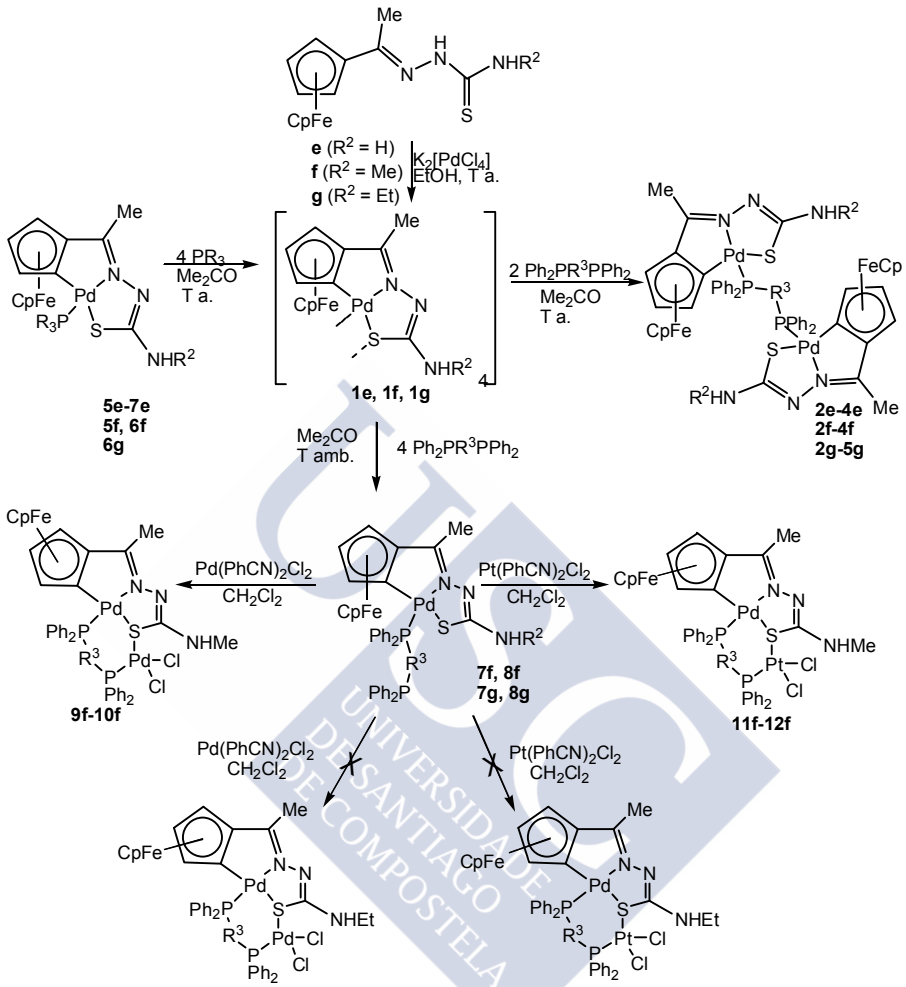
2.2. ESQUEMAS DE REACCIÓN

ESQUEMA I



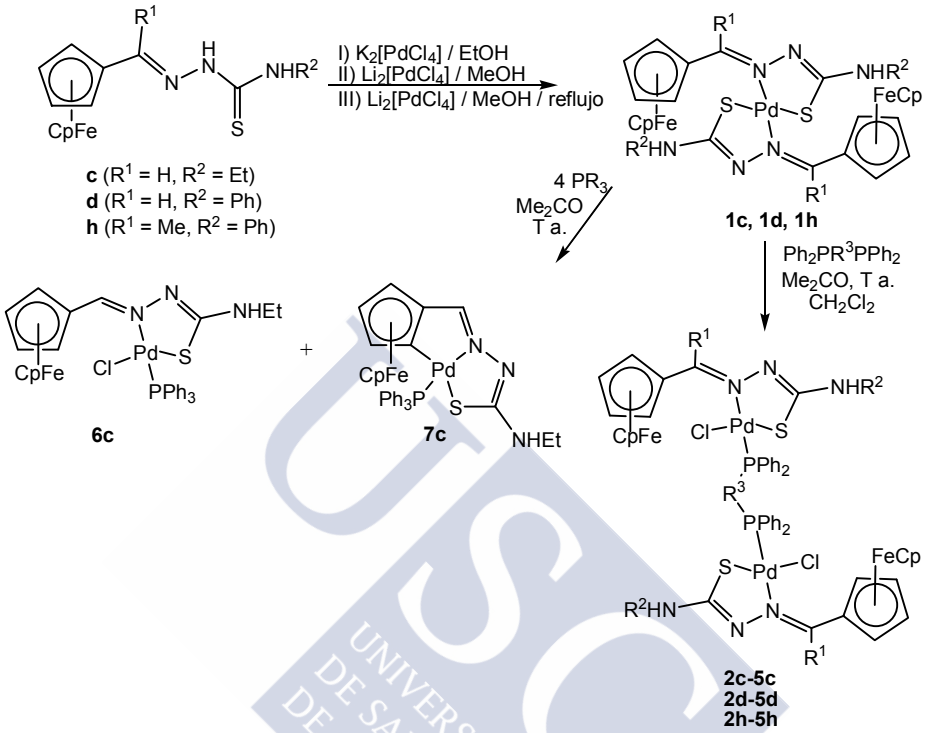
Compuesto	Fosfina	R^2
2a−5a	dppm, dppe, dppp, trans−dppe	H
6a	dppb	H
7a−9a	PPh_3, PPh_2Et, $P(C_6D_5)_3$	H
10a−11a	dppm, vdpp	H
2b−6b	dppm, dppe, dppp, dppb, trans−dppe	Me
13b, 14b	dppm, dppb	Me
9b−11b	PPh_3, PPh_2Et, $P(C_6D_5)_3$	Me
7b, 8b	dppm, vdpp	Me

ESQUEMA II



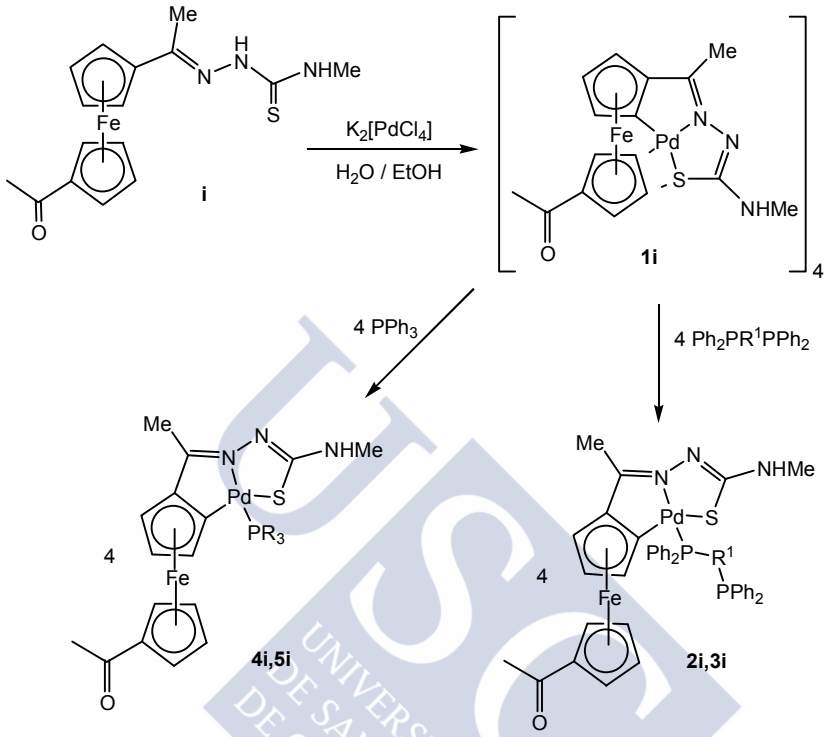
Compuesto	Fosfina	R^2
2e−4e	dppe, dppp, dppb	H
5e−7e	PPh_3, PPh_2Me, PPh_2Et	H
2f−4f	dppe, dppp, dppb	Me
5f, 6f	PPh_3, PPh_2Et	Me
7f, 8f	dppm, vdpp	Me
9f, 10f	dppm, vdpp	Me
11f, 12f	dppm, vdpp	Me
2g−5g	dppm, dppe, dppp, dppb	Et
6g	PPh_3	Et
7g,8g	dppm, vdpp	Et

ESQUEMA III



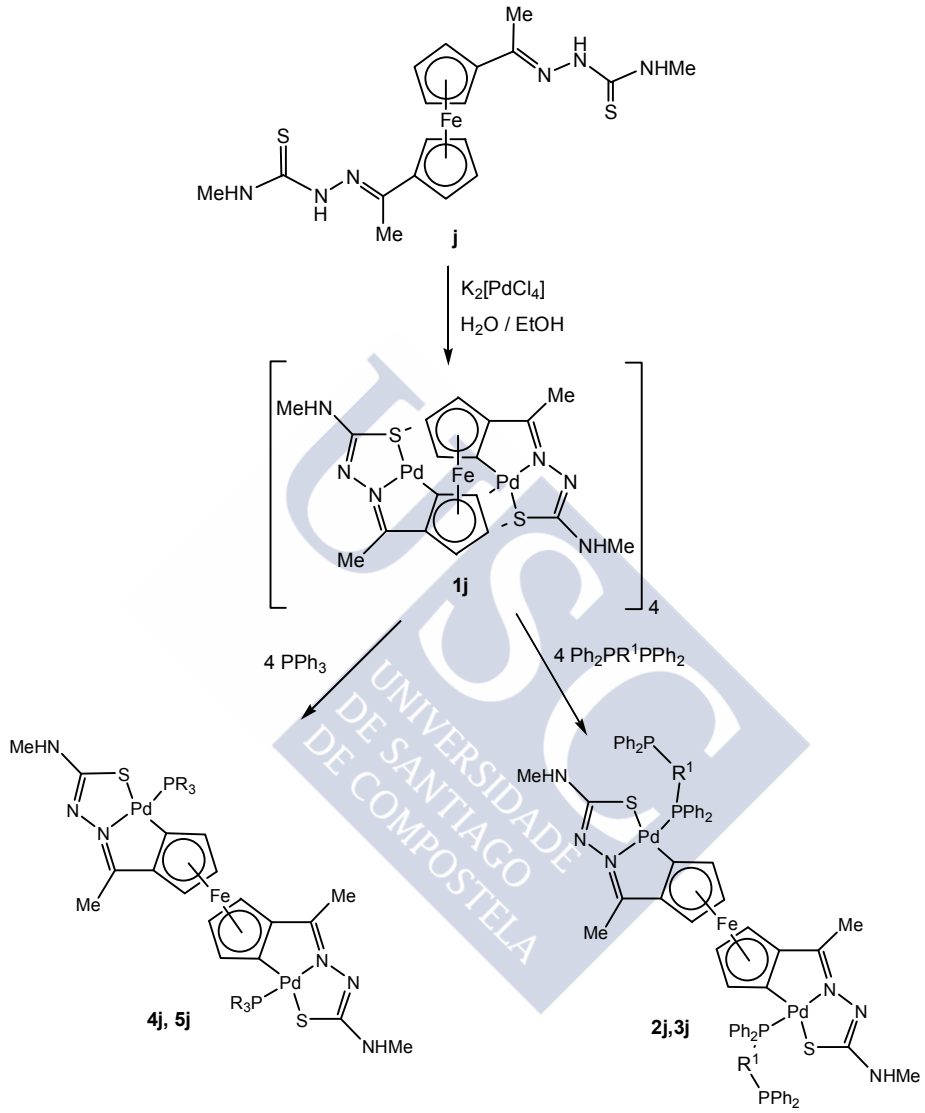
Compuesto	Fosfina	R^1	R^2
2c−5c	dppm, dppe, dppp, dppb	H	Et
2d−5d	dppm, dppe, dppp, dppb	H	Ph
2h−5h	dppm, dppe, dppp, dppb	Me	Ph

ESQUEMA IV



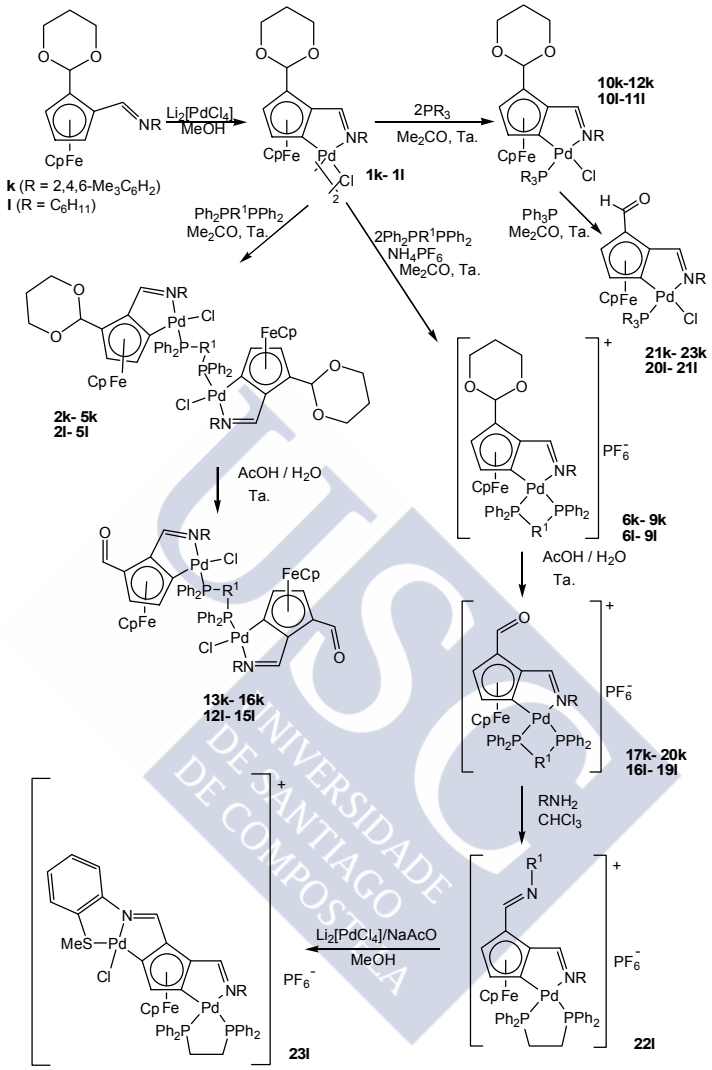
Compuesto	Fosfina
2i, 3i	dppm, vdpp
4i, 5i	PPh_3, $P(C_6D_5)_3$

ESQUEMA V



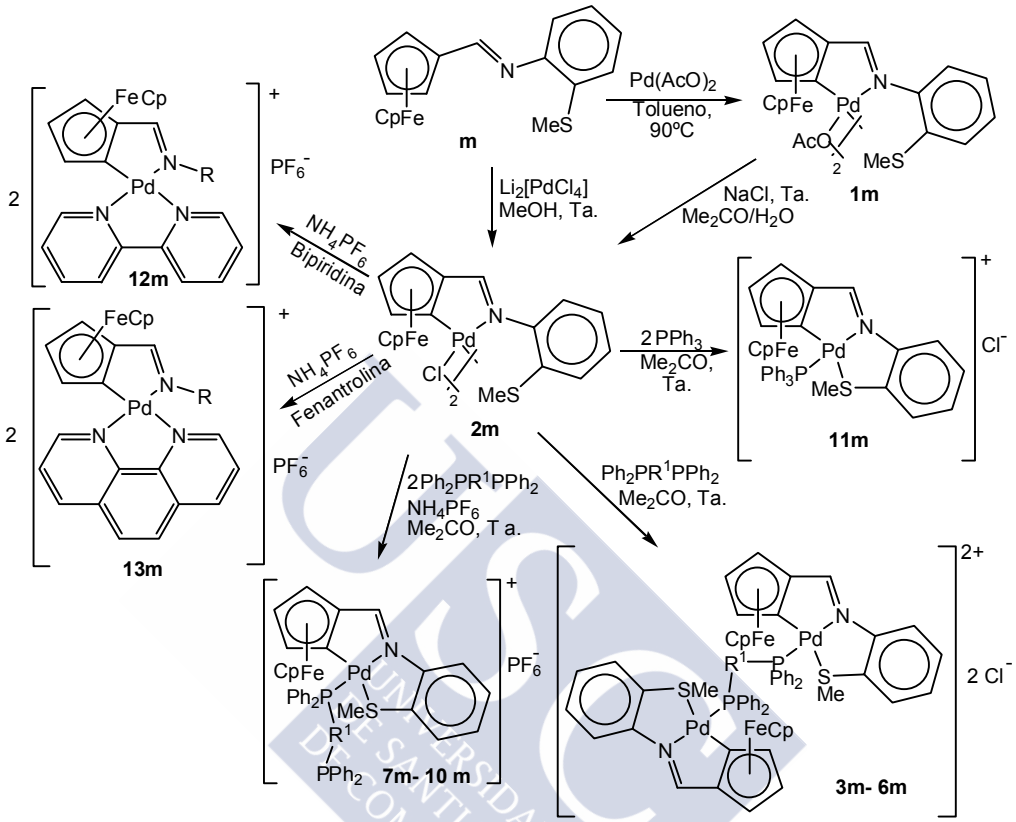
Compuesto	Fosfina
2j, 3j	dppm, vdpp
4j, 5j	PPh_3, $P(C_6D_5)_3$

ESQUEMA VI



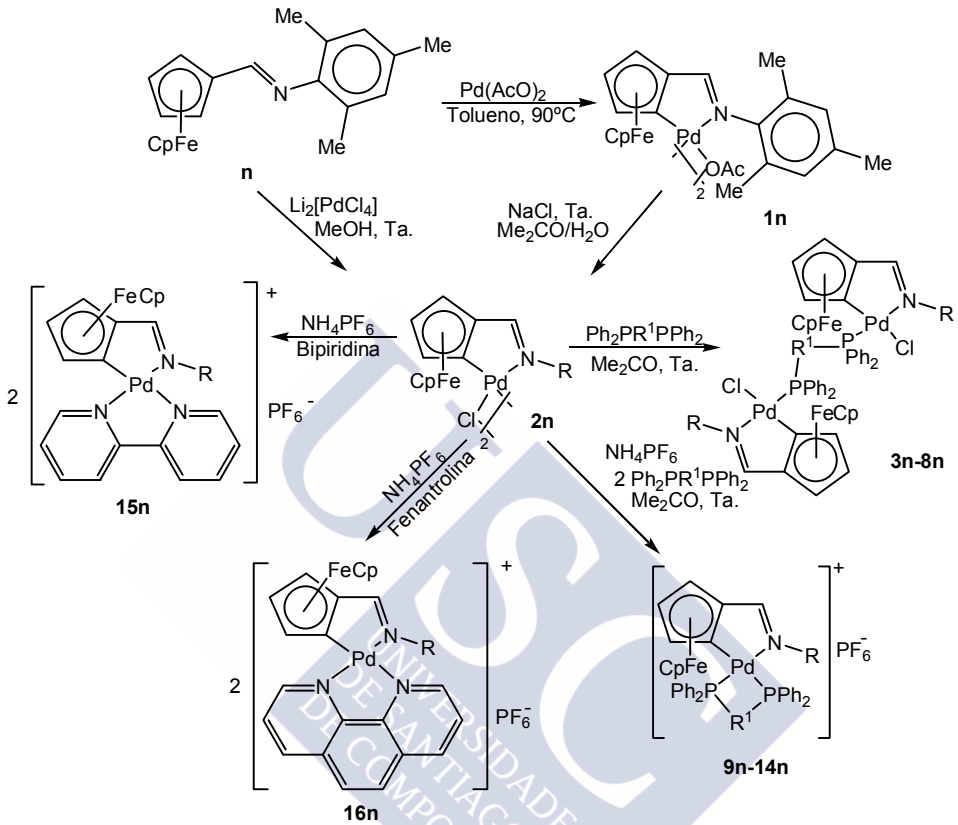
Compuesto	Fosfina	R
2k−5k, 6k−9k	dppm, dppe, dppp, dppb	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
10k−12k	PPh_3, PPh_2Me, PPh_2Et	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
2l−5l, 6l−9l	dppm, dppe, dppp, dppb	C_6H_{11}
10l, 11l	PPh_3, PPh_2Et	C_6H_{11}
13k−16k, 17k−20k	dppm, dppe, dppp, dppb	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
21k−23k	PPh_3, PPh_2Me, PPh_2Et	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
12l−15l, 16l−19l	dppm, dppe, dppp, dppb	C_6H_{11}
20l, 21l	PPh_3, PPh_2Et	C_6H_{11}

ESQUEMA VII



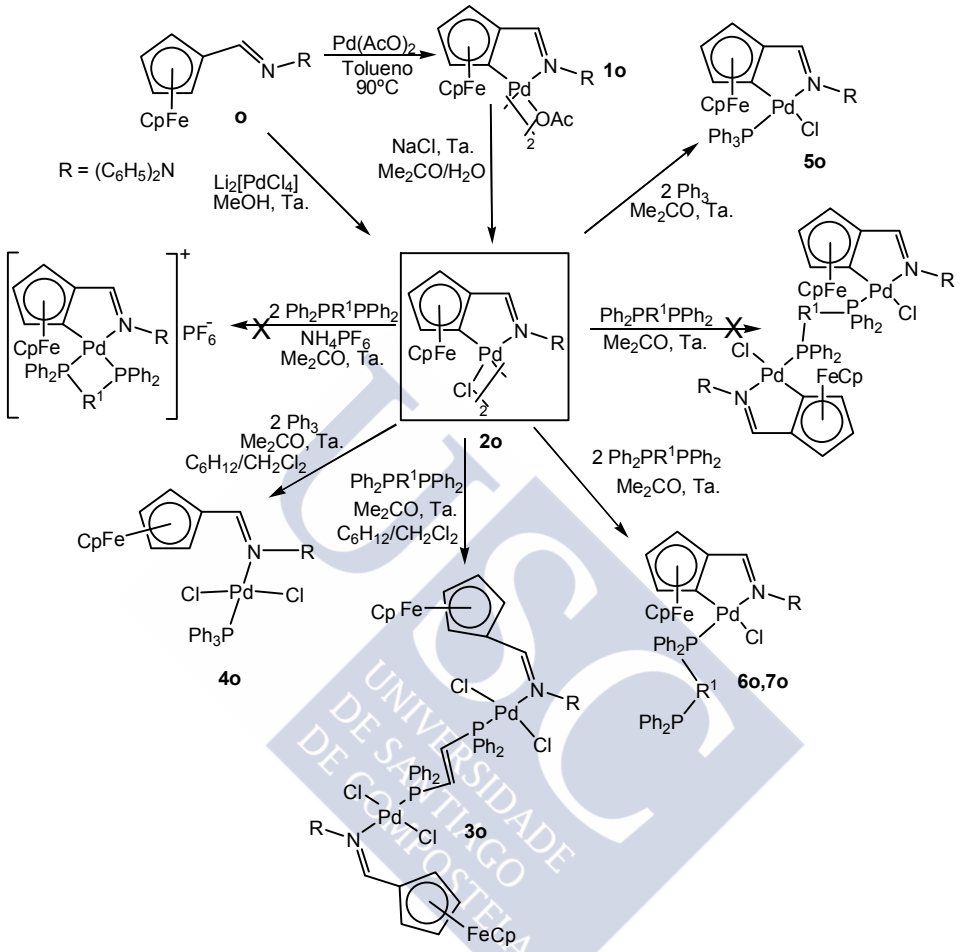
Compuesto	Fosfina
3m−6m	dppe, dppp, dppb, trans−dppe
7m−10m	dppm, dppe, dppp, dppb

ESQUEMA VIII



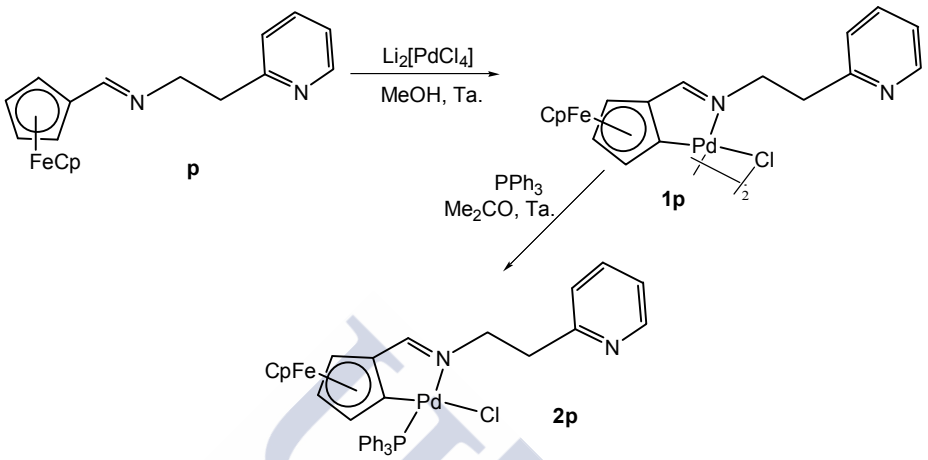
Compuesto	Fosfina
3n−8n	dppm, dppe, dppp, dppb, dppf, trans−dppe
9n−14n	dppm, dppe, dppp, dppb, dppf, cis−dppe

ESQUEMA IX

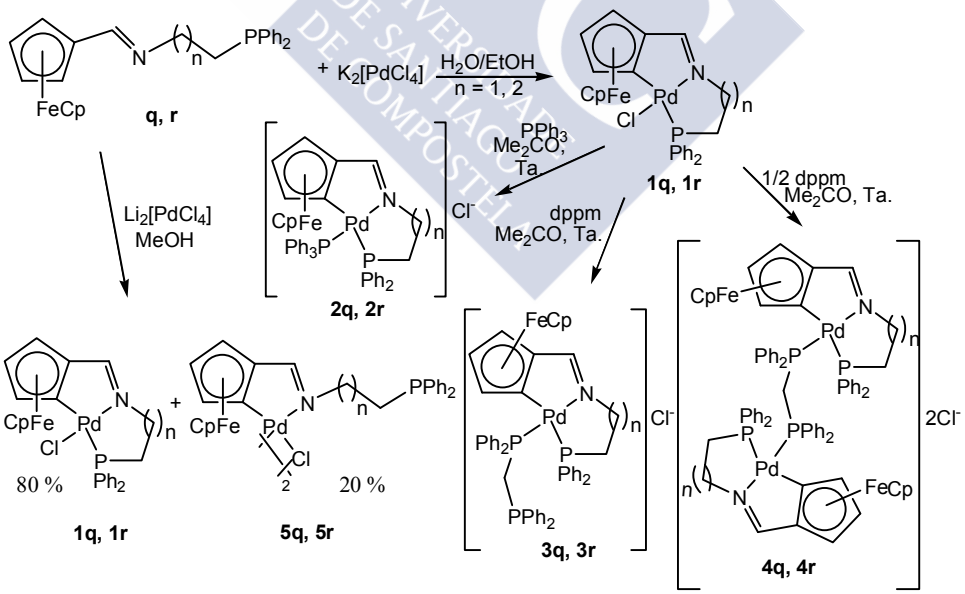


Compuesto	Difosfina
6o−7o	vdpp, *trans*−dppe

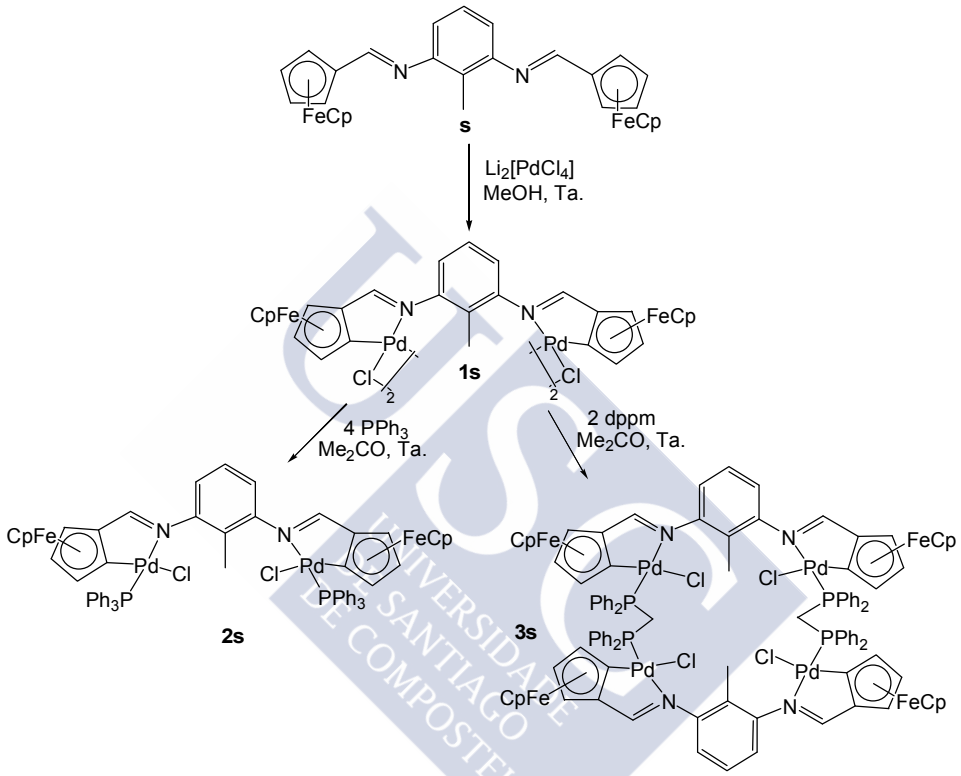
ESQUEMA X



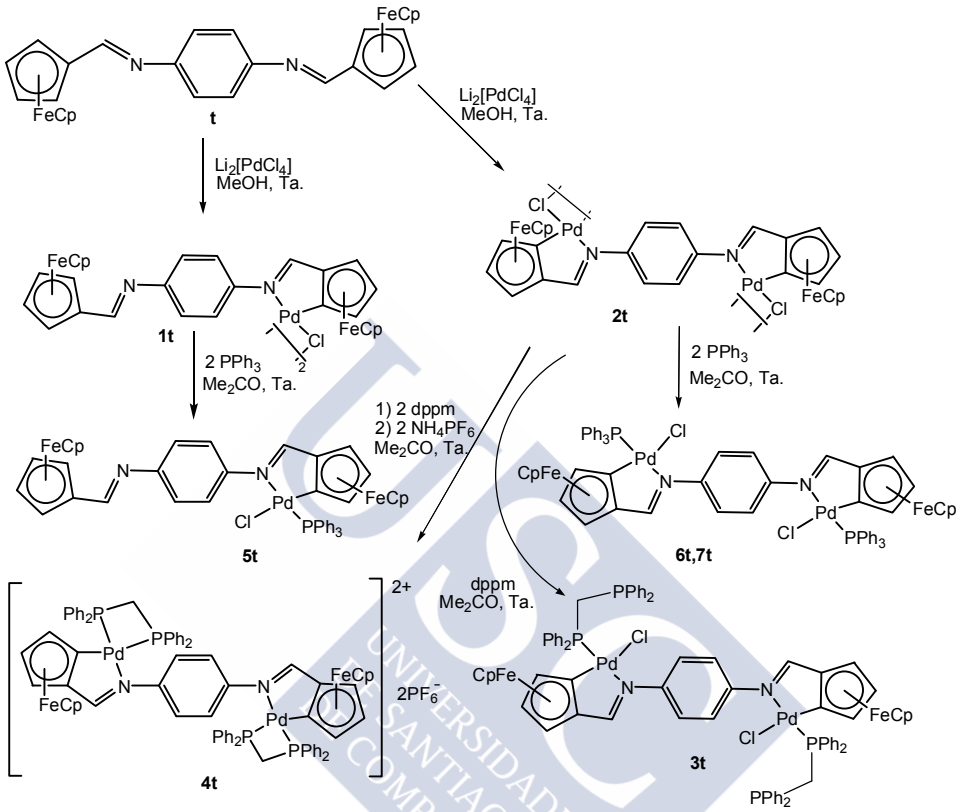
ESQUEMAXI



ESQUEMA XII


FeCp
s
FeCp
Li2[PdCl4]
MeOH, Ta.
CpFe
Pd
Cl
2
1s
4 PPh3
Me2CO, Ta.
2 dppm
Me2CO, Ta.
Ph3P
PPh3
2s
Ph2P
PPh2
3s

ESQUEMA XIII



3 EXPERIMENTAL

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

3.1. CARACTERIZACIÓN

3.1.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las determinaciones analíticas de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un analizador elemental LECO, modelo CHNS−932.

3.1.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

3.1.2.1. ESPECTROSCOPIA IR

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro BRUKER modelo IFS−66v con una resolución de 0,25 cm^{-1}, y las muestras fueron preparadas en suspensión en Nujol (en caso de ser las muestras aceite) o en pastillas de KBr, según el caso. Las muestras se registraron en la zona de 4000−400 cm^{-1}.También se registraron en la zona de 500−100 cm^{-1} en suspensión de aceite de policlorotrifluoroetileno con ventanas de polietileno. En algunos casos fue necesario registrar los espectros con ventana de CsI.

3.1.2.2. ESPECTROSCOPIA RMN

Los espectros de RMN de ^{1}H se realizaron en espectrómetros BRUKER DPX−250 (250 MHz), Varian MERCURY−300 (300 MHz).Las muestras se registraron disueltas en cloroformo deuterado del 99,5% o dimetilsulfóxido deuterado del 95%, utilizando como referencia interna cloroformo y dimetilsulfóxido, respectivamente. Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se realizaron en espectrómetros Varian Inova−400 (400 MHz) y Varian MERCURY−300 (300 MHz).Las muestras se registraron disueltas en cloroformo deuterado del 99,5% o dimetilsulfóxido deuterado del 95%, utilizando como referencia externa ácido fosfórico del 85%.

3.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se utilizaron difractómetros automáticos modelos ENRAF−NONIUS CAD4, MACH3S, BRUCKER AXS SMART 1000 CCD y SIEMENS P4. Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas SHELXTL93[1] y SHELXS−97[2]. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de la *International Tables for X−ray Crystallography*[3].

3.1.4. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Las medidas de conductividad se realizaron en un conductivímetro CRISON modelo MicroCM 2200 con una célula de constante 1,15. El disolvente utilizado fue acetonitrilo y las concentraciones de las disoluciones fueron aproximadamente de 10^{-3} M.

3.1.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros se realizaron en un espectrómetro magnético modelo AUTOSPEC−MICROMASS. La matriz utilizada fue 3−nitrobenzil alcohol (MNBA).

[1] G.M. Sheldrick, SHELXTL93, *An integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data*. University of Göttingen, Germany (1993).

[2] G.M. Sheldrick, SHELXS−97, *A program for automatic solution of crystal structures.* University of Göttingen, Germany (1997).

[3] *International Tables for X−Ray Crystallography*, vol. 4, Kynoch Press, Birmingham (1974).

3.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES

3.2.1. REACTIVOS INORGÁNICOS

Se utilizaron directamente y sin posterior purificación:

Formilferroceno (ALDRICH 98%)

Acetilferroceno (ALDRICH 95%)

Diacetilferroceno (ALDRICH 97%)

1−formil−2−(2,6−dioxanil)ferroceno

Acetato de paladio(II) (PRESSURE)

Ácido clorhídrico (PANREAC 37%)

Cloruro sódico (PANREAC 99,5%))

Cloruro de paladio (ALFA AESAR 99,9%)

Cloruro de litio (ALDRICH 99%)

Acetato sódico anhidro (PANREAC 99%)

Tetracloropaladato potásico (ALDRICH 98%)

Sodio metal (PANREAC)

Sulfato sódico anhidro (PANREAC)

Hexafluorofosfato amónico (ALDRICH 99,5%)

$[W(CO)_5(dppm)]$ (Sintetizada en laboratorio)

$MCl_2(PhCN)_2$, M = Pd y Pt (Sintetizados en laboratorio)
Cloruro sódico (PANREAC 99%)

Para las columnas cromatográficas se utilizó gel de sílice 60 (MERCK) de 70−230 mallas 15 ASTM, actividad 2−3 según Brockmann y Schodder.

Fosfinas: se utilizaron directamente y sin posterior purificación:

- Monofosfinas:

  Trifenilfosfina (PANREAC 99%) (AVOCADO 99%)

  2−(Difenilfosfina)etilamina

  Difenil−2−piridilfosfina

  Trifenilfosfina deuterada

  Metildifenilfosfina (ALDRICH−CHEMIE 99%)

  Etildifenilfosfina (ALDRICH−CHEMIE 98%)

- Difosfinas:

  Bis(difenilfosfina)metano *(dppm)* (FLUKA >97%)

  1,2−bis(difenilfosfina)etano *(dppe)* (ALDRICH 97%)

  1,3−bis(difenilfosfina)propano *(dppp)* (ALDRICH 97%)

  1,4−bis(difenilfosfina)butano *(dppb)* (ALDRICH 98%)

  1,1'−bis(difenilfosfina)ferroceno*(dppf)* (ALDRICH 98%)

  cis−1,2−bis(difenilfosfina)eteno*(cis−dppe)* (ALDRICH 97%)

  trans−1,2−bis(difenilfosfina)eteno*(trans−dppe)* (ALDRICH 97%)

  1,1−Bis(difinenilfosfina)eteno: vdpp (ALDRICH 98%)

3.2.2. REACTIVOS ORGÁNICOS

Aminas: se utilizaron directamente y sin posterior purificación:

2,4,6−trimetilanilina (ALDRICH 98%)

Bipiridina (FLUKA >98%)

Fenantrolina (ALDRICH >99%)

2−metiltioanilina (AVOCADO 98%)

2−(difenilfosfino)etilamina (ALDRICH >95%)

3−(difenilfosfino)−1−propilamina (ALDRICH >90%)

1,1−difenilhidracina (ALDRICH 97%)

2−(2−piridil)etilamina (ALDRICH 95%)

p−fenilendiamina (ALDRICH 99%)

2−metil−*m*−fenilendiamina (ALDRICH 97%)

Ciclohexilamina (EGA−CHEMIE 97%) (previamente a su utilización se destiló, recogiéndose la fracción de 134°C/760 mm).

Tiosemicarbazidas: se utilizaron directamente y sin posterior purificación:

Tiosemicarbazida (MERCK > 98%)
4−metil−3−tiosemicarbazida (ALDRICH 97%)
4−etil−3−tiosemicarbazida (ALDRICH−CHEMIE 97%)
4−fenil−3−tiosemicarbazida (ALDRICH−CHEMIE 97%)

Semicarbazidas: se utilizaron directamente y sin posterior purificación:

Hidrazida del ácido 2−tiofenocarboxílico

3.2.3. DISOLVENTES

Los disolventes fueron purificados[4] o utilizados directamente en función de su pureza inicial y del tipo de reacción. Se utilizaron los siguientes:

Acetona: (PANREAC 99,5% y POCH 99,5 %) sin purificación posterior.

Ácido acético glacial: (SCHARLAU 99%, ANALEMA 99,5% y (FISHER 99,99%) directamente y sin purificación posterior.

Benceno: (PANREAC y SDS) refluido sobre sodio hilado y destilado en atmósfera de nitrógeno.

Cloroformo: (SHARLAU 99,5%, SDS 99,9%, FISHER 99,99) refluido sobre pentóxido de fósforo y destilado en atmósfera de nitrógeno.

Diclorometano: (PANREAC 96% y SDS 99,95%) refluido sobre pentóxido de fósforo y destilado en atmósfera de nitrógeno.

Etanol: alcohol etílico absoluto (PANREAC 99,5% y SCHARLAU 99,97%) sin purificación posterior.

Metanol: (PANREAC 99,5%) sin purificación posterior.

n−hexano: puro para síntesis (SHARLAU 95%) sin purificación posterior.

Tolueno: (VWR y VORQUÍMICA 99,9%)) refluido sobre sodio hilado y destilado en atmósfera de nitrógeno.

Benzonitrilo: (PANREAC 99,5%)

Éter de petróleo: (SHARLAU 95%)

[4] W.L.F. Armarego y D.D. Perrin; "*Purification of laboratory chemicals*" 4ª Ed., Butterworth−Heinemann, Oxford (1997).

3.2.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $[MCl_2(PhCN)_2]$ M = Pd, Pt

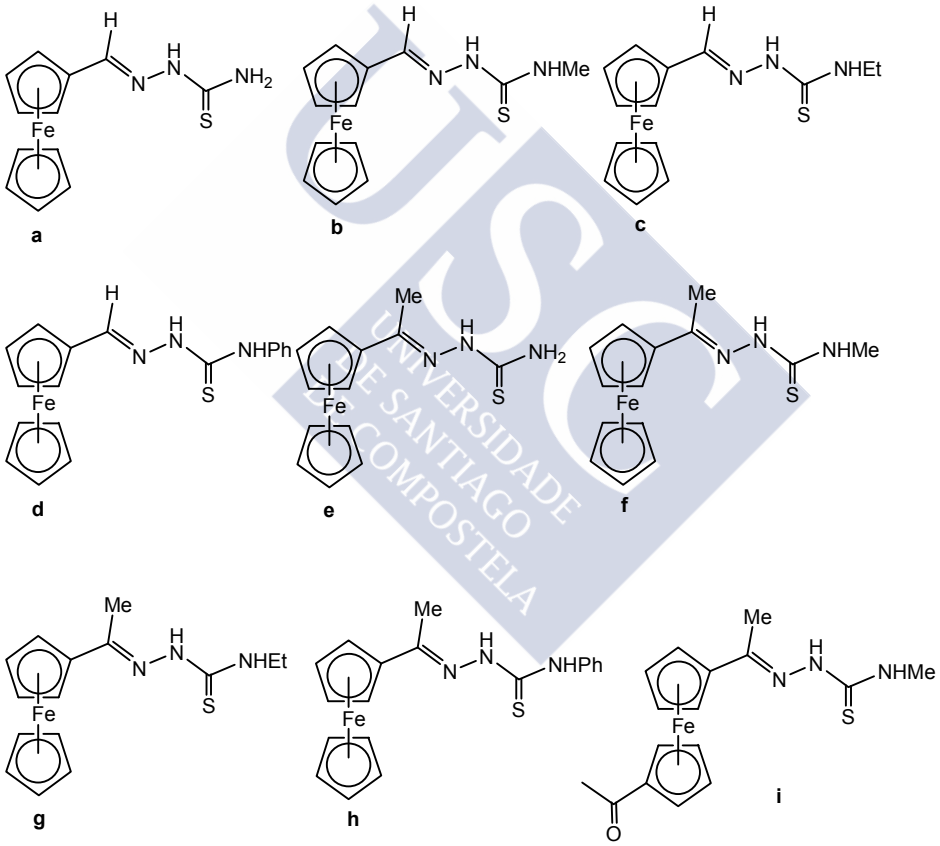
$$MCl_2 + 2\,NCPh \xrightarrow[M = Pd,\ Pt]{\triangle} \left[MCl_2(PhCN)_2\right]$$

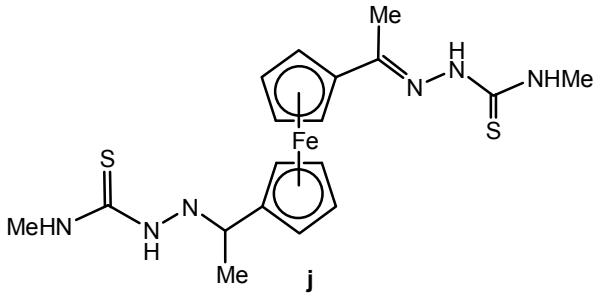
En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introduce 1,0 g de MCl_2 y 25 cm^3 de benzonitrilo. Se agita sobre un baño de vapor hasta total disolución de la sal metálica, y se filtra la disolución en caliente. Una vez fría se vierte sobre 300 cm^3 de éter de petróleo. Se deja precipitar y se filtra, lavándose con éter de petróleo.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LIGANDOS TIOSEMI−CARBAZONA

En la síntesis de los compuestos que se describen a continuación se han empleado los siguientes ligandos tiosemicarbazona derivados de ferroceno.

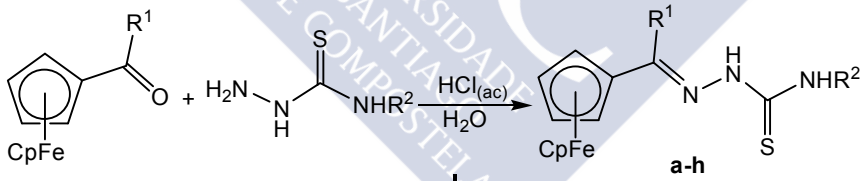




j

3.3.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS a–j

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se prepara una suspensión de la tiosemicarbazida correspondiente en 40 cm^3 de agua. A dicha suspensión se le añaden *ca.* 0,1 cm^3 de ácido clorhídrico del 36% hasta total disolución. Sobre dicha disolución se añaden 500 mg de formilferroceno o acetilferroceno según el caso, y la mezcla resultante se agita durante 4 horas. El sólido que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración, se lava con abundante agua y se seca a vacío.



a-h

Ligando	R^1	R^2
a	H	H
b	H	Me
c	H	Et
d	H	Ph
e	Me	H
f	Me	Me
g	Me	Et
h	Me	Ph

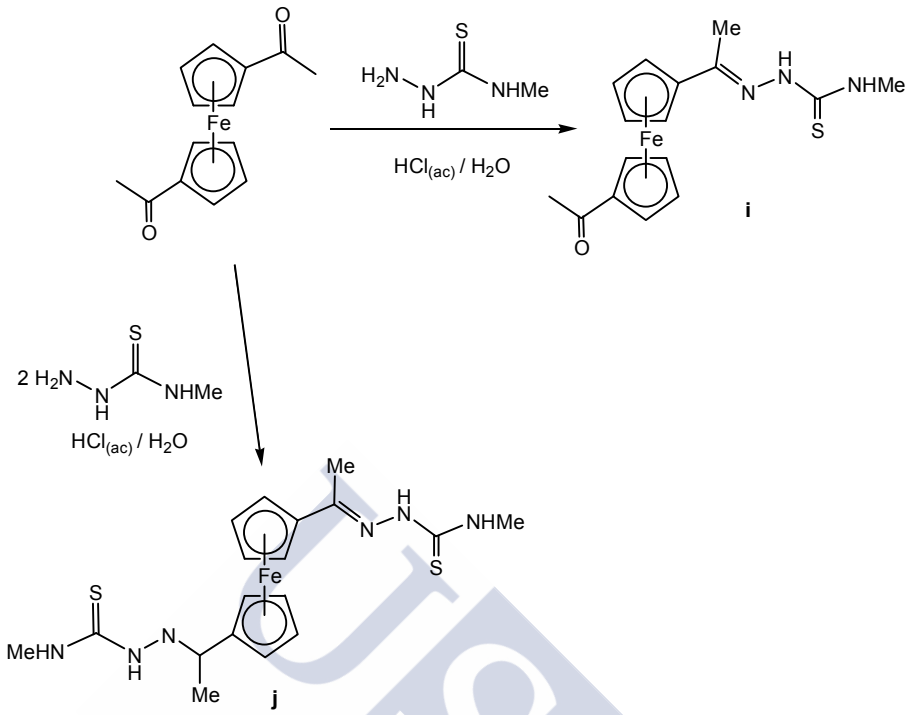


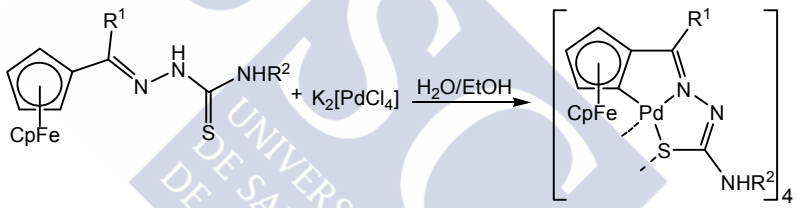
TABLA I.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos tiosemicarbazona derivados de ferroceno.

	Aldehído/Cetona		**Tiosemicarbazida**	
Ligando	mg	mmol	mg	mmol
a	500	2,336	213	2,336
b	500	2,336	246	2,336
c	500	2,336	278	2,336
d	500	2,336	391	2,336
e	500	2,192	200	2,192
f	500	2,192	231	2,192
g	500	2,192	261	2,192
h	500	2,192	366	2,192
i	500	1,851	195	1,851
j	500	1,851	389	3,702

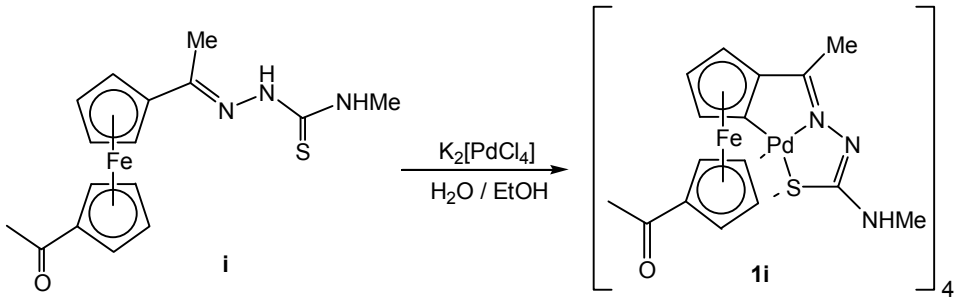
3.3.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS a, b, e–g, i, j

3.3.2.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS (1a, 1b, 1c, 1e–1g, 1i,1j)

En un balón de 100 mL se prepara una disolución de 0,2 g de $K_2[PdCl_4]$ en 6 cm^3 de agua. A dicha disolución se le añaden 40 cm^3 de etanol hasta obtener una suspensión del compuesto de paladio. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad correspondiente del ligando tiosemicarbazona (10% en exceso) y se agita la mezcla resultante durante 24 horas. El sólido que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración, se lava con etanol absoluto y se seca a vacío.



Compuesto	R^1	R^2
1a	H	H
1b	H	Me
1e	Me	H
1f	Me	Me
1g	Me	Et



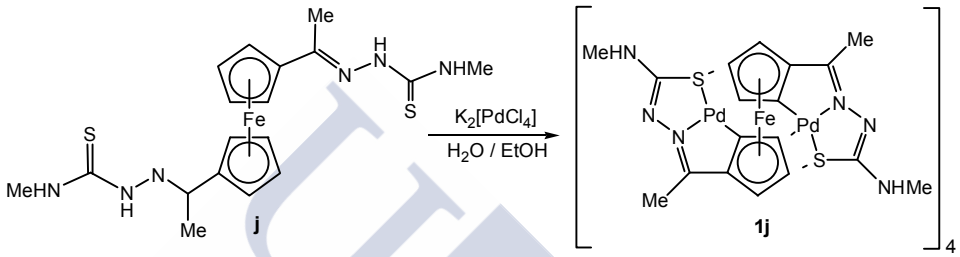
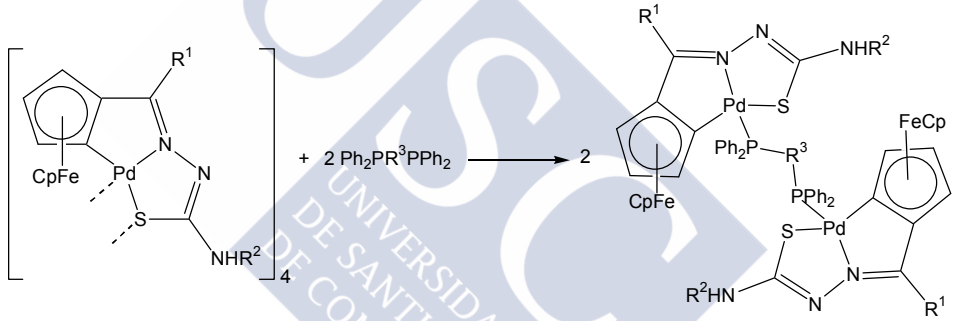


TABLA II.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados.

	Tiosemicarbazona		**$K_2[PdCl_4]$**	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
1a	193	0,674	200	0,613
1b	203	0,674	200	0,613
1e	203	0,674	200	0,613
1f	212	0,674	200	0,613
1g	222	0,674	200	0,613
1i	231	0,674	200	0,613
1j	150	0,337	200	0,613

3.3.2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2a−5a, 2b−6b, 2e−4e, 2f−4f, 2g−5g)

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado correspondiente en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria del ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:2). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, el sólido resultante se separa por filtración y se seca a vacío. Cuando no aparece precipitado es necesario eliminar el disolvente en el rotavapor, y el residuo obtenido se recristaliza en diclorometano/n−hexano.



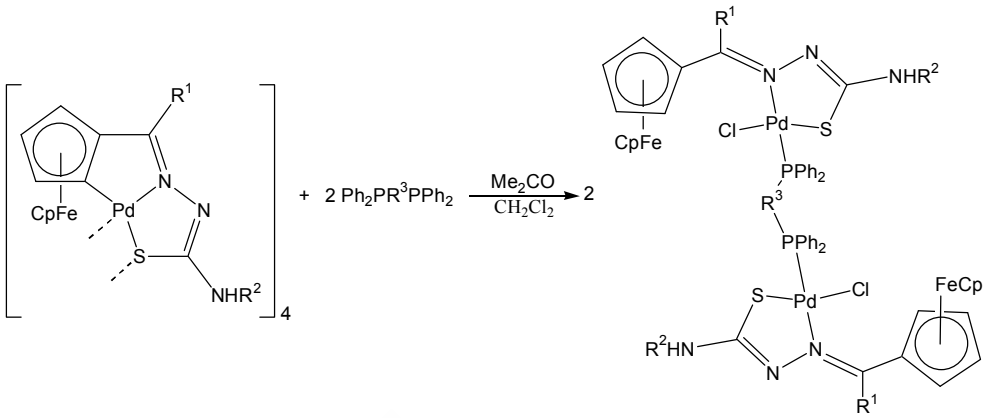
Compuesto	R^1	R^2	R^3
2a−5a	H	H	**2a**, CH_2; **3a**, $(CH_2)_2$; **4a** $(CH_2)_3$; **5a**, −C(H)=C(H)−
2b−6b	H	Me	**2b**, CH_2; **3b**, $(CH_2)_2$; **4b** $(CH_2)_3$; **5b**, $(CH_2)_4$; **6b**, −C(H)=C(H)−
2e−4e	Me	H	**2e**, $(CH_2)_2$; **3e** $(CH_2)_3$; **4e**, $(CH_2)_4$
2f−4f	Me	Me	**2f**, $(CH_2)_2$; **3f** $(CH_2)_3$; **4f**, $(CH_2)_4$
2g−5g	Me	Et	**2g**, CH_2; **3g**, $(CH_2)_2$; **4g** $(CH_2)_3$; **5g**, $(CH_2)_4$

TABLA III.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina.

	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
2a	30	0,019	15	0,038
3a	30	0,019	15	0,038
4a	30	0,019	16	0,038
5a	30	0,019	15	0,038
2b	30	0,018	14	0,037
3b	30	0,018	15	0,037
4b	30	0,018	15	0,037
5b	30	0,018	16	0,037
6b	30	0,018	15	0,037
2e	30	0,018	15	0,037
3e	30	0,018	15	0,037
4e	30	0,018	16	0,037
2f	30	0,018	14	0,036
3f	30	0,018	15	0,036
4f	30	0,018	15	0,036
2g	30	0,017	13	0,035
3g	30	0,017	14	0,035
4g	30	0,017	14	0,035
5g	30	0,017	15	0,035

3.3.2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (6a, 7b, 8b)

Estos compuestos son obtenidos como productos secundarios de la síntesis del apartado anterior (3.3.2.2.) cuando se procede a una segunda rescristalización en diclorometano/n−hexano. El sólido resultante se separa por filtración y se seca a vacío.



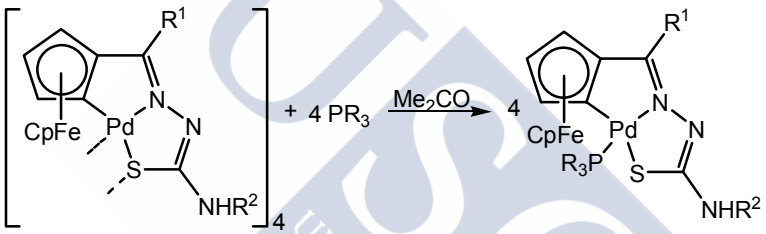
Compuesto	R^1	R^2	R^3
6a	H	H	$(CH_2)_4$
7b, 8b	H	Me	**7b**, CH_2; **8b**, $(CH_2)_4$

TABLA IV.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos no ciclometalados con ligando difosfina puente.

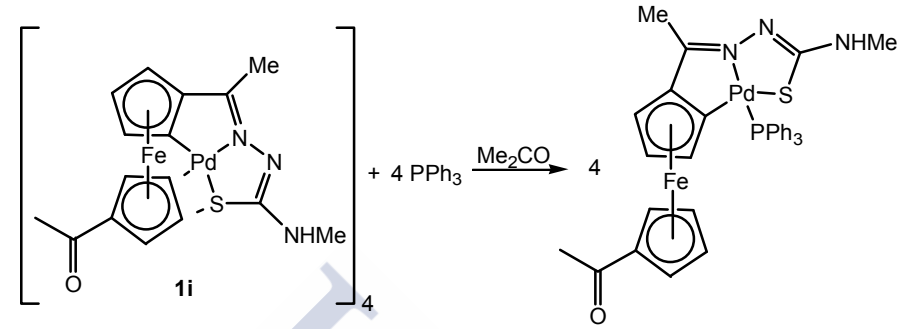
	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	g	mmol	g	mmol
6a	0,030	0,019	0,016	0,038
7b	0,030	0,018	0,014	0,037
8b	0,030	0,018	0,016	0,037

3.3.2.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS FOSFINA (12a, 12b, 5e−7e, 5f-6f, 6g, 4i, 5i, 4j, 5j)

Se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado correspondiente en *ca.* 15 cm^3 de acetona y se le añade la cantidad apropiada del ligando fosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando monofosfina 1:4). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se filtra el sólido y se seca a vacío. En algunos casos el complejo deseado no precipita y es necesario eliminar el disolvente y recristalizar el residuo en diclorometano/n−hexano.



Compuesto	R^1	R^2	PR_3
12b	H	Me	**12b**, PPh_3
12a	H	H	**12a**, PPh_3
5e−7e	Me	H	**5e**, PPh_3; **6e**, PPh_2Me; **7e**, PPh_2Et
5f−6f	Me	Me	**5f**, PPh_3; **6f**, PPh_2Et: **7f**, $PPh_2(C_5H_4N)$
6g	Me	Et	**6g**, PPh_3


Me
Fe
Pd
N
N
S
NHMe
O
1i
4
+ 4 PPh3
Me2CO
4
Me
N
N
NHMe
Pd
S
PPh3
Fe
O

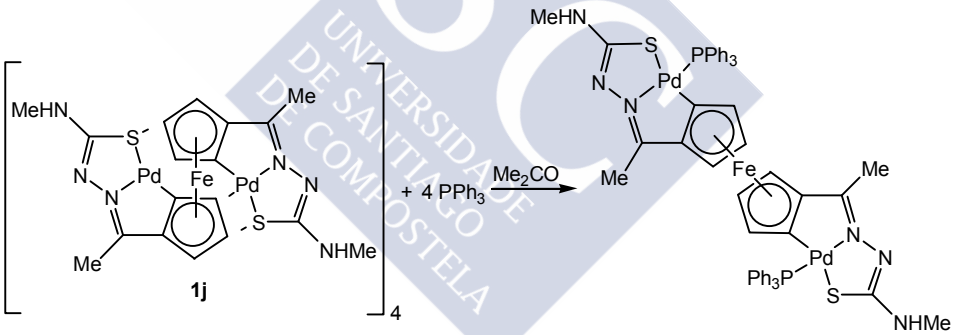
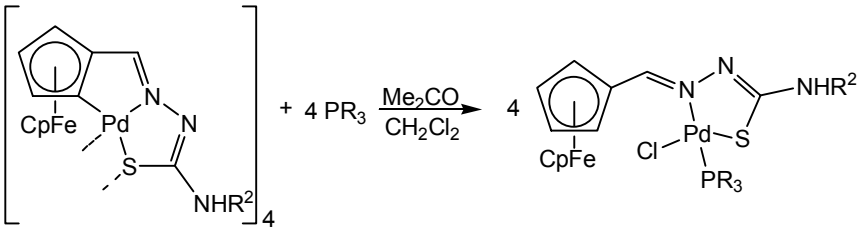

MeHN
S
N
N
Pd
Me
Fe
Pd
N
N
S
NHMe
Me
1j
4
+ 4 PPh3
Me2CO
MeHN
S
PPh3
N
Pd
N
Me
Fe
Me
Me
N
Pd
N
Ph3P
S
NHMe

TABLA V.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.

	Compuesto ciclometalado		Monofosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
12a	30	0,018	19	0,074
12b	30	0,018	19	0,074
5e	30	0,018	19	0,074
6e	30	0,018	15	0,074
7e	30	0,018	16	0,074
5f	30	0,018	19	0,071
6f	30	0,018	15	0,071
7f	30	0,018	19	0,071
6g	30	0,018	19	0,074
4i	30	0,016	17	0,065
5i	30	0,016	17	0,065
4j	30	0,011	12	0,046
5j	30	0,011	12	0,046

3.3.2.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS CON LIGANDOS FOSFINA (7a−9a, 9b−11b)

En un balón de 50 mL se disuelve el compuesto ciclometalado correspondiente en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria del ligando monofosfina (relación molar compuesto cilometalado/ligando fosfina 1:4). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, se filtra el sólido formado y se seca a vacío. Cuando no aparece precipitado es necesario eliminar el disolvente en el rotavapor, y el residuo obtenido se recristaliza en diclorometano/n−hexano



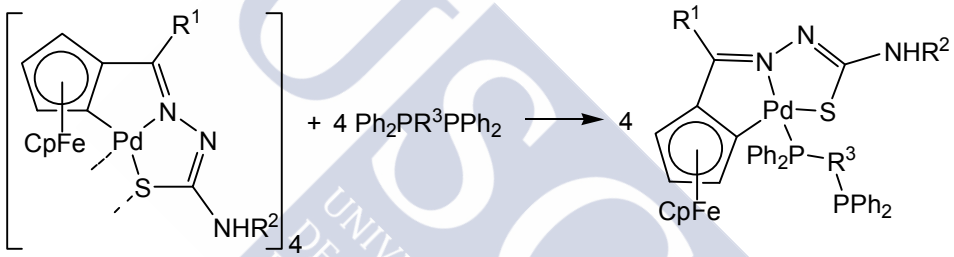
Compuesto	R^2	PR_3
7a−9a	H	**7a**, PPh_3; **8a**, PPh_2Et; **9a**, $P(C_6D_5)_3$
9b−11b	Me	**9b**, PPh_3; **10b**, PPh_2Et; **11b**, $P(C_6D_5)_3$

TABLA VI.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos no ciclometalados con ligando fosfina.

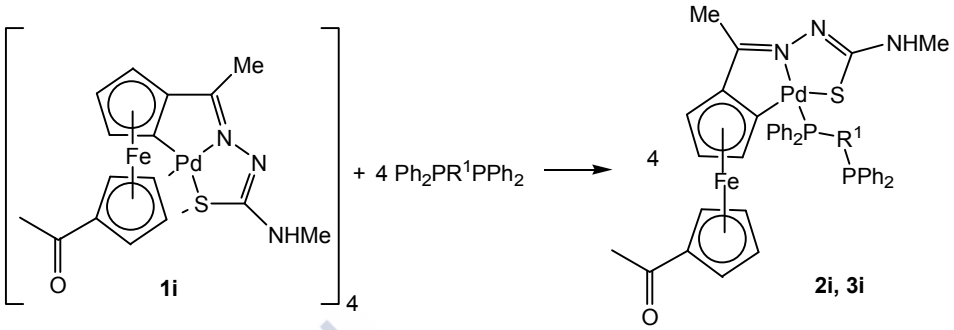
	Compuesto ciclometalado		Monofosfina	
Compuesto	g	mmol	g	mmol
7a	0,030	0,019	0,020	0,077
8a	0,030	0,019	0,016	0,077
9a	0,030	0,019	0,021	0,077
9b	0,030	0,018	0,019	0,074
10b	0,030	0,018	0,016	0,074
11b	0,030	0,018	0,020	0,074

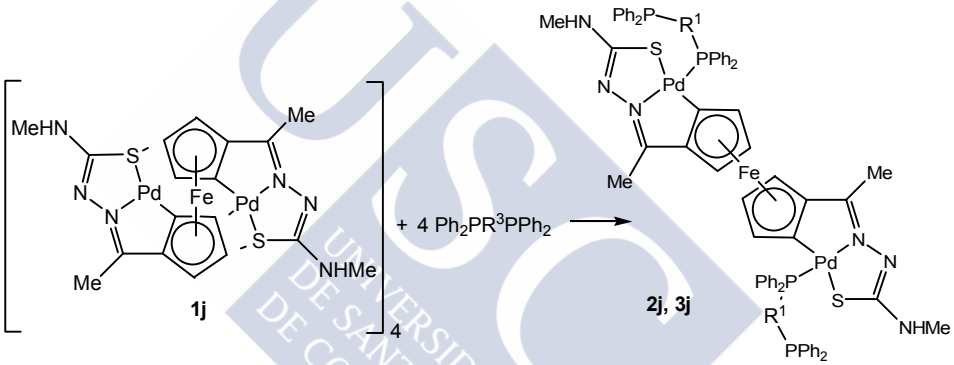
3.3.2.6. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (10a, 11a, 13b, 14b, 7f, 8f, 7g, 8g, 2i, 3i, 2j, 3j)

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado correspondiente en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria del ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:4). La mezcla de reacción se agita durante 4 horas, el sólido resultante se separa por filtración y se seca a vacío. Cuando no aparece precipitado es necesario eliminar el disolvente en el rotavapor, y el residuo obtenido se recristaliza en diclorometano/n−hexano.



Compuesto	R^1	R^2	R^3
10a−11a	H	H	**10a**, CH_2; **11a** $C{=}CH_2$;
13b−14b	H	Me	**13b**, CH_2;, **14b** $C{=}CH_2$
7f−8f	Me	Me	**7f**, CH_2; **8f**, $C{=}CH_2$
7g−8g	Me	Et	**7g**, CH_2; **8g** $C{=}CH_2$





Compuesto	R^1
2i−3i	**2i**, CH_2; **3i** $C{=}CH_2$
2j−3j	**2j**, CH_2; **3j** $C{=}CH_2$

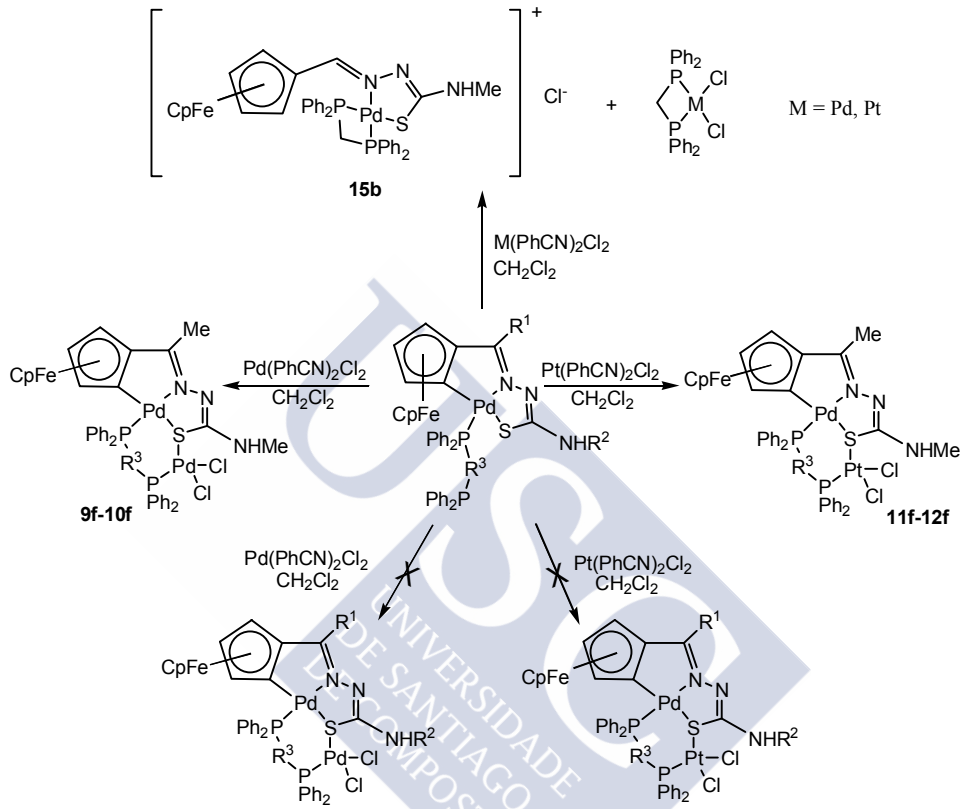
TABLA VII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina.

	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
10a	30	0,019	29	0,077
11a	30	0,019	30	0,077
13b	30	0,018	28	0,074
14b	30	0,018	29	0,074
7f	30	0,018	27	0,072
8f	30	0,018	28	0,072
7g	30	0,017	26	0,069
8g	30	0,017	27	0,069
2i	30	0,016	25	0,065
3i	30	0,016	26	0,065
2j	30	0,011	34	0,090
3j	30	0,011	36	0,090

3.3.2.7. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS TRIMETÁLICOS (9f−12f)

En un balón de 50 mL se introduce el compuesto ciclometalado con fosfina monodentada (10 mg) correspondiente y se añade la cantidad necesaria del complejo metálico $M(PhCN)_2Cl_2$ (M = Pd, Pt), se desoxigena a través del septum bajo atmósfera de nitrógeno y se realiza la misma operación en otro balón para desoxigenar 20 cm^3 de diclorometano, en cada uno de estos procesos se deja fluir nitrógeno durante 15 minutos. A continuación, se añaden los 20 cm^3 de diclorometano desoxigenado al balón que contiene los reactivos y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente; el sólido resultante se separa por centrifugación y se seca a vacío. Cuando

no aparece precipitado es necesario eliminar el disolvente en el rotavapor, y el residuo obtenido se recristaliza en diclorometano/n−hexano.



Compuesto	R^1	R^2	R^3
14a−15a	H	H	**14a**, CH_2; **15a** $C{=}CH_2$;
15b−16b	H	Me	**16b**, CH_2; **16b** $C{=}CH_2$
9f−12f	Me	Me	**9f**, CH_2; **10f**, $C{=}CH_2$, **11f**, CH_2; **12f**, $C{=}CH_2$
9g−10g	Me	Et	**9g**, CH_2; **10g** $C{=}CH_2$

TABLA VIII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados trinucleares con ligando difosfina.

	Compuesto ciclometalado		Complejo	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
14a	10	0,0129	4,94	0,0129
15a	10	0,0127	4,87	0,0127
15b	10	0,0127	4,86	0,0127
16b	10	0,0125	4,78	0,0125
9f	10	0,0124	4,77	0,0124
10f	10	0,0122	4,70	0,0122
11f	10	0,0124	5,87	0,0124
12f	10	0,0122	5,78	0,0122
9g	10	0,0122	4,69	0,0122
10g	10	0,0120	4,62	0,0120

3.3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS d y h

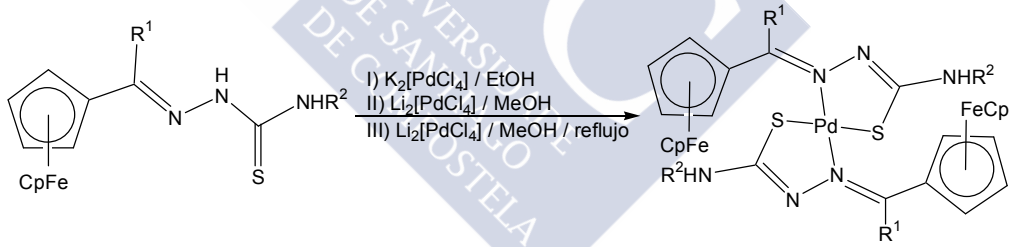
3.3.3.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS (1c, 1d Y 1h)

Estos compuestos han sido sintetizados por tres métodos:

MÉTODO I: En un balón de 100 mL se prepara una disolución de 0,2 g de $K_2[PdCl_4]$ en 6 cm^3 de agua. A dicha disolución se le añaden 40 cm^3 de etanol hasta obtener una suspensión del compuesto de paladio. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad correspondiente del ligando tiosemicarbazona (10% en exceso) y se agita la mezcla resultante durante 24 horas. El sólido que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración, se lava con etanol absoluto y se seca a vacío.

MÉTODO II: En un balón Schlenk de 100 mL se pesan *ca.* 0,1 g de cloruro de paladio y *ca.* 0,05 g de cloruro de litio y se añaden 40 cm^3 de metanol. La suspensión se agita durante 2 horas hasta que toma un color rojizo oscuro. En ese momento se añade la cantidad correspondiente del ligando tiosemicarbazona. La mezcla de reacción se agita durante 48 horas, al cabo de las cuales aparece un precipitado que se filtra y se lava con metanol. El sólido resultante se seca a vacío.

MÉTODO III: En un balón Schlenk de 100 mL se pesan *ca.* 0,1 g de cloruro de paladio y *ca.* 0,05 g de cloruro de litio y se añaden 40 cm^3 de metanol. La suspensión se agita durante 2 horas hasta que toma un color rojizo oscuro. En ese momento se añade la cantidad correspondiente del ligando tiosemicarbazona. La mezcla de reacción se refluye durante 2 horas con agitación. El precipitado que se forma se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío.



Compuesto	R^1	R^2
1c	H	Et
1d	H	Ph
1h	Me	Ph

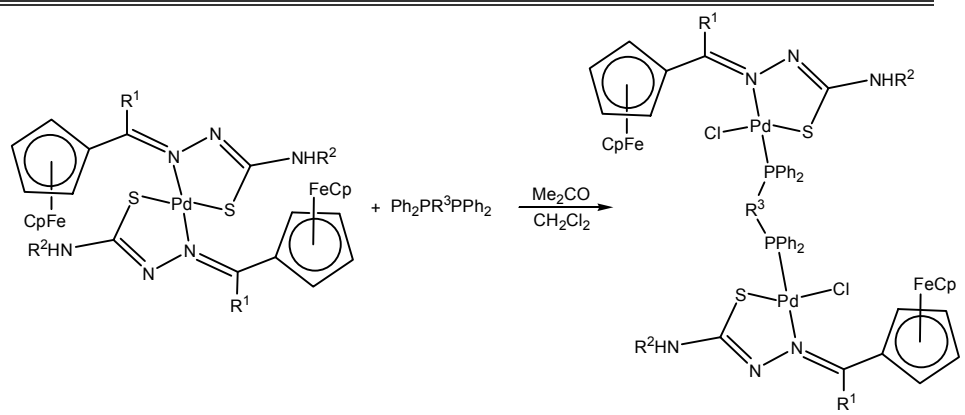
TABLA IX.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos.

MÉTODO I	Tiosemicarbazona		$K_2[PdCl_4]$	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
1c	212	0,674	200	0,613
1d	245	0,674	200	0,613
1h	254	0,674	200	0,613

MÉTODO II/III	Tiosemicarbazona		$PdCl_2$		LiCl	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
1c	200	0,634	113	0,634	54	1,268
1d	200	0,550	98	0,550	47	1,101
1h	200	0,530	94	0,530	45	1,060

3.3.3.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS TETRAMETÁLICOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2c−5c, 2d−5d, 2h−5h)

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión del compuesto coordinado correspondiente en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria del ligando difosfina (relación molar compuesto coordinado/ ligando difosfina 1:1). La mezcla de reacción se agita durante un día, se elimina el disolvente en el rotavapor y el residuo obtenido se recristaliza en diclorometano/n−hexano.



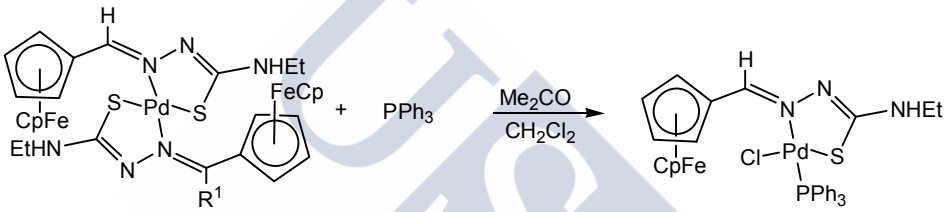
Compuesto	R^1	R^2	R^3
2c-5c	H	Et	**2c**, CH_2; **3c,** $(CH_2)_2$; **4c**, $(CH_2)_3$; **5c**, $(CH_2)_4$
2d-5d	H	Ph	**2d**, CH_2; **3d**, $(CH_2)_2$; **4d**, $(CH_2)_3$; **5d**, $(CH_2)_4$
2h-5h	Me	Ph	**2h**, CH_2; **3h**, $(CH_2)_2$; **4h**, $(CH_2)_3$; **5h**, $(CH_2)_4$

TABLA X.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos.

	Compuesto coordinado		Difosfina	
Compuesto	g	mmol	g	mmol
2c	0,030	0,041	0,016	0,041
3c	0,030	0,041	0,016	0,041
4c	0,030	0,041	0,017	0,041
5c	0,030	0,041	0,017	0,041
2d	0,030	0,036	0,014	0,036
3d	0,030	0,036	0,014	0,036
4d	0,030	0,036	0,015	0,036
5d	0,030	0,036	0,015	0,036
2h	0,030	0,035	0,013	0,035
3h	0,030	0,035	0,014	0,035
4h	0,030	0,035	0,014	0,035
5h	0,030	0,035	0,015	0,035

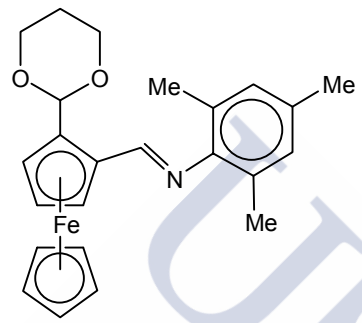
3.3.3.3. SÍNTESIS DEL COMPUESTO CON LIGANDO FOSFINA (6c)

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión del compuesto coordinado correspondiente (30 mg, 0,041mmol) en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria del ligando fosfina (22 mg, 0,082mmol) (relación molar compuesto coordinado/ ligando difosfina 1:2). La mezcla de reacción se agita durante un día, se elimina el disolvente en el rotavapor y el residuo obtenido se recristaliza en diclorometano/n−hexano.

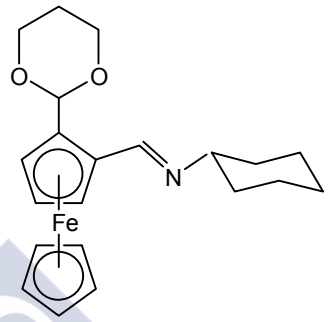


3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LIGANDOS BASE DE SCHIFF

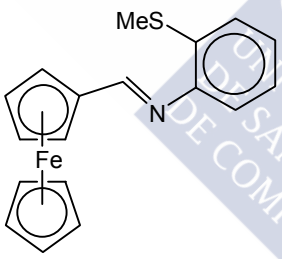
En la síntesis de los compuestos que se describen a continuación se han empleado los siguientes ligandos base de Schiff derivados de ferroceno.



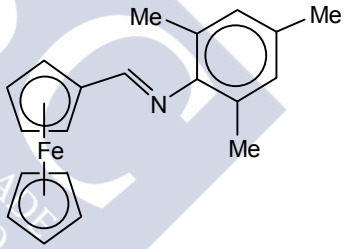
k



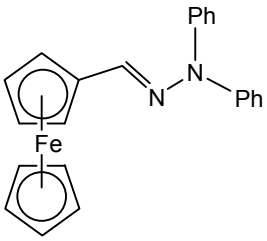
l



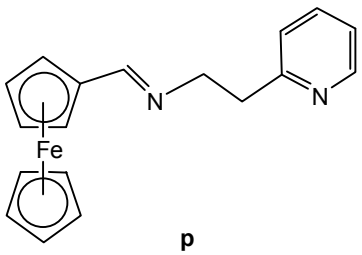
m



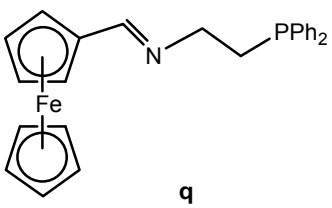
n



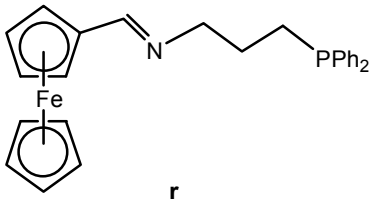
o



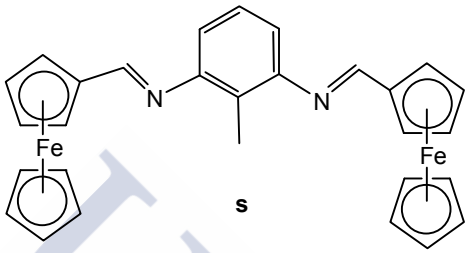
p



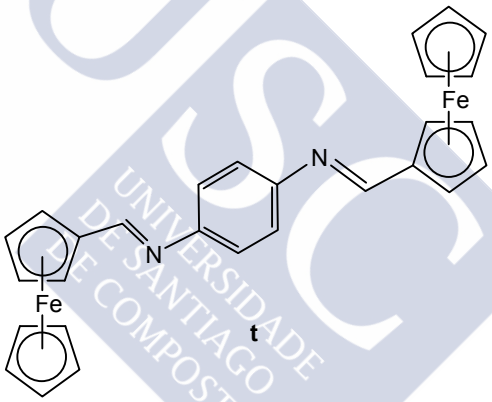
q



r



s

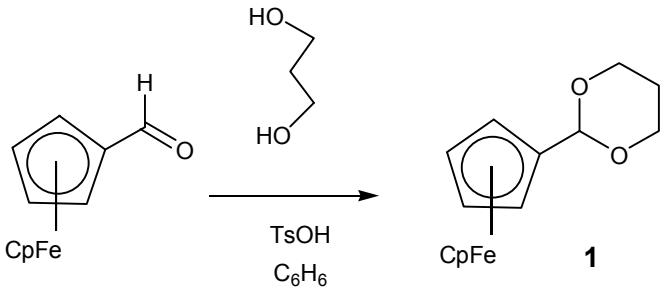


t

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA USC

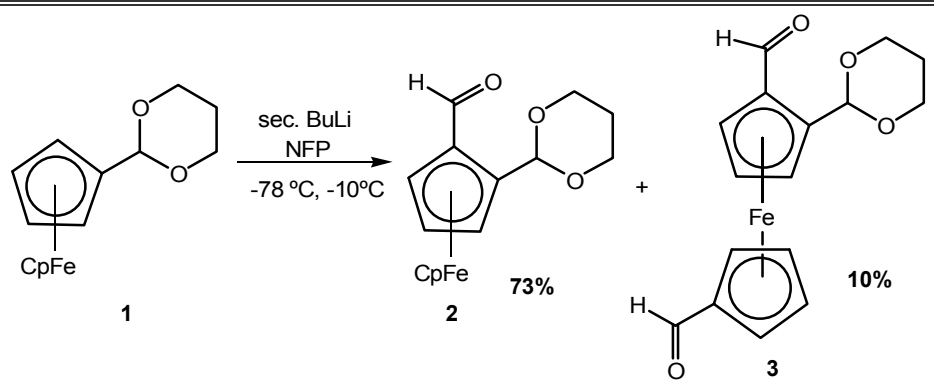
3.4.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS BASE DE SCHIFF

3.4.1.1. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES DE LOS LIGANDOS K Y L



En un balón de 250 mL se introduce 3,12 g, (14,6 mmol) de formilferroceno, 5,55 g (72,9 mmol) de 1,3−propanodiol, y 0,222 g (1,16 mmol) de ácido p−toluensulfónico y se disuelven en 150 ml de benceno. La reacción se refluye durante 8 horas en un Dean−Stark con exclusión de luz. Después se adicionan 50 mL de gel de sílice desactivada (hexano + 10% NEt_3) y se elimina el disolvente a vacío. Se realiza una cromatografía en columna (SiO_2 + hexano + 10% NEt_3) con intención de purificar el compuesto 1, obteniéndose una banda en la primera fracción correspondiente al compuesto 2 (3,51 g, 88%, se obtienen cristales de color amarillo).[5]

[5] W. Steffen, M. Laskoski, G. Collins, U.H.F. Bunz, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *630*, 132.

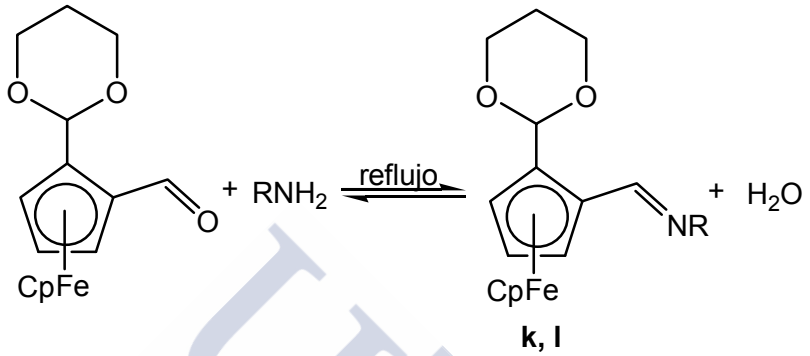


En un balón Schlenk de 250 mL se introduce el compuesto 1 (10.4 g, 38.3 mmol) y se disuelve en 150 mL de THF abs. (seco) en atmósfera inerte. La disolución se enfría a −78 ºC durante 10 minutos y se añaden 30,1 ml (42,0 mmol) sec−BuLi (1,4 M). La disolución se vuelve turbia y de color marrón oscuro después de 5 min. Al cabo de 20 minutos se eleva la temperatura a −10 °C durante 1 h. A esta solución se añade 5,69 g (42,0 mmol) de N−formilpiridina (NFP) y se enfría a −78 º C. La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se para con salmuera, el color de la disolución se torna de color rojo oscuro. La fase de agua se separa de la fase orgánica y se extrae con 30 mL de hexano. Las fases orgánicas combinadas se secan con sulfato de magnesio y el disolvente se elimina a vacío. Se realiza una cromatografía en columna [SiO_2 + hexano + CH_2Cl_2 (4:1) + 10% NEt_3] obteniéndose una banda en la segunda fracción correspondiente al compuesto 2 (8,38 g, 73%, cristales rojos) y se obtiene una banda en la tercera fracción correspondiente al compuesto 3 (1,26 g, 10%, aceite rojo).

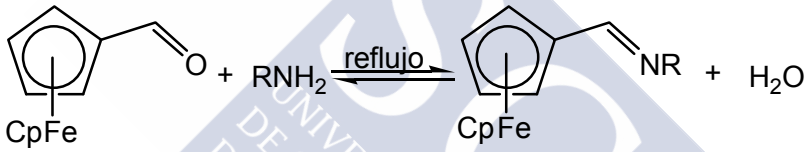
3.4.1.2. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS k−t

En un balón de 100 mL se mezclan el aldehído derivado de ferroceno y la amina correspondiente en *ca* 40 cm^3 de benceno, para la obtención del ligando **m**, y de cloroformo, para los ligandos **k−t**. La disolución resultante se refluye con agitación durante 8 horas en un aparato Dean−Stark modificado, para eliminar el agua que se produce,

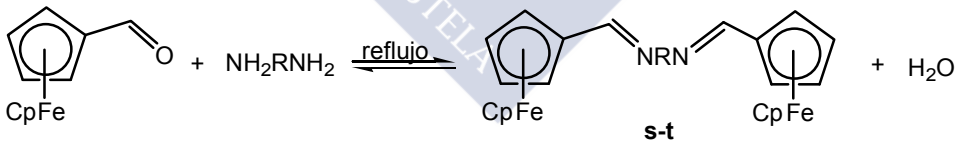
favoreciendo el desplazamiento de la reacción hacia la formación del ligando. Tras finalizar la reacción, se deja enfriar y se elimina el disolvente a vacío.



k, l



m-r



s-t

Ligando	RNH_2	Disolvente
k	2,4,6−trimetilanilina	$CHCl_3$
l	ciclohexilamina	$CHCl_3$
m	2−metiltioanilina	C_6H_6
n	2,4,6−trimetilanilina	$CHCl_3$
o	1,1−difenilhidracina	$CHCl_3$
p	2−(2−piridil)etilamina	$CHCl_3$
q	2−(difenilfosfino)etilamina	$CHCl_3$
r	3−(difenilfosfino)−1−propilamina	$CHCl_3$
s	2−metil−m−fenilendiamina	$CHCl_3$
t	p−fenilendiamina	$CHCl_3$

TABLA XI.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos base de Schiff derivados de ferroceno.

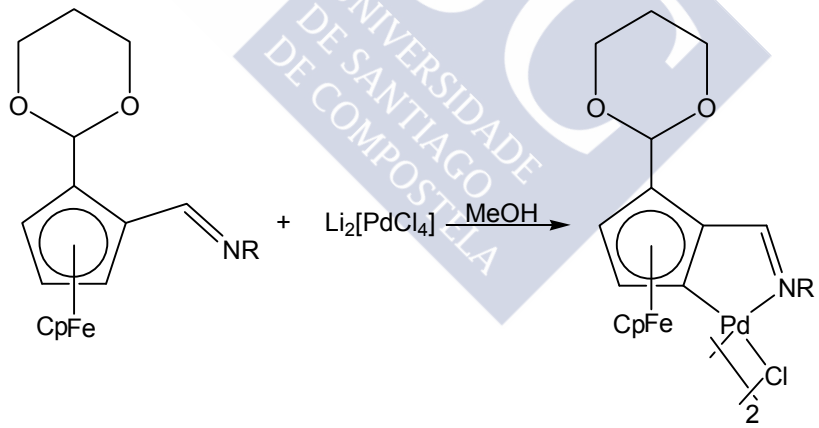
	Aldehído		Amina	
Ligando	mg	mmol	mg	mmol
k	500	1,666	236	1,749
l	500	1,666	173	1,749
m	500	2,336	342	2,453
n	500	2,336	331	2,453
o	300	1,402	325	1,472
p	200	0,934	120	0,981
q	100	0,467	112	0,490
r	100	0,467	119	0,490
s	200	0,934	59,9	0,490
t	200	0,934	53,0	0,490

3.4.2. Síntesis de los Compuestos Derivados de los Ligandos k–l

3.4.2.1. Síntesis de los Compuestos Ciclometalados con Ligandos Cloro Puente (1k, 1l)

Las reacciones de síntesis de los compuestos se realizaron en atmósfera de nitrógeno, puesto que, si bien tanto los reactivos de partida como los productos finales son estables al aire, de esta forma se incrementa notablemente el rendimiento.

En un balón Schlenk de 100 mL se mezclan cloruro de paladio, cloruro de litio y 40 cm^3 de metanol. La suspensión resultante se agita durante 2 horas. Se añade entonces la cantidad correspondiente de ligando y acetato sódico y se agita durante 48 horas, al cabo de las cuales aparece un precipitado que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío.



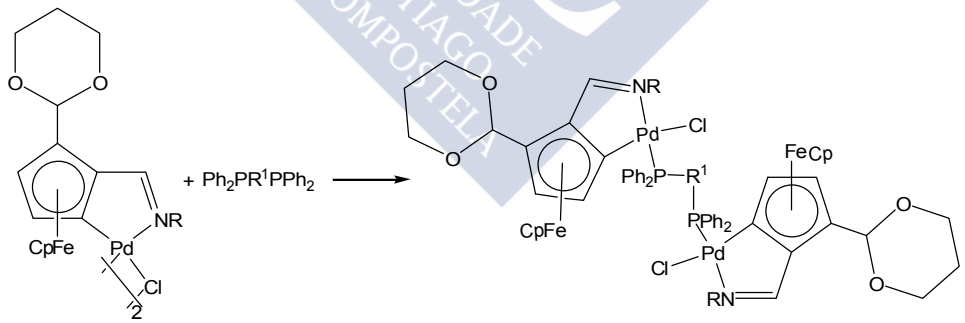
Compuesto	R
1k	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
1l	C_6H_{11}

TABLA XII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos cloro puente.

	Ligando		$PdCl_2$		LiCl	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
1k	200	0,479	85	0,479	41	0,958
1l	200	0,524	93	0,524	44	1,049

3.4.2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2k−5k, 2l−5l)

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión de 0,030 g del compuesto ciclometalado en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad correspondiente del ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:1). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, y el precipitado resultante se filtra. En aquellos casos en que no se obtiene precipitado es necesario eliminar el disolvente y recristalizar el residuo en diclorometano/n−hexano.



Compuesto	R	R^1
2k−5k	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**2k**, CH_2; **3k**, $(CH_2)_2$; **4k**, $(CH_2)_3$; **5k**, $(CH_2)_4$
2l−5l	C_6H_{11}	**2l**, CH_2; **3l**, $(CH_2)_2$; **4l**, $(CH_2)_3$; **5l**, $(CH_2)_4$

TABLA XIII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina puente.

	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
2k	30	0,026	10	0,026
3k	30	0,026	10	0,026
4k	30	0,026	11	0,026
5k	30	0,026	11	0,026
2l	30	0,029	11	0,029
3l	30	0,029	11	0,029
4l	30	0,029	12	0,029
5l	30	0,029	12	0,029

3.4.2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (6k−9k, 6l−9l)

Se prepara una suspensión de 0,03 g del compuesto ciclometalado correspondiente en *ca.* 15 cm^3 de acetona y se le añade la cantidad necesaria del ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:2) y la disolución resultante se agita durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se añade la cantidad estequiométrica de NH_4PF_6 observándose la aparición de precipitado, se añaden unas gotas de agua hasta disolución total del producto y se deja agitando durante 1 hora. A continuación se añade agua hasta precipitación y se agita durante 2 horas más. El sólido obtenido se filtra y se seca a vacío.

Compuesto	R	R^1
6k−9k	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**6k**, CH_2; **7k**, $(CH_2)_2$; **8k**, $(CH_2)_3$; **9k**, $(CH_2)_4$
6l−9l	C_6H_{11}	**6l**, CH_2; **7l**, $(CH_2)_2$; **8l**, $(CH_2)_3$; **9l**, $(CH_2)_4$

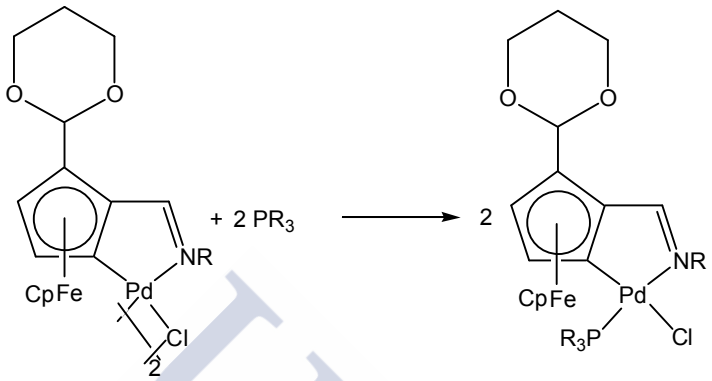
TABLA XIV.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina quelato.

	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
6k	30	0,026	10	0,051
7k	30	0,026	10	0,051
8k	30	0,026	11	0,051
9k	30	0,026	11	0,051
6l	30	0,029	11	0,058
7l	30	0,029	11	0,058
8l	30	0,029	12	0,058
9l	30	0,029	12	0,058

3.4.2.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO FOSFINA (10k−12k, 10l, 11l)

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión de *ca.* 0,030 g del compuesto ciclometalado en 15 cm^3 de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad necesaria de ligando monofosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando monofosfina 1:2). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, y el precipitado resultante se filtra.

Cuando no es posible obtener un precipitado es necesario eliminar el disolvente y recristalizar el residuo en diclorometano/n−hexano.



Compuesto	R	PR_3
10k−12k	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**10k**, PPh_3; **11k**, PPh_2Me; **12k**, PPh_2Et
10l, 11l	C_6H_{11}	**10l**, PPh_3; **11l**, PPh_2Et

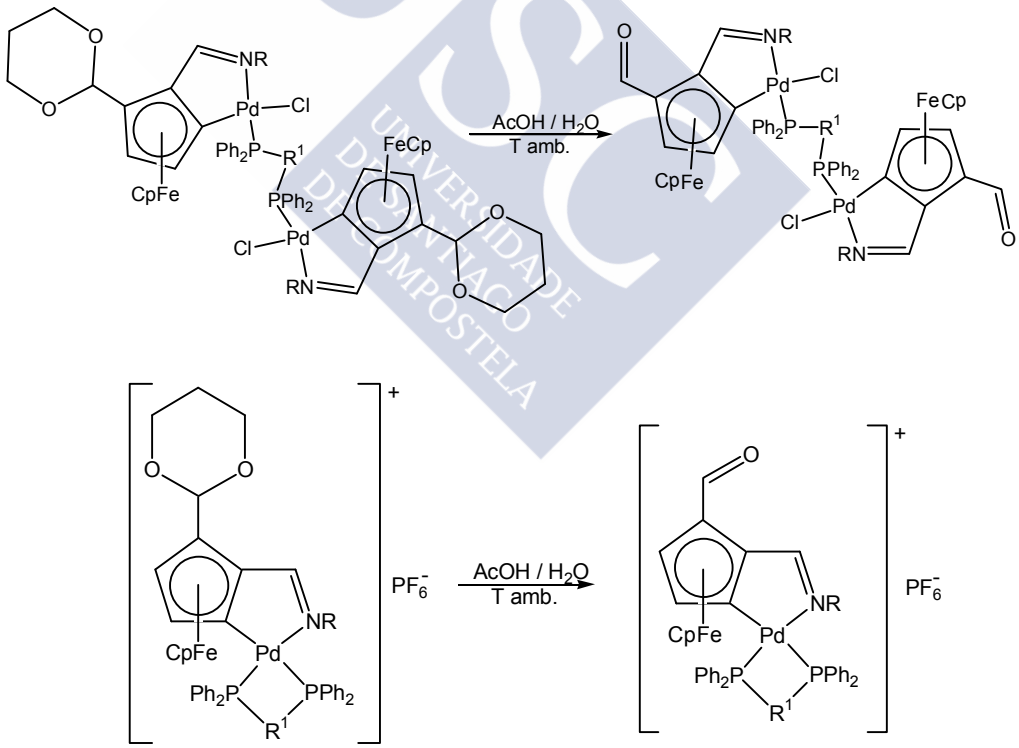
TABLA XV.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando fosfina.

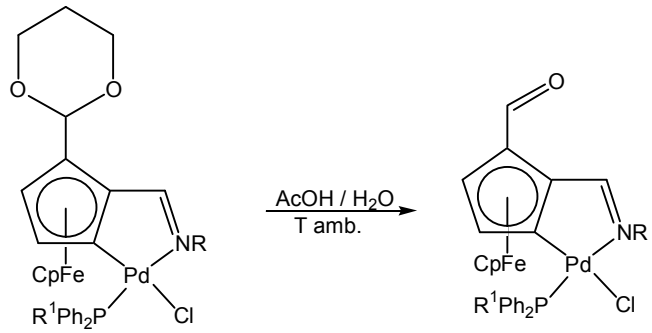
	Compuesto ciclometalado		Fosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
10k	30	0,026	13	0,051
11k	30	0,026	10	0,051
12k	30	0,026	11	0,051
10l	30	0,029	15	0,058
11l	30	0,029	12	0,058

3.4.2.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON UN GRUPO FORMILO LIBRE (13k−23k, 12l, 21l)

El método de síntesis es el mismo para los tres tipos de compuestos con ligando difosfina puente, ligando difosfina quelato y ligando monofosfina.

Se prepara una disolución de 0,020 g del compuesto ciclometalado correspondiente en 10 cm^3 de ácido acético y se añaden 8 cm^3 de agua para que el equilibrio de la reacción se desplace hacia la derecha, y se agita 24 horas. Transcurrido ese tiempo, el ácido acético se elimina a vacío, al residuo se le añade agua y se extrae con diclorometano; se deja reposar 24 horas sobre sulfato sódico anhidro. Se filtra y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose así el compuesto correspondiente.



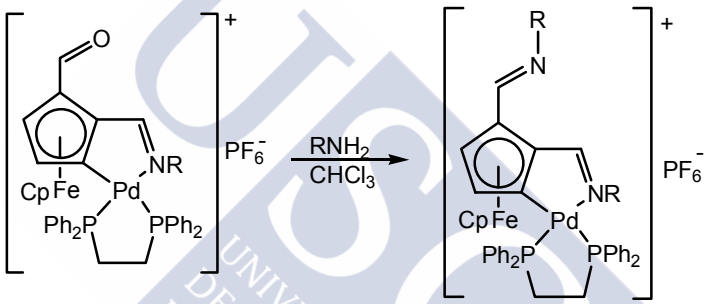


Compuesto	Tipo	R	R^1
13k−16k	I	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**13k**, CH_2; **14k**, $(CH_2)_2$; **15k**, $(CH_2)_3$; **16k**, $(CH_2)_4$
17k−20k	II	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**17k**, CH_2; **18k**, $(CH_2)_2$; **19k**, $(CH_2)_3$; **20k**, $(CH_2)_4$
21k−23k	III	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**21k**, Ph; **22k**, Me; **23k**, Et

Compuesto	Tipo	R	R^1
12l−15l	I	C_6H_{11}	**12l**, CH_2; **13l**, $(CH_2)_2$; **14l**, $(CH_2)_3$; **15l**, $(CH_2)_4$
16l−19l	II	C_6H_{11}	**16l**, CH_2; **17l**, $(CH_2)_2$; **18l**, $(CH_2)_3$; **19l**, $(CH_2)_4$
20l, 21l	III	C_6H_{11}	**20l**, Ph; **21l**, Et

3.4.2.6. SÍNTESIS DEL COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (22l)

En un balón de 100 mL se mezclan el aldehído derivado de ferroceno (40 mg, 0,038 mmol) y la amina correspondiente (5,3 mg, 0,039 mmol) en *ca* 40 cm^3 de cloroformo, para el compuesto derivado del ligando **l**. La disolución resultante se refluye con agitación durante 8 horas en un aparato Dean−Stark modificado, para eliminar el agua que se produce, favoreciendo el desplazamiento de la reacción hacia la formación del ligando. Tras finalizar la reacción, se deja enfriar y se elimina el disolvente a vacío.



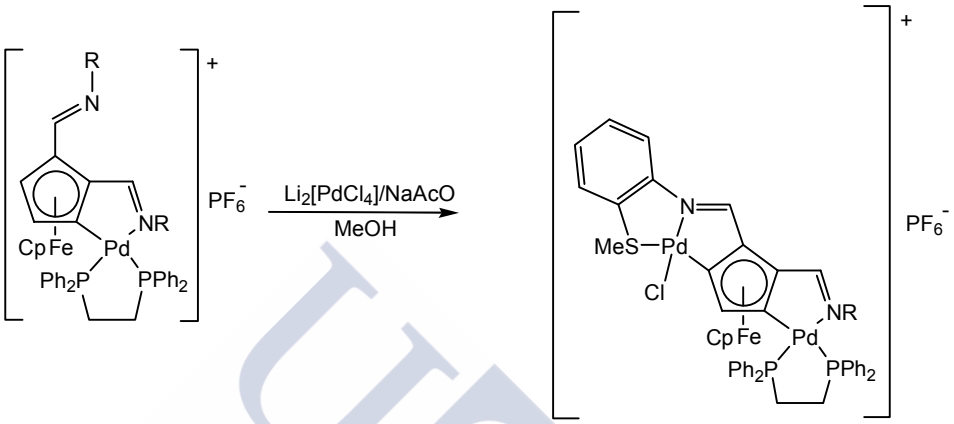
Compuesto	R
22l	C_6H_{11}

3.4.2.6. SÍNTESIS DEL COMPUESTO CON DOBLE METALACIÓN DE UN ANILLO CICLOPENTADIENILO (23l)

La reacción de síntesis del compuesto se realiza en atmósfera de nitrógeno, puesto que, si bien tanto los reactivos de partida como los productos finales son estables al aire, de esta forma se incrementa notablemente el rendimiento.

En un balón Schlenk de 100 mL se añaden cloruro de paladio, cloruro de litio y 40 cm^3 de metanol. La suspensión resultante se agita durante 2

horas. Se añade entonces la cantidad correspondiente de ligando y acetato sódico y la disolución resultante se agita durante 48 horas, al cabo de las cuales aparece un precipitado que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío.



Compuesto	R
23l	C_6H_{11}

TABLA XVI.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis del compuesto diciclometalado.

	Compuesto		$PdCl_2$		LiCl	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
22l	50	0,044	7,8	0,044	3,7	0,088

3.4.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS m−t

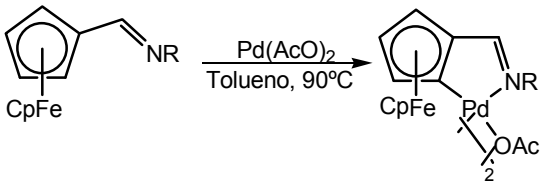
3.4.3.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS ACETATO PUENTE (1m−1o)

Las reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, ya que, si bien tanto los reactivos de partida como el producto final son estables al aire, de esta forma se incrementa notablemente el rendimiento.

En un balón Schlenk de 100 mL se añade acetato de paladio y la cantidad estequiométrica de ligando en 40 cm^3 de tolueno seco. Se burbujea una corriente de nitrógeno seco a través de la disolución durante cinco minutos y luego se calienta a 90 ºC durante 8 horas con agitación. Parte del Pd(II) se reduce a Pd(0), quedando como un polvo fino negro en la disolución. Finalizada la reacción, la disolución se deja enfriar en atmósfera de nitrógeno y se filtra para eliminar el residuo de Pd(0). El tolueno se elimina a vacío y el compuesto obtenido se cromatografía en columna rellena de gel de sílice y diclorometano.

En el caso del compuesto **1m**, la elución se realiza en primer lugar con diclorometano, obteniéndose una banda que resulta ser el exceso de base que no reaccionó. Con una mezcla de diclorometano/etanol (1% y 2%) se eluyen dos bandas azules que resultan ser ambas el compuesto ciclometalado **1m**. Se recogen estas dos bandas, se llevan a sequedad y el producto final se seca a vacío.

En el caso del compuesto **1n**, la elución se realiza primero con diclorometano, obteniéndose una banda que corresponde al exceso de base que no reaccionó. Con una mezcla de diclorometano/etanol al 3% se eluye una banda naranja que es el compuesto ciclometalado **1n**.



Compuesto	R
1m	2−$SMeC_6H_4$
1n	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
1o	$(C_6H_5)_2N$

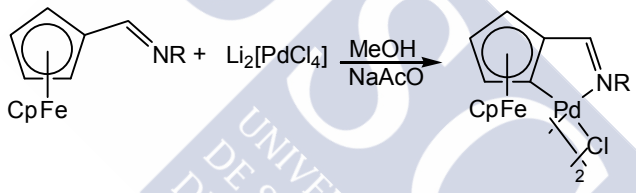
TABLA XVII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos acetato puente.

	Ligando		$Pd(AcO)_2$	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
1m	200	0,596	134	0,596
1n	200	0,604	136	0,604
1o	50,0	0,223	84,7	0,223

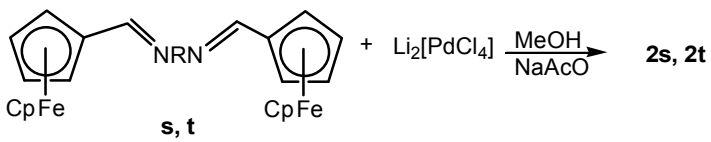
3.4.3.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS CLORO PUENTE (2m−2t)

MÉTODO I: Se disuelve el compuesto ciclometalado tetranuclear con ligandos acetato puente **1m−1o** en 15 cm^3 de acetona. A la disolución resultante se le añaden *ca* 15 cm^3 de una disolución acuosa ($\approx 10^{-2}$) de cloruro sódico, y se agita durante 3 horas. El precipitado resultante se filtra y se seca a vacío.

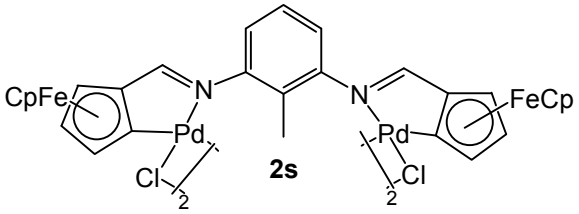
MÉTODO II: En un balón Schlenk de 100 mL se añade la cantidad correspondiente de cloruro de paladio y cloruro de litio en 40 cm^3 de metanol. La disolución se agita durante 2 horas hasta que toma un color rojo oscuro. En ese momento se añade la cantidad correspondiente de ligando y de acetato sódico. La mezcla de reacción se agita durante 48 horas al cabo de las cuales aparece un precipitado que se lava con metanol y posteriormente se seca a vacío.

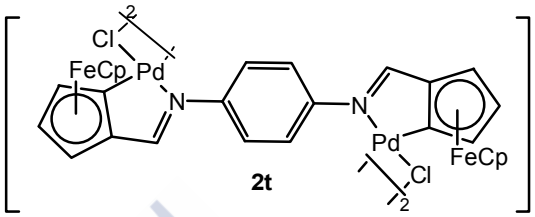


Compuesto	R
2m	2−$SMeC_6H_4$
2n	2,4,6−$Me_3C_6H_2$
2o	$(C_6H_5)_2N$
2p	$(C_5H_4N)CH_2CH_2$
2q	$(C_6H_5)_2P(CH_2)_2$
2r	$(C_6H_5)_2P(CH_2)_3$



s, t



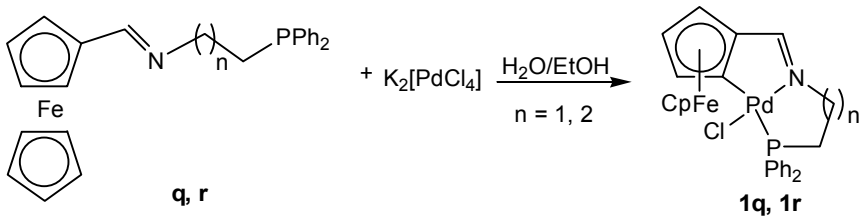


Compuesto	R
2s	2−MeC_6H_5
2t	C_6H_4

TABLA XVIII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos cloro puente.

	Ligando		**$PdCl_2$**		**LiCl**	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol
2m	200	0,596	106	0,596	50,6	1,19
2n	200	0,604	107	0,604	51,2	1,21
2o	50,0	0,131	23,3	0,131	11,1	0,263
2p	50,0	0,157	27,8	0,157	13,3	0,314
2q	50,0	0,118	20,8	0,118	9,97	0,235
2r	50,0	0,114	20,2	0,114	9,65	0,228
2s	60,0	0,117	41,3	0,233	19,8	0,467
2t	60,0	0,120	42,6	0,240	20,3	0,480

3.4.3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS (1q−1r)



q, r **1q, 1r**

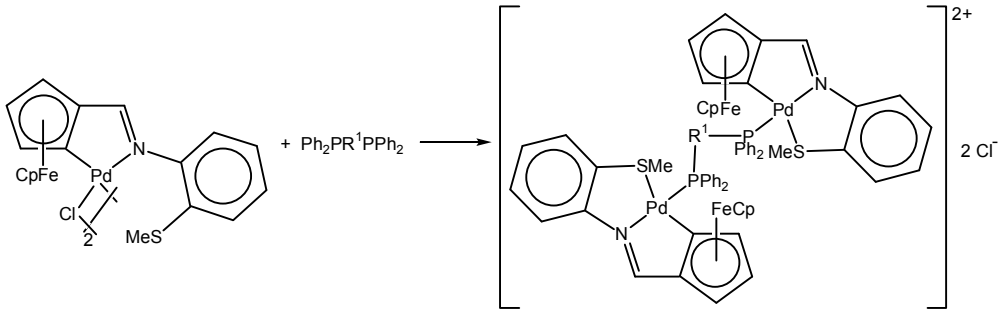
En un balón de 100 mL se prepara una disolución de 50 mg de $K_2[PdCl_4]$ en 3 cm^3 de agua. A dicha disolución se le añaden 20 cm^3 de etanol hasta obtener una suspensión del compuesto de paladio. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad correspondiente del ligando base de schiff (5% en exceso) y se agita la mezcla resultante durante 24 horas. El sólido que aparece en la mezcla de reacción se separa por filtración, se lava con etanol absoluto y se seca a vacío.

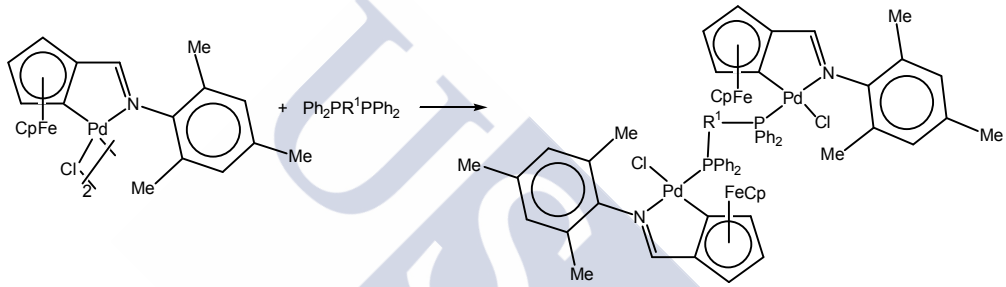
TABLA XIX.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados.

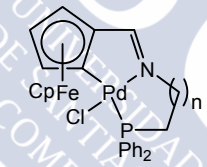
	Base de Schiff		**$K_2[PdCl_4]$**	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
1q	68,4	0,161	50,0	0,153
1r	70,6	0,161	50,0	0,153

3.4.3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (3m−6m, 3n−8n, 4q, 4r, 3s)

A una suspensión de 0,03 g del compuesto ciclometalado con ligandos cloro puente en 10 cm^3 de acetona se añade la cantidad correspondiente del ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:1). La disolución resultante se agita durante 24 horas y el precipitado obtenido se filtra y se seca a vacío.

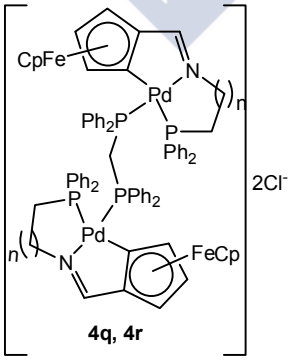




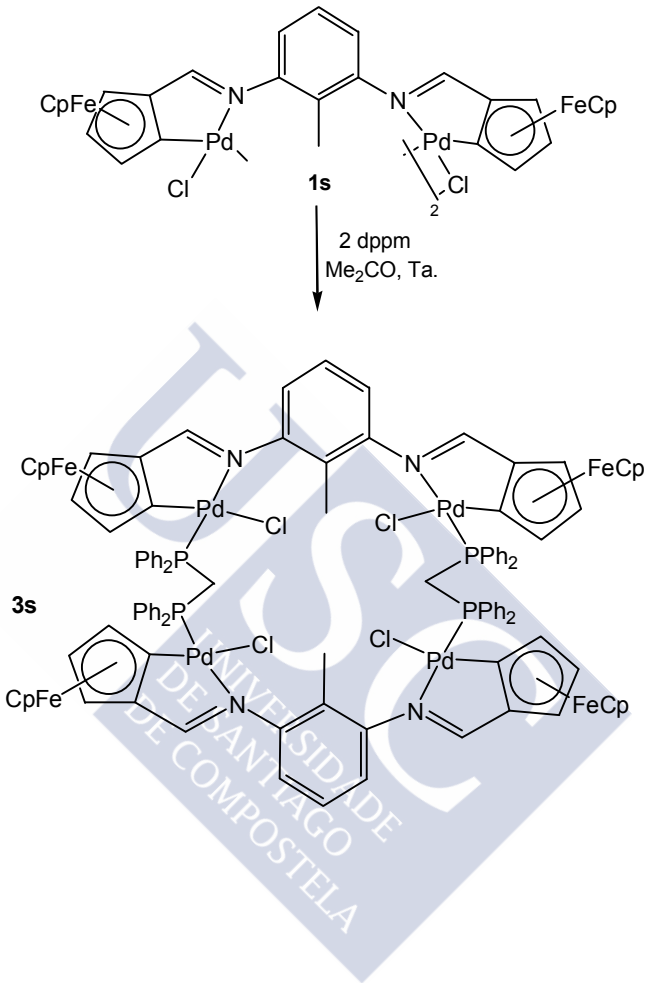


1q, 1r

1/2 dppm
Me_2CO, Ta.



4q, 4r



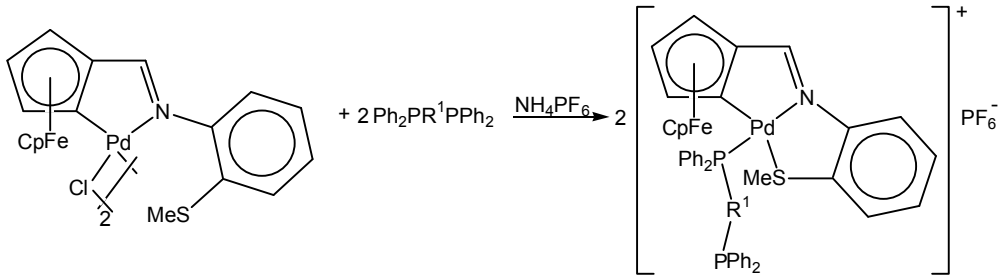
Compuesto	R	R^1
3m−6m	2−$SMeC_6H_4$	**3m**, $(CH_2)_2$; **4m**, $(CH_2)_3$; **5m**, $(CH_2)_4$; **6m**, −C(H)=C(H)−
3n−8n	2,4,6−$Me_3C_6H_2$	**3n**, CH_2; **4n**, $(CH_2)_2$; **5n**, $(CH_2)_3$; **6n**, $(CH_2)_4$; **7n**, $Fe(Cp)_2$; **8n**, −C(H)=C(H)−

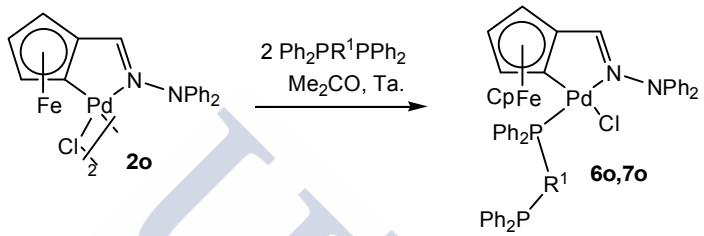
TABLA XX.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina puente.

	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
3m	30	0,032	13	0,032
4m	30	0,032	13	0,032
5m	30	0,032	13	0,032
6m	30	0,032	12	0,032
3n	30	0,032	12	0,032
4n	30	0,032	13	0,032
5n	30	0,032	13	0,032
6n	30	0,032	13	0,032
7n	30	0,032	18	0,032
8n	30	0,032	12	0,032
4q	30	0,053	10	0,026
4r	30	0,054	10	0,027
3s	25	0,032	24	0,064

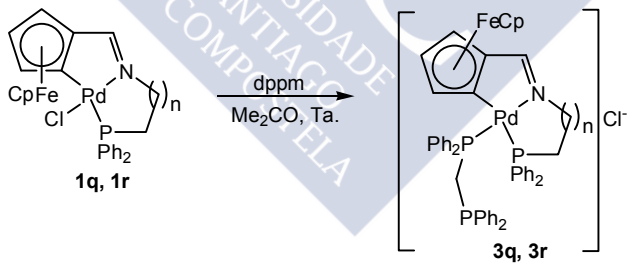
3.4.3.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (7m−10m, 6o, 7o, 3q, 3r, 3t)

Se prepara una suspensión de 0,03 g del compuesto ciclometalado en 15 cm^3 de acetona y se añade la cantidad correspondiente de ligando difosfina (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:2; 1:1 en el caso de los compuestos 3q y 3r). La disolución resultante se agita durante 2 horas. Se añade ahora la cantidad necesaria de hexafluorofosfato amónico y se agita durante 2 horas más. Se filtra el sólido y se seca a vacío. En algunos casos el complejo deseado no precipita y es necesario añadir unas gotas de agua para facilitar la precipitación.





Compuesto	R^1
7m−10m	**7m**, CH_2; **8m**, $(CH_2)_2$; **9m**, $(CH_2)_3$; **10m**, $(CH_2)_4$
6o,7o	**6o**, $C{=}CH_2$; **7o**, CH=CH (*trans−)*



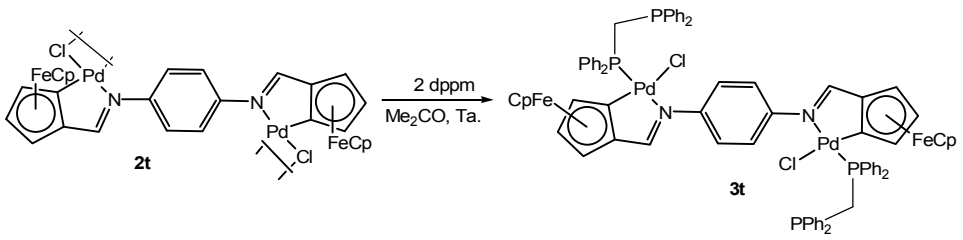
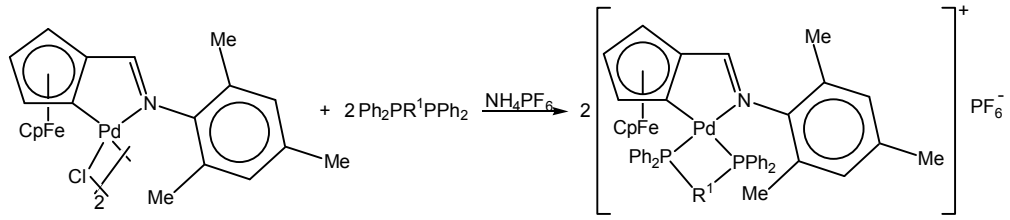


TABLA XXI.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina monodentada.

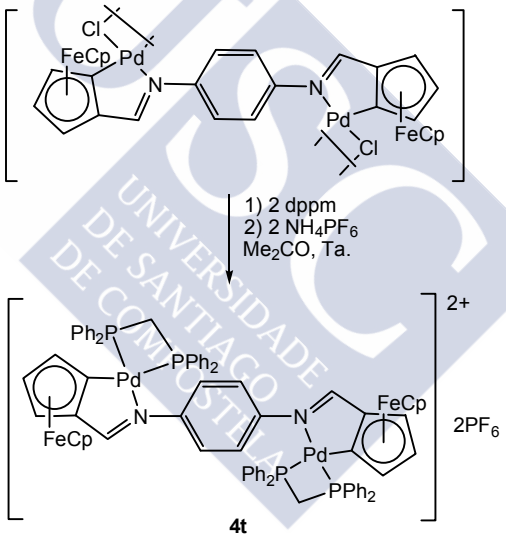
	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
7m	30	0,032	24	0,063
8m	30	0,032	25	0,063
9m	30	0,032	26	0,063
10m	30	0,032	27	0,063
6o	30	0,029	23	0,058
7o	30	0,029	23	0,058
3q	30	0,053	20	0,053
3r	30	0,054	21	0,054
3t	30	0,038	60	0,153

3.4.3.6. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (9n−14n, 4t)

Se prepara una suspensión de 0,03 g del compuesto ciclometalado tetranuclear en 10 cm^3 de acetona. Se añade la cantidad de difosfina correspondiente (relación molar compuesto ciclometalado/ligando difosfina 1:2). La mezcla de reacción se agita durante 2 horas y después se le añade la cantidad estequiométrica de hexafluorofosfato amónico. Se agita durante 2 horas más. La disolución resultante se reduce a la mitad de su volumen y el precipitado que así se forma se filtra y se recristaliza con cloroformo/n−hexano.



Compuesto	R^1
9n−14n	**9n**, CH_2; **10n**, $(CH_2)_2$; **11n**, $(CH_2)_3$; **12n**, $(CH_2)_4$; **13n**, $Fe(Cp)_2$**;** **14n**, −C(H)=C(H)−



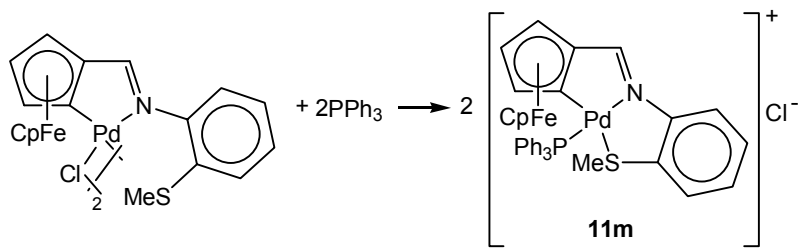
4t

TABLA XXII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando difosfina quelato.

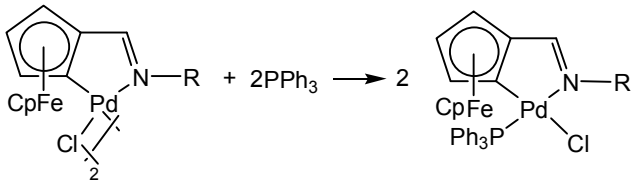
	Compuesto ciclometalado		Difosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
9n	30	0,032	24	0,063
10n	30	0,032	25	0,063
11n	30	0,032	26	0,063
12n	30	0,032	27	0,063
13n	30	0,032	35	0,063
14n	30	0,032	25	0,063
4t	30	0,038	29	0,078

3.4.3.7. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (11m, 5o, 2p, 2q, 2r, 2s, 5t, 6t, 7t)

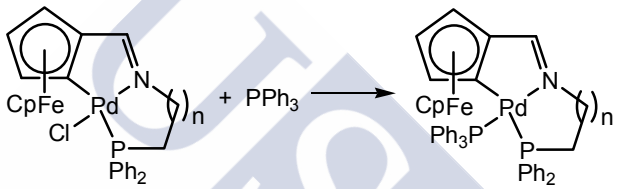
Se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado en *ca*. 15 cm^3 de acetona y se añade la cantidad de trifenilfosfina correspondiente (relación molar compuesto ciclometalado/trifenilfosfina 1:2; 1:1 en el caso de 2q y 2r y en el caso de 2s relación 1:4). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se filtra el sólido precipitado y se seca a vacío.



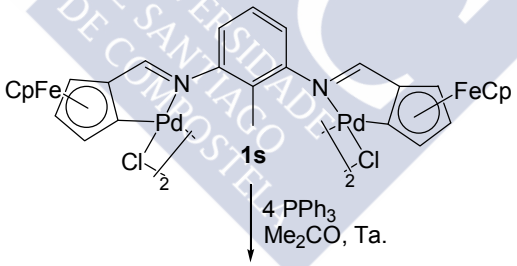
11m

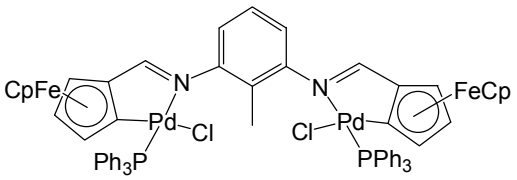


Compuesto	R
5o	$(C_6H_5)_2N$
2p	$(C_5H_4N)CH_2CH_2$



1q, 1r **2q, 2r**





2s

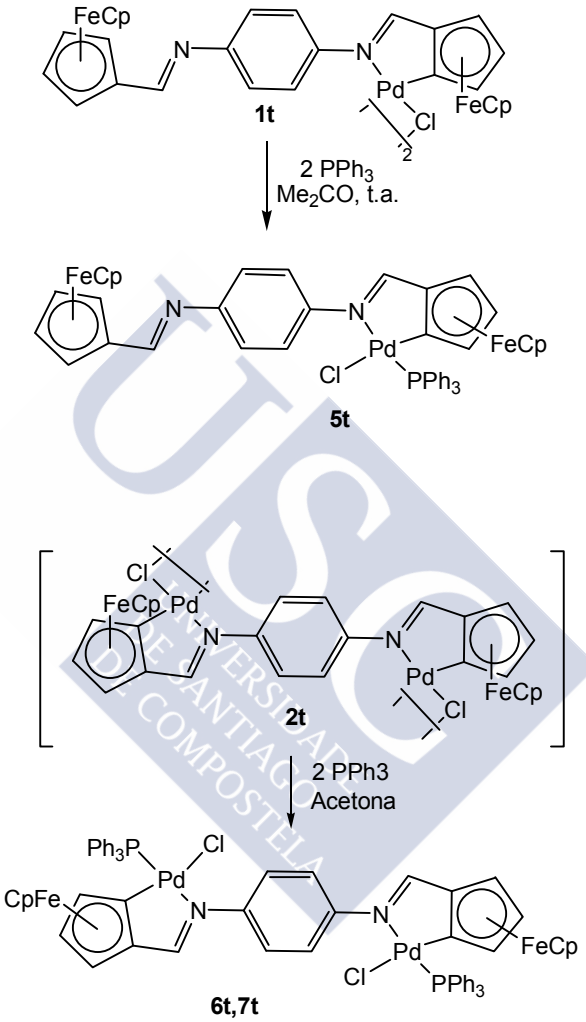
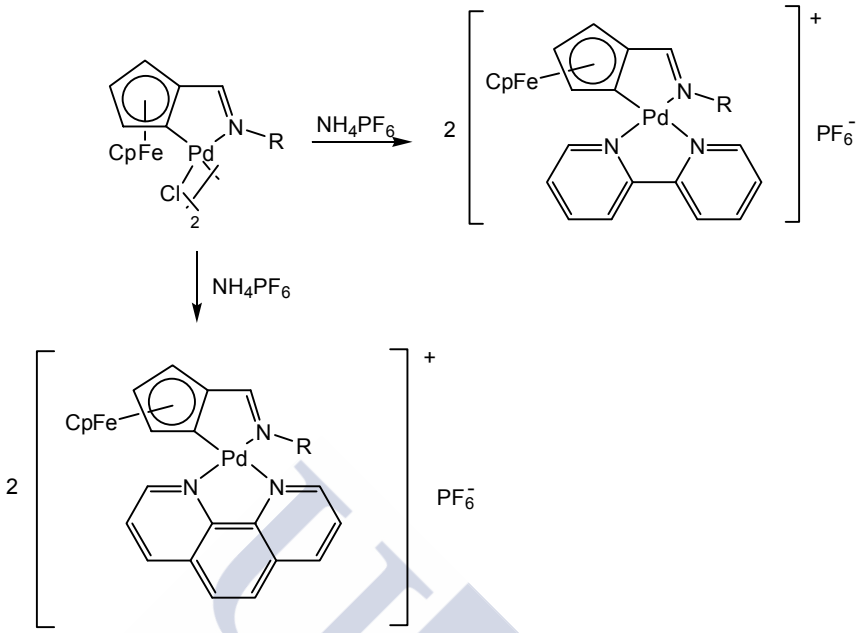

FeCp
N
N
Pd
Cl
2
FeCp
1t
2 PPh3
Me2CO, t.a.
FeCp
N
N
Pd
FeCp
Cl
PPh3
5t
Cl
FeCp
Pd
N
N
Pd
Cl
FeCp
2t
2 PPh3
Acetona
Ph3P
Cl
Pd
CpFe
N
N
Pd
FeCp
Cl
PPh3
6t,7t

TABLA XXIII.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando trifenilfosfina.

	Compuesto ciclometalado		Trifenifosfina	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
11m	30	0,032	17	0,063
5o	30	0,029	16	0,058
2p	30	0,033	18	0,065
2q	30	0,053	14	0,053
2r	30	0,054	15	0,054
2s	30	0,019	20	0,075
5t	30	0,029	16	0,058
6t	30	0,038	21	0,077
7t	30	0,038	21	0,077

3.4.3.8. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS LIGANDOS BPY Y PHEN (12m, 13m, 15n, 16n)

Se prepara una suspensión de 0,03 g del compuesto ciclometalado tetranuclear en 10 cm^3 de acetona. Se añade la cantidad de compuesto nitrogenado (relación molar compuesto ciclometalado/ligando nitrogenado 1:2). A la mezcla de reacción se le añade la cantidad estequiométrica de hexafluorofosfato amónico y se agita durante 4 horas. Se filtra el sólido precipitado y se seca a vacío.



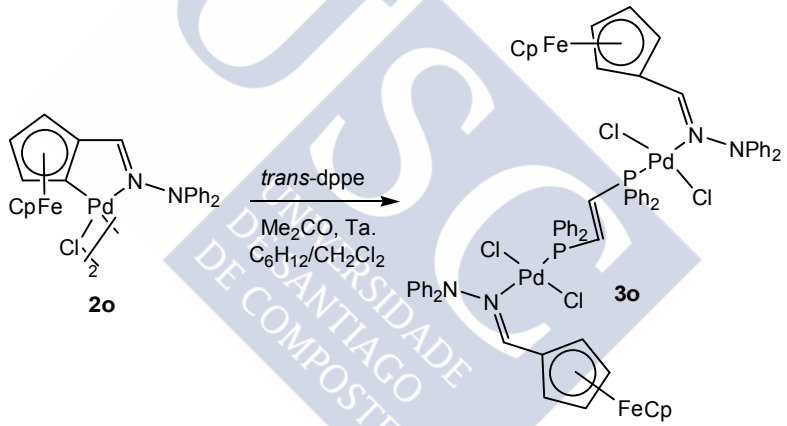
Compuesto	R
12m, 13m	2−$SMeC_6H_4$
15n, 16n	2,4,6−$Me_3C_6H_2$

TABLA XXIV.− Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados.

	Compuesto ciclometalado		Compuesto nitrogenado	
Compuesto	mg	mmol	mg	mmol
12m	30	0,032	9,84	0,063
13m	30	0,032	11,4	0,063
15n	30	0,032	9,92	0,064
16n	30	0,032	11,4	0,064

3.4.3.9. SÍNTESIS DEL COMPUESTO NO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (3o)

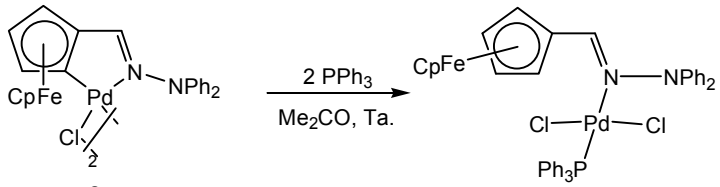
Se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado **2o** (30 mg, 0,029 mmol) en *ca*. 15 cm^3 de acetona y se añade la cantidad de trifenilfosfina correspondiente (11 mg, 0,029 mmol) [relación molar compuesto ciclometalado/difenilfosfina 1:1]. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se filtra el sólido precipitado y se seca a vacío. La disolución resultante se reduce a la mitad de su volumen y el precipitado que así se forma se filtra y se recristaliza con cloroformo/n−hexano.



3.4.3.9. SÍNTESIS DEL COMPUESTO NO CICLOMETALADO CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (4o)

Se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado **2o** (30 g, 0,029 mmol) en *ca*. 15 cm^3 de acetona y se añade la cantidad de trifenilfosfina correspondiente (15 mg, 0,058 mmol) (relación molar compuesto ciclometalado/trifenilfosfina 1:2). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Se filtra el sólido precipitado y se seca a vacío. La disolución resultante se reduce a la mitad de su volumen y el

precipitado que así se forma se filtra y se recristaliza con cloroformo/n−hexano.



2o **4o**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

4.1. ESTUDIO IR

4.1.1. ESTUDIO DE LA BANDA νC=N

La identificación de la banda debida a la vibración de tensión νC=N del grupo imino es compleja, ya que su intensidad y posición presentan notables variaciones en función de los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo C=N. Esta situación se complica aún más si se encuentra solapada con otras bandas, como por ejemplo las de vibraciones νC=C de anillos aromáticos que aparecen en el intervalo 1500−1600 cm^{-1}, así como por el hecho de que presente en ocasiones una intensidad baja.

Se han llevado a cabo numerosos estudios en relación con la posición de esta banda según el tipo de complejo de que se trate.[1] Así, se ha encontrado que para iminas no conjugadas del tipo R−CH=N−R esta banda se asigna en un intervalo de 1664−1674 cm^{-1}. En el caso de iminas monoconjugadas Ar−CH=N−R la frecuencia de vibración del grupo azometino se encuentra en un intervalo de 1629−1656 cm^{-1}, mientras que para iminas diconjugadas Ar−CH=N−Ar la conjugación aromática desplaza la vibración νC=N a números de onda inferiores y se encuentra entre 1613 y 1637cm^{-1}.[2−4]

[1] L. J. Bellamy, "The Infra−Red spectra of complex molecules" 1ª ed., John Wiley & Sons **1968**.

[2] L. E. Clougherty, J. A. Sousa y G. M. Wyman, *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 462.

[3] F. H. Suydam, *Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 193.

[4] J. Fabian, M. Legrand y P. Porier; *Bull. Soc. Chim. France*, **1956,** 1499.

Se ha podido comprobar que, efectivamente, esta banda corresponde a una vibración νC=N, ya que al reducir estos compuestos con borohidruro sódico dicha banda desaparece.

Esto significa que la conjugación aromática simultánea, tanto en el carbono como en el nitrógeno, desplaza la posición de la banda νC=N a números de onda inferiores.

Otra cuestión es averiguar cómo se une el átomo metálico al grupo C=N, a partir de la variación de la posición de la banda νC=N en el espectro IR.[5–7] Esta unión puede efectuarse a través del doble enlace (**i**), o a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno (**ii**).

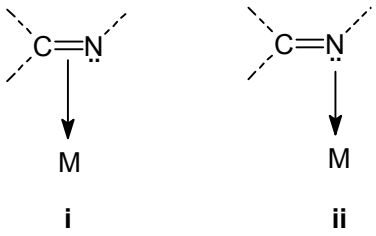


Fig. 4.1

En el caso **i** (Fig. 4.1), el orbital π enlazante situado entre los átomos de carbono y nitrógeno también estará compartido por el átomo metálico. Esto hace que se produzca una disminución de la densidad electrónica entre el carbono y el nitrógeno, con la consecuente disminución de la fortaleza del enlace y el desplazamiento de la banda νC=N a números de onda inferiores, del orden de 150 cm^{-1}

En cuanto al caso **ii** (Fig. 4.1), el par electrónico a través del cual se produce la coordinación al metal está alojado en un orbital no enlazante sobre el nitrógeno y su utilización para formar el enlace no modifica, en

[5] D.P. Powell y N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2519.

[6] M. Orchin y P.J. Schmidt, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, *3* ,345.

[7] H. Onoue, K. Minami y K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, *43*, 3480.

principio, el orden de enlace. Sin embargo, si se produce una retrodonación de carga desde el metal al orbital π*(C=N) disminuirá la constante de fuerza de dicho enlace, lo que producirá un desplazamiento de la banda νC=N a números de onda inferiores, del orden de 15−35 cm^{-1}.

El efecto es cualitativamente similar en las dos situaciones, ya que las dos llevan a una disminución de la frecuencia de vibración. Sin embargo, la diferencia en el valor del desplazamiento hacia números de onda más bajos entre los dos casos es suficientemente notoria como para poder deducir qué situación se produce.

A pesar de que los estudios relativos a la posición de la banda νC=N en el caso de ligandos tiosemicarbazona no son tan exhaustivos como en el de las bases de Schiff, los resultados experimentales muestran que la situación entre uno y otro caso es similar, en lo relativo al desplazamiento de dicha banda.

En las **Tablas IR1−IR20** (CD) se recogen los datos de IR de la banda νC=N obtenidos para los distintos compuestos, así como la diferencia en números de onda entre el valor de dicha banda en los espectros de los ligandos libres y en los de los compuestos. Para los ligandos esta banda aparece entre 1590 cm^{-1} (ligando **e**) y 1663 cm^{-1} (ligando **f**). La diferencia entre ligandos y compuestos oscila entre 8 y 67 cm^{-1}.

En general, la banda se desplaza a números de onda menores al formarse los complejos,[8] lo que es atribuido en principio a que el enlace C=N se encuentra formando parte del anillo metalado de cinco miembros, como se ha encontrado en trabajos precedentes.[9] No obstante, en

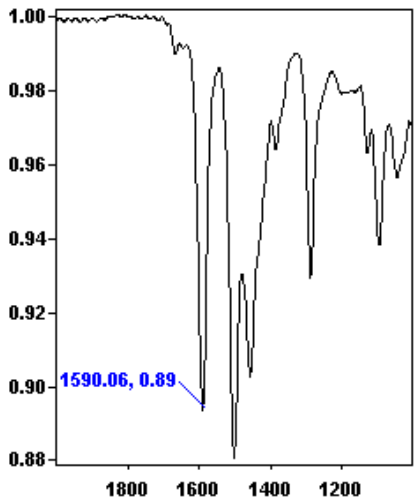
[8] D. X. West, J. S. Ives, G. A. Bain, A. E. Liberta, J. Valdés−Martínez, K. H. Ebert y S. Hernández−Ortega, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1895.

[9] H. Onoue y I. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *43*, 431.

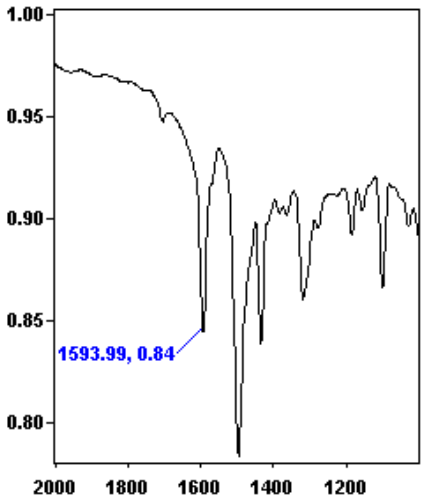
algunos casos dicho desplazamiento se produce a números de onda más altos, como se observa en el compuesto **5e**.

En los compuestos no ciclometalados derivados de ligandos tiosemicarbazona también se observa una disminución de la frecuencia de vibración del enlace C=N debido a que la coordinación con el ligando tiosemicarbazona se produce, en estos complejos, a través de los átomos de azufre y de nitrógeno del grupo imino.

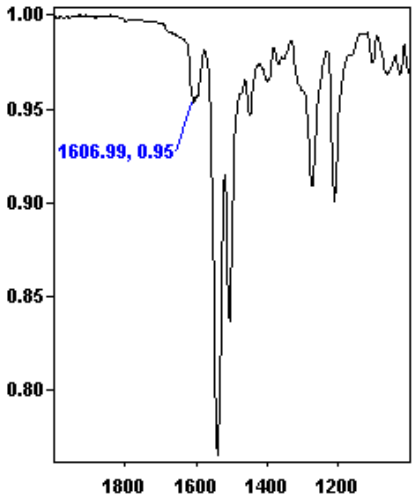
Se puede afirmar, por tanto, que en los compuestos ciclometalados y coordinados la magnitud de la disminución de la frecuencia νC=N es indicativa de que el metal se une a través del par electrónico del átomo de nitrógeno.



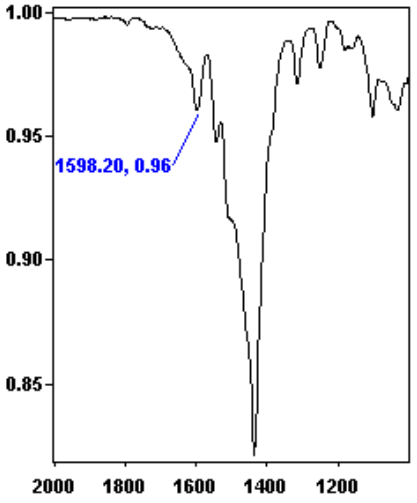
Espectro IR del ligando **e**



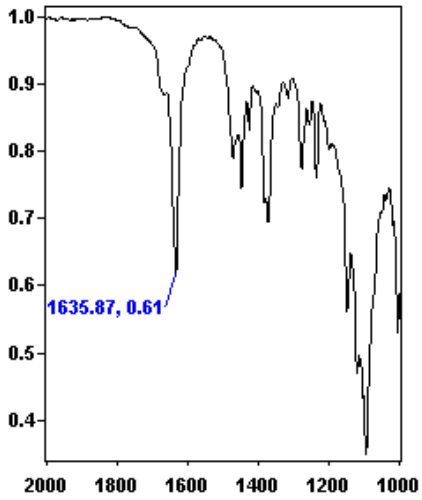
Espectro IR del compuesto **5e**



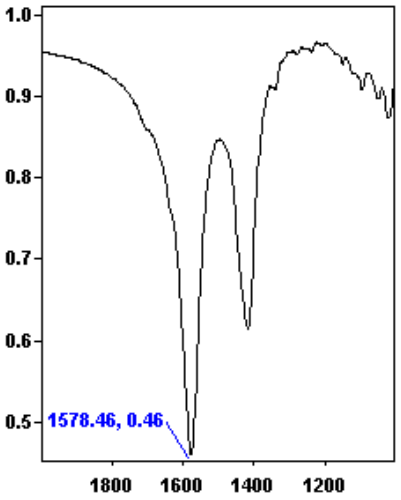
Espectro IR del ligando **d**



Espectro IR del compuesto **1d**



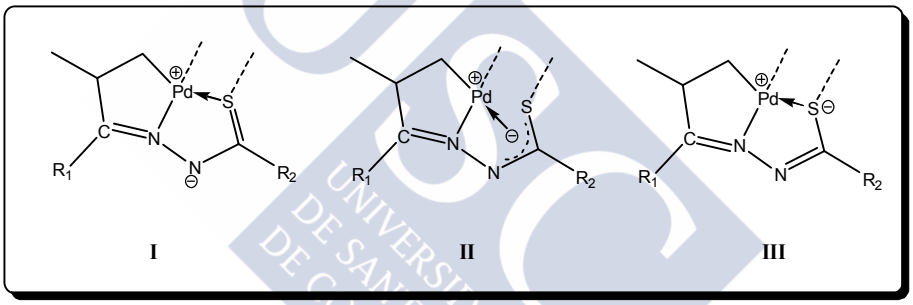
Espectro IR del ligando **l**



Espectro IR del compuesto **1l**

4.1.2. ESTUDIO DE LA BANDA νC=S (LIGANDOS a–j)

El grupo C=S es menos polar que el grupo carbonilo, por lo que la banda es relativamente débil y aparece a números de onda bajos, situada en una zona en que es susceptible de efectos de acoplamiento, lo cual hace notablemente difícil su identificación. De hecho, en compuestos que presentan el sistema N−C=S existe un fuerte acoplamiento y aparecen varias bandas con mayor o menor participación C=S. En la bibliografía específica de tiosemicarbazonas se asigna una banda al modo de vibración ν(C=S) en torno a 805−830 cm^{-1} que corresponde a modos de vibración ν(C=S) puros.[10] Cuando se produce la unión al metal del grupo C=S, ésta se puede producir de varias maneras:



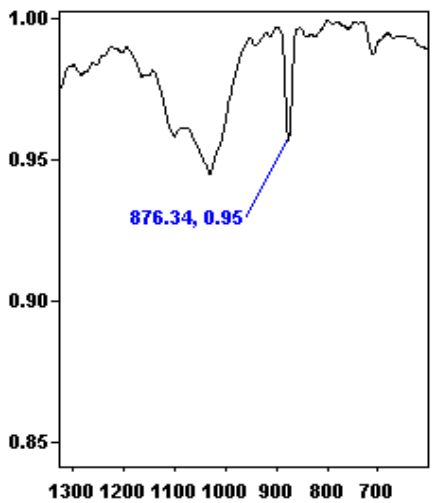
En el caso **I** (forma tiona) la reducción de la constante de fuerza en el enlace C=S sería pequeña, mientras que en el caso **III** (forma tiol) desaparecería el carácter de doble enlace. La situación **II** sería intermedia entre ambas. La complejidad del sistema, hace muy difícil la identificación de las bandas con carácter C=S y, aún cuando éstas pueden ser asignadas correctamente, es difícil distinguir cuál de las tres situaciones mencionadas es la correcta

[10] D. M. Willes, T. Suprunchuk, *Can. J. Chem.,* **1968**, *46*, 1865.

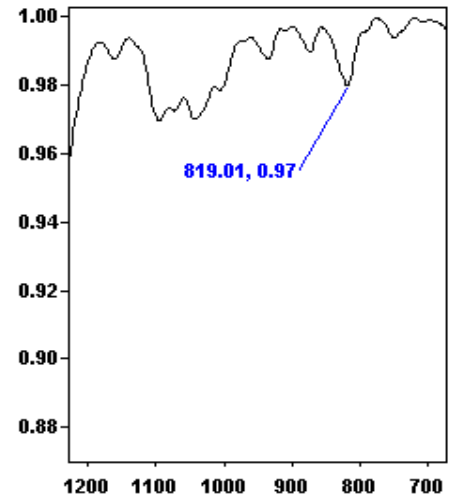
Para los compuestos coordinados ocurre lo mismo, la única diferencia es que el átomo de paladio no se encuentra unido al átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo.

En las **Tablas IR1−IR10** (CD) aparece la banda asignada a la vibración con carácter C=S para los ligandos tiosemicarbazona **a−j**, que oscila entre 814−897 cm^{-1}. Para los compuestos ciclometalados y no ciclometalados esta banda no se observa tras la desprotonación del grupo NH y la disminución del grado de multiplicidad del enlace C−S.

A la vista de estos datos se puede decir que en los compuestos ciclometalados y no ciclometalados se ha producido la unión del ligando tiosemicarbazona al metal a través del átomo de S, en forma tiol.



Espectro IR del ligando **a**



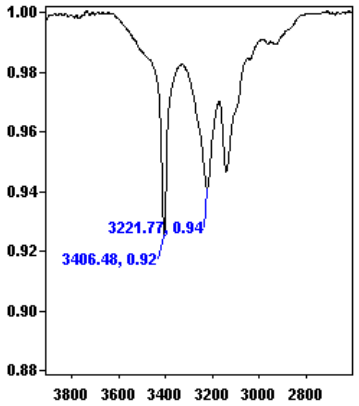
Espectro IR del ligando **c**

4.1.3. ESTUDIO DE LA BANDA ν N−H (LIGANDOS a−j)

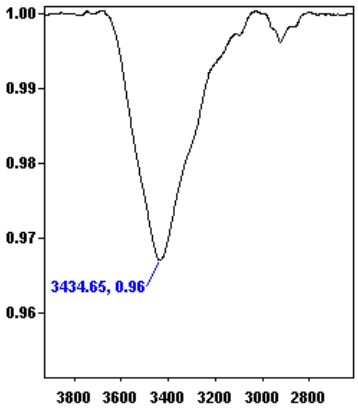
Los modos de tensión de los grupos N−H aparecen en la región 3000−3550 cm^{-1}. En los ligandos tiosemicarbazona **a−j** aparecen dos bandas en esa zona correspondientes a los modos de vibración ν(NH) de los grupos NH (hidrazínico) y NHR (amídico). Al producirse la metalación

o coordinación, se observa la desaparición de solamente una banda NH, lo que está de acuerdo con la desprotonación del grupo NH hidrazínico.

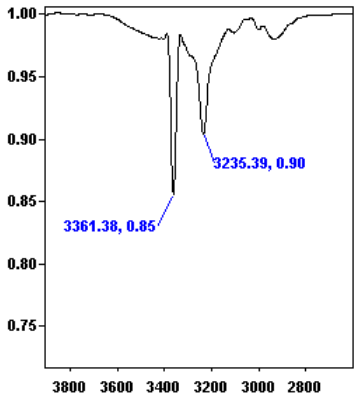
Los valores de estas bandas se recogen en las **Tablas IR1−IR10** (CD), la banda que desaparece en los compuestos es la que corresponde en el ligando a la de números de onda más bajo.



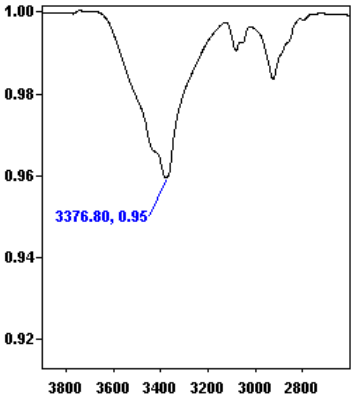
Espectro IR del ligando **e**



Espectro IR del compuesto **1e**



Espectro IR del ligando **f**



Espectro IR del compuesto **2f**

4.1.4. ESTUDIO DE LA BANDA νPd−Cl

Los ligandos cloro en los compuestos del presente trabajo actúan como ligandos cloro puente (Cl_p) o como ligandos cloro terminales (Cl_t). En el espectro IR de los compuestos con ligandos cloro puente deben aparecer dos bandas, una debida al enlace Pd−Cl *trans* al nitrógeno (νPd−Cl_p *trans*−N) y otra debida al enlace Pd−Cl *trans* al carbono (νPd−Cl_p *trans*−C). Como la influencia *trans* de un átomo de nitrógeno es menor que la influencia *trans* de un átomo de carbono de un grupo ciclopentadienilo, la banda que aparece a números de onda más altos debe corresponder a νPd−Cl_p, *trans*−N, y la banda que aparece a números de onda más bajos debe corresponder a νPd−Cl_p, *trans*−C. Para los compuestos con ligando cloro terminal es de esperar una sola banda.

La naturaleza y posición de las bandas debidas a las vibraciones νPd−Cl han sido extensamente estudiadas por diversos autores.[11−15] También se ha llevado a cabo un estudio detallado relativo a estas bandas en trabajos realizados en este laboratorio.[16−22] Existe una buena

[11] J. Dehand, M. Pfeffer y J. Shamir; *Spectrochim Acta*, **1977**, *33A*, 1101.

[12] R.M. Ceder, J. Sales, X. Solans y M. Font−Altaba; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 1351.

[13] M. Nonoyama y C. Sugiura, *Polyhedron*, **1982**, *1*, 179.

[14] M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**,*145*, 53.

[15] S. Tollari, G. Palmisano, F. Demartin, M. Grassi, S. Magnaghi y S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *488*, 79.

[16] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López−Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, A. J.J. Fernández y A. Fernández, *J. Organomet. Chem.,* **2002**, 613.

[17] A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. T. Pereira, M. López−Torres, A. Fernández, J. J. Fernández y J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2002**, 613.

[18] J. Martínez, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2004**.

[19] A. Amoedo, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2005**.

concordancia a la hora de asignar el intervalo en el que aparecen las bandas νPd−Cl *trans*−N: si el átomo de cloro actúa como ligando puente, la banda aparece entre 300−370 cm^{-1} y si lo hace como ligando terminal, entre 300−360 cm^{-1}.

En las **Tablas IR1−IR20** (CD) se recogen los datos correspondientes a las vibraciones νPd−Cl.

En los compuestos con ligandos cloro puente, aparecen dos bandas, tal y como era de esperar, la banda $\nu Pd-Cl_p$, *trans*−N, y la banda $\nu Pd-Cl_p$, *trans*−C.

En los compuestos con ligando cloro terminal se presentan dos casos distintos:

− compuestos coordinados derivados de ligandos tiosemicarbazona, en los que son posibles dos situaciones: una con el átomo de cloro *trans* al átomo de nitrógeno imínico, y otra con el átomo de cloro *trans* al átomo de azufre. Como el efecto *trans* de un átomo de azufre es mayor que el efecto *trans* de un átomo de nitrógeno, la banda correspondiente a un enlace Pd−Cl *trans* al S debe aparecer a números de onda menores que la que corresponde a un enlace Pd−Cl *trans* al N. Sin embargo, la diferencia de números de onda en ambos casos no es suficientemente significativa como para decidir si el átomo de cloro está en posición *trans* al S o *trans* al N. No obstante, en los casos en los que se ha podido determinar la estructura cristalina, ésta muestra que el átomo de cloro se sitúa *trans* al S, y así se ha asignado.

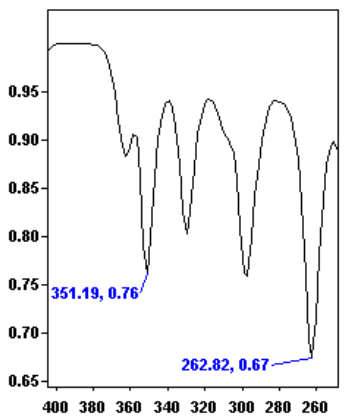
[20] A. Adrio, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2006**.

[21] J.M. Antelo, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2009**.

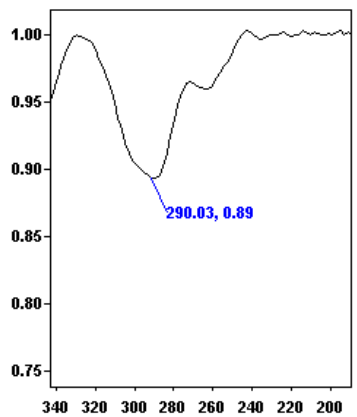
[22] B. Bermúdez, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2014**.

− compuestos derivados de bases de Schiff, donde también son posibles dos situaciones: una con el átomo de cloro *trans* al átomo de nitrógeno imínico y otra con el átomo de cloro *trans* al átomo de carbono del grupo ciclopentadienilo. En este caso, numerosos estudios fijan un intervalo perfectamente diferenciado a la hora de asignar estas bandas, de manera que las bandas νPd−Cl_t, *trans*−N, aparecen entre 300−360 cm^{-1} y las νPd−Cl_t, *trans*−C, entre 270−310 cm^{-1}. A la vista de los resultados de la espectroscopia IR, se puede concluir que en los compuestos ciclometalados derivados de base de Schiff el átomo de cloro está en posición *trans* al átomo de carbono.

Se observa que para algunos compuestos las bandas aparecen en el límite de los márgenes propuestos anteriormente, y en esos casos la determinación de la posición del ligando cloro se debe realizar con la ayuda de otras técnicas espectroscópicas.



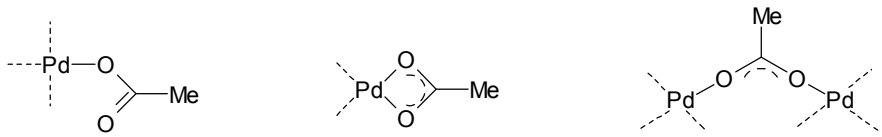
Espectro IR del compuesto **2j**



Espectro IR del compuesto **2k**

4.1.5. ESTUDIO DE LAS BANDAS νCOO DEL LIGANDO ACETATO

El ligando acetato se puede coordinar al metal de tres formas diferentes:



Monodentado (i) **Bidentado quelato (ii)** **Bidentado puente (iii)**

Fig. 4.2

Se puede deducir cuál de estas tres posibilidades se presenta en los compuestos sintetizados en el presente trabajo por medio del estudio detallado de los espectros IR, examinando las bandas asignables a las vibraciones ν_{as}COO y ν_{s}COO con respecto a su posición en el ligando acetato libre.[23,24]

El ligando acetato presenta dos vibraciones νCOO activas en el IR, una correspondiente a la tensión simétrica y otra a la tensión asimétrica. En el ligando acetato libre hay una diferencia entre ν_{as}COO (1560 cm^{-1}) y ν_{s}COO (1416 cm^{-1}) de 144 cm^{-1}. Si el ligando acetato actúa como ligando monodentado (**i**) (Fig. 4.2), las vibraciones ν_{as}COO y ν_{s}COO se desplazan a números de onda superiores e inferiores, respectivamente, aumentando la diferencia entre ambas con respecto al ligando libre hasta

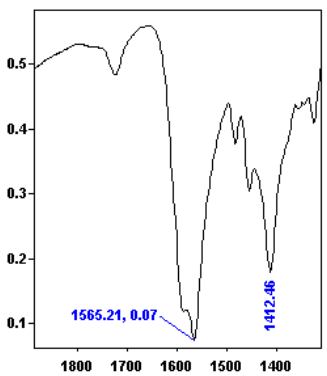
[23] G.B. Deacon y R.J. Philips, *Coord. Chem. Rev.*, **33** (1980) 227.

[24] Vogel´s, Practical Organic Chemistry, 5ª Ed, Longman Scientific and Technical.

un valor de 230−290 cm^{-1}.[25] Cuando actúa como ligando bidentado quelato (**ii**) (Fig. 4.2), las vibraciones $\nu_{as}COO$ y $\nu_{s}COO$ se desplazan a números de onda inferiores y superiores, respectivamente, disminuyendo la separación entre ambas bandas con respecto al ligando libre hasta un valor que oscila entre 40 y 80 cm^{-1}. Cuando actúa como ligando bidentado puente (**iii**) (Fig. 4.2), la separación entre las bandas oscila entre 140 y 170 cm^{-1}, es decir, una diferencia de magnitud parecida a la del ligando libre.

Si en el compuesto hay dos ligandos acetato puente entre cada dos átomos de paladio son de esperar teóricamente cuatro bandas, correspondientes dos a $\nu_{as}COO$ y dos a $\nu_{s}COO$, una de cada pareja en concordancia y la otra en oposición de fase. No obstante, debido a la anchura propia de las bandas νCOO sólo se observan dos bandas asignables a $\nu_{as}COO$ y $\nu_{s}COO$.

En la **Tabla IR13** (CD) se recogen los datos de las frecuencias $\nu_{as}COO$ y $\nu_{s}COO$ para el compuesto **1m**, siendo la diferencia entre ambas de 153 cm^{-1}, lo que pone de manifiesto que el ligando acetato actúa como ligando bidentado puente.

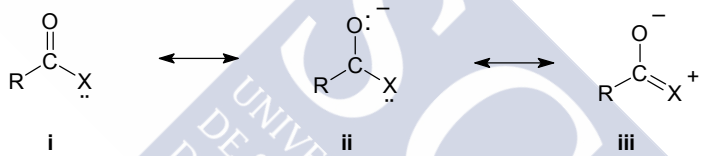


[25] N. Nakamoto; "IR and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds" 3ª Ed., Wiley−Internscience, **1987.**

4.1.6. ESTUDIO DE LAS BANDAS νC=O

En general, los grupos carbonilo dan lugar a una banda en la región del espectro entre 1560−1900 cm^{-1}, de manera que, con la ayuda de otras bandas de absorción, es posible la identificación del grupo funcional (cetona, aldehído, éster...). Además, de la posición de la banda del grupo C=O es posible extraer una considerable cantidad de información del entorno del grupo carbonilo en la molécula.

Así, por ejemplo, para una cetona acíclica la vibración de tensión del grupo carbonilo se halla normalmente en torno a 1720 cm^{-1}, las desviaciones respecto de este valor pueden ser debidas a la influencia de efectos estéricos o electrónicos (Fig. 4.3), ejercidos por los distintos sustituyentes:



i **ii** **iii**

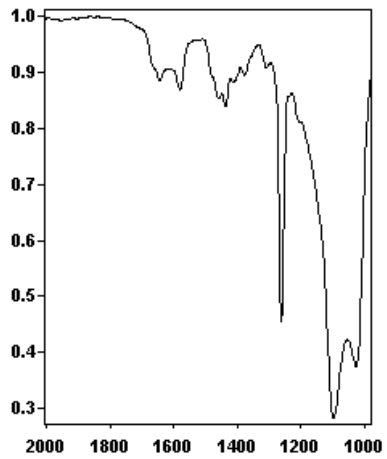
Fig. 4.3

Cuando X es un grupo electronegativo, como un átomo de cloro, es mayor la contribución de la estructura **i**, por tanto el enlace C=O será más corto y más fuerte, con lo que la frecuencia de vibración es mayor; sin embargo, si C−X es un enlace carbono−carbono insaturado la contribución de **iii** es mucho mayor y por tanto el enlace C=O tiene menor carácter de doble enlace y ello repercute en una disminución de la frecuencia de vibración.[26]

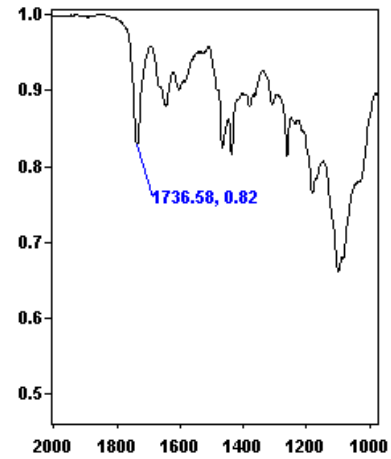
[26] Vogel's, Practical Organic Chemestry, 5ª Ed, Longman Scientific and Technical.

Para los aldehídos no saturados se ha encontrado que la vibración de tensión del grupo carbonilo se halla en el intervalo 1730−1740 cm^{-1}.

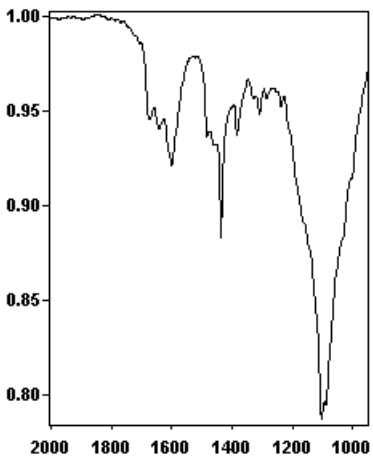
Esto concuerda con los datos obtenidos para los complejos derivados de los ligandos **k** y **l**, que se recogen en las **Tablas IR12−IR13** (CD), con lo que se confirma la ruptura del grupo dioxanilo y la formación de un nuevo enlace C=O.



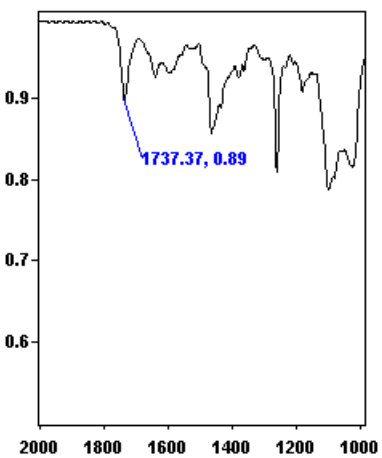
Espectro IR del compuesto **9k**



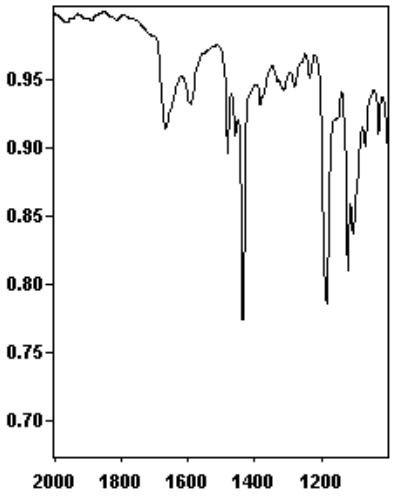
Espectro IR del compuesto **20k**



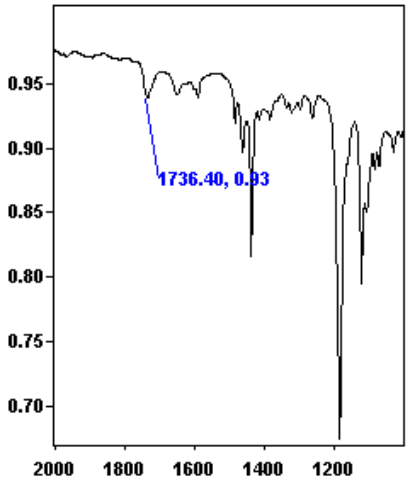
Espectro IR del compuesto **11k**



Espectro IR del compuesto **22k**



Espectro IR del compuesto **5l**



Espectro IR del compuesto **15l**

4.2. ESTUDIO RMN

4.2.1. ESTUDIO DE RMN DE ^{1}H Y DE $^{31}P-\{^{1}H\}$

El estudio de RMN de los compuestos obtenidos aporta una información muy valiosa para conocer la estructura de los mismos y confirmar los resultados obtenidos a partir de los espectros de IR.

En los espectros de RMN de ^{1}H debe producirse una variación al pasar del ligando libre a los compuestos ciclometalados. Esta variación se hace más notable en la señal del protón imínico HC=N, si existe, y en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo del ferroceno sobre el que se produce la metalación y por tanto la formación del enlace σM−C. La señal del protón HC=N aparece entre 6,9 y 9,5 ppm. Este valor es relativamente bajo debido a que dicho protón cae en la zona de desapantallamiento del doble enlace C=N,[27] tal y como se puede observar en la figura 4.4, donde se indican las zonas de apantallamiento (+) y desapantallamiento (−).

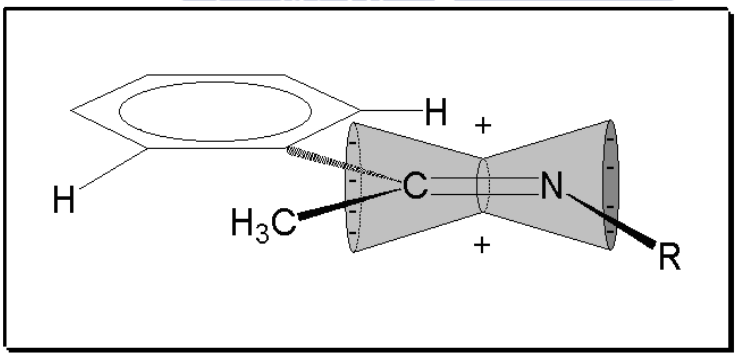


Fig. 4.4

[27] A. Van Putten y J.W. Paulik; *Tetrahedron*, **1971**, *27*, 3007.

Las señales de los protones en posición *orto* al grupo C=N del anillo aromático aparecen a campo relativamente bajo, debido a que también caen en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N. Al unirse el átomo de Pd al grupo −C=N− la señal del protón imínico se desplaza a campo alto, siendo la magnitud del desplazamiento distinta según se una a través del doble enlace o a través del átomo de nitrógeno. En el primer caso el desplazamiento es de *ca.* 2 ppm, mientras que en el segundo oscila entre 0,5 y 1,2 ppm.[28]

En los compuestos derivados de los ligandos **a**, **b**, **e**, **f** y **j−u**, el valor del desplazamiento de la señal del protón imínico está de acuerdo con que la unión del Pd al grupo C=N se produce a través del átomo de nitrógeno, lo que coincide con los datos obtenidos a partir de los espectros de IR (*vide supra*). En cuanto a las señales del anillo Cp se espera que éstas cambien notablemente cuando se produzca la metalación del anillo. El estudio de dichas señales nos permitirá conocer si se ha producido dicha metalación. En los ligandos tiosemicarbazona **a−j** las dos posiciones accesibles (C2 y C5) son químicamente equivalentes (Fig. 4.5).

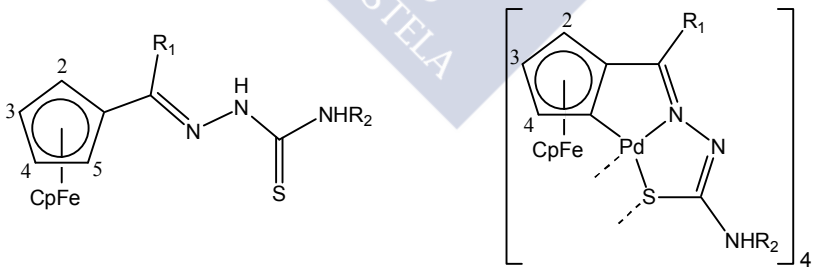


Fig. 4.5

[28] Y.A. Ustynyuk, V.A. Chertov e I.V. Barinov; *J. Org. Chem.*, **1971**, *29*, C53.

En estos ligandos los protones H2, H3, H4 y H5 originan un sistema AA'XX', dando lugar a dos tripletes aparentes, observables o no, en el espectro. Al metalarse el anillo, el sistema pierde el protón H5 (o H2), y deben observarse dos dobletes correspondientes a los protones H2 y H4 por acoplamiento con H3, y una señal doblete de dobletes o triplete asignable a H3 que se acopla con H2 y H4. En el caso de los ligandos **c**, **d**, **h** no se produce la metalación del anillo y en el espectro de RMN de ^{1}H se observan las señales debidas a los cuatro protones (Fig. 4.6).

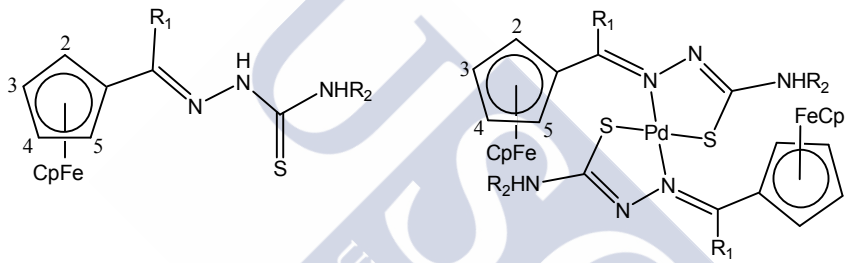


Fig. 4.6

Por tanto, en los espectros de los ligandos y en el de los compuestos derivados de ellos, se observan dos tripletes aparentes, o en su defecto, dos multipletes. Un aspecto importante a tener en cuenta en los compuestos derivados de los ligandos tiosemicarbazona **a−j** es la desaparición de una señal a campo bajo asignada en el espectro del ligando libre al protón del grupo NH. Este hecho es indicativo de que los compuestos se encuentran desprotonados en el grupo hidrazínico NH. En los ligandos base de Schiff **m−u** hay también dos posiciones de metalación químicamente equivalentes (C2 y C5) (Fig. 4.7).

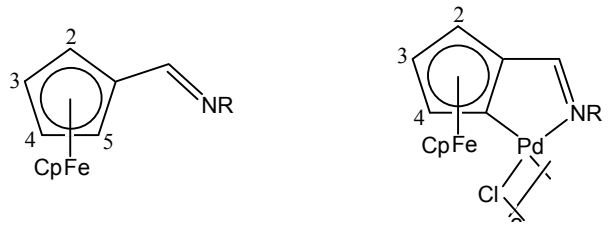


Fig. 4.7

Las señales del anillo ciclopentadienilo corresponden a un sistema AA'XX' formado por los protones H2, H5, H3 y H4. Al producirse la metalación desaparece la señal del protón H5 (o H2) y se observan dos dobletes y un doblete de dobletes o triplete.

En los ligandos base de Schiff **k**, **l** la única posición accesible a la metalación es el C5 (Fig. 4.8).

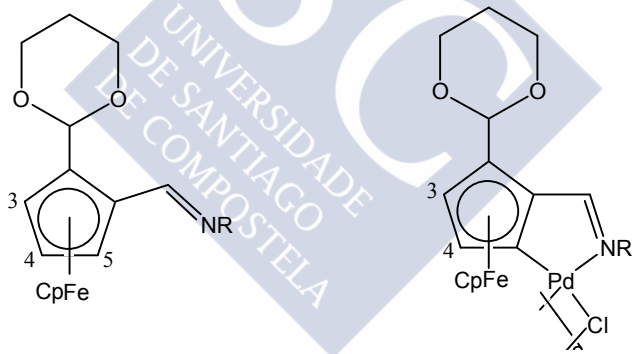


Fig. 4.8

En el espectro de RMN de ^{1}H de los compuestos ciclometalados se verifica la desaparición de la señal correspondiente al protón H5, y se observan dos señales doblete para los protones H3 y H4.

En los compuestos derivados de los ligandos **a−u** con ligandos fosfina unidos al metal, las señales correspondientes al protón imínico (Hi) y al

protón H4 aparecen desdobladas, en la mayoría de los casos, como consecuencia del acoplamiento con el núcleo de ^{31}P del ligando fosfina.

Una vez vista la importancia del estudio de las señales de los protones imínicos, de los protones del anillo ciclopentadienilo y del protón del grupo NH, se describen otras señales que son útiles a la hora de conocer la estructura de los distintos compuestos.

En el compuesto ciclometalado con ligandos acetato puente **1m**, son posibles las dos configuraciones descritas en la figura 4.9, que se pueden distinguir mediante el espectro de RMN de ^{1}H:

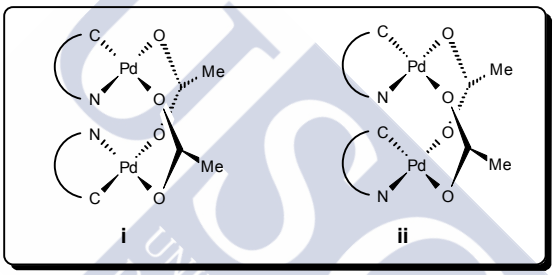


Fig. 4.9

Si la estructura correcta es **i**, los grupos metilo de los ligandos acetato tienen el mismo entorno químico y por tanto en el espectro de RMN de ^{1}H debe aparecer una única señal que integre por seis protones. Por el contrario, si la estructura correcta es la **ii,** los protones de ambos grupos metilo no son equivalentes a causa de su distinto entorno químico y en el espectro deberían aparecer dos señales, cada una de las cuales integraría por tres protones.

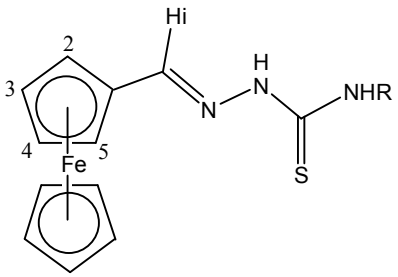
El espectro de RMN de ^{1}H de este compuesto muestra una sola señal singlete para los grupos metilo del ligando acetato, que aparece a 1,7 ppm y permite afirmar que la estructura correcta es la **i**.

En algunos compuestos ciclometalados derivados de los ligandos base de Schiff **k**, **l**, es importante la identificación en sus espectros de RMN de ^{1}H de una señal singlete *ca.* 10 ppm asignable a un grupo aldehído, lo cual viene a confirmar la ruptura del grupo dioxanilo.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ de los compuestos con ligando monofosfina muestran en todos los casos señales singlete. En el caso de los compuestos con difosfina se observará una señal singlete en los que los dos núcleos de ^{31}P sean equivalentes; de no ser así se observarán dos señales, una para cada núcleo.

Los datos de las señales de RMN de ^{1}H y RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ de los ligandos **a−u** y sus compuestos derivados se recogen en las **Tablas RMN1−RMN23** (CD).

4.3. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS a, b



a (R = H)
b (R = Me)

Fig. 4.10

Los compuestos sintetizados a partir de los ligandos **a** y **b** se muestran en el **Esquema I** (pág. 87).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en las **Tablas RMN1** y **RMN2** (CD).

Cuando se hacen reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y la correspondiente tiosemicarbazida a temperatura ambiente se obtienen los ligandos tiosemicarbazona **a** y **b**. Sus espectros de IR presentan las bandas características de este tipo de compuestos como son las bandas νC=N, νN−H y VC=S, que se recogen en las **Tablas IR1** y **IR2** (CD).

Aparece una banda en torno a 1600 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración del grupo C=N, dos bandas en la región 3140−3430 cm^{-1} que corresponden a las frecuencias de vibración de los dos enlaces N−H, y otra banda *ca.* 875 cm^{-1} asignable a la vibración del doble enlace C=S.

En los espectros de RMN de ^{1}H de los dos ligandos aparece una señal singlete a campo bajo, *ca.* 9,60 ppm que se asigna al protón NH. A 7,80 (ligando **a**) y 7,69 ppm (ligando **b**), hay otra señal singlete que corresponde al protón HC=N (en las figuras y en las tablas se denomina Hi). Esta señal aparece a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

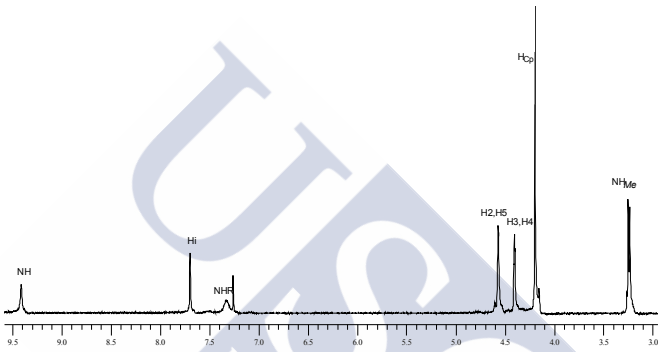


Fig. 4.11 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **b**

Los protones H2, H5, H3 y H4 forman un sistema AA'XX', dando lugar en el espectro de RMN a dos tripletes aparentes *ca.* 4,57 y 4,35 ppm. Debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N, a campo más bajo aparece la señal de los protones H2 y H5, y a campo más alto la de los protones H3 y H4.

A 4,20 ppm se observa una señal singlete que integra por cinco protones y que se asigna a los protones del anillo ciclopentadienilo sin sustituir.

Existen otras señales propias de cada uno de los ligandos dependiendo de la tiosemicarbazida utilizada para su obtención. Así, en el ligando **a** se observan dos señales singlete a 7,10 y 6,33 ppm que se asignan al grupo NH_2. Para el ligando **b**, aparece una señal ancha a

7,34 ppm asignable al protón del grupo N*H*Me, y una señal doblete a 3,24 ppm que integra por tres protones y que corresponde al grupo metilo acoplado con el protón NH [^3J(HH) = 4,8 Hz].

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL LIGANDO a

Se obtuvieron cristales adecuados del ligando **a** por recristalización en cloroformo/n−hexano. La estructura molecular se muestra en la figura 4.12. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC1** (CD) y las distancias y ángulos de enlace en las **Tablas DC2** y **DC3**, respectivamente (CD).

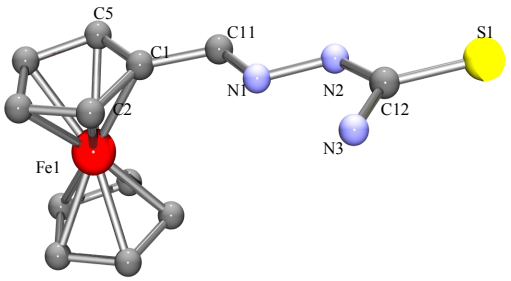


Fig 4.12. Estructura cristalina del ligando **a**

La unidad asimétrica está constituida por dos moléculas de ligando; sólo se discutirá una de ellas, dada la similitud que presentan los valores de las distancias y los ángulos de enlace. Como en la mayoría de los ligandos tiosemicarbazona,[29,30] el ligando presenta una conformación *E*,

[29] J. S. Casas, M. S. García−Tasende y J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, ***2000***, *209*, 197.

[30] J. S. Casas, E. E. Castellano, M. S. García−Tasende, A. Sánchez y J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **304**, 283.

debido, probablemente, a la formación de enlace de hidrógeno intramolecular N(1)···H−N(3).[31,32]

La secuencia de átomos C(1), C(11), N(1), N(2), C(12) y N(3) presentan una estructura que se desvía poco de la planaridad, presentando un valor rms de 0,0196 Å.

Las longitudes de enlace de la cadena de la tiosemicarbazona C(11), N(1), N(2), C(12), S(1), N(3) se encuentran dentro de los límites habituales.[33] La longitud del enlace C−N correspondiente al grupo imino [C(11)−N(1), 1,273(3) Å] y la del enlace C−S [C(12)−S(1), 1,692(2) Å], confirman el carácter de doble enlace en ambos casos.

Los ángulos C(5)−C(1)−C(11), 125,1(2)º, C(1)−C(11)−N(1), 121,0(2)º y C(11)−N(1)−N(2), 115,59(18)º, confirman la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y nitrógeno del grupo imino.

Los dos anillos ciclopentadienilo son casi coplanares, presentando un ángulo de 2,52º.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

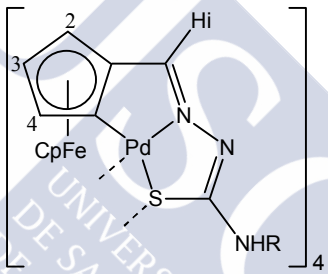
[31] D. Chattopadhyay, S. K. Mazumdar, T. Banerjee y W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.,* Sect. **1989,** *C 45,* 314.

[32] J. N. Brown y K. C. Agrawal, *Acta Crystallogr.,* Sect. 1978, *B. 34*, 2038.

[33] G.J. Palenik, D. F. Rendle y W. S. Carter, *Acta Crystallogr.,* Sect., **1974**, *B. 30*, 2038.

4.3.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO

Al hacer reaccionar los ligandos tiosemicarbazona **a** y **b** con tetracloropaladato potásico en etanol a temperatura ambiente se obtienen los compuestos ciclometalados tetrámeros **1a** y **1b**, donde el ligando actúa como terdentado [*C, N, S*]. De acuerdo con resultados obtenidos para otros compuestos derivados de ligandos terdentados [*C, N, S*] asignamos a estos compuestos la estructura octanuclear que se detalla en la figura 4.13. Esto ha sido confirmado, a su vez, por los resultados de espectroscopia de masas, que muestran los picos correspondientes al ion molecular de dicha estructura.



1a (R = H)
1b (R = Me)

Fig. 4.13

En el espectro IR de **1a** y **1b** se observa que la banda νC=N se ha desplazado 67 y 8 cm^{-1} respectivamente, a números de onda menores con respecto a su posición en el ligando libre, por lo que la unión del grupo imino al paladio se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno. La banda νC=S ya no se observa, como consecuencia de la pérdida del carácter de doble enlace C=S. Además, mientras que en los ligandos existían dos bandas en la región del espectro comprendida entre 3143−3431 cm^{-1}, en los compuestos

ciclometalados se observa una sola banda *ca.* 3420 cm^{-1}, debido a la desaparición del protón del grupo NH.

Estos datos son confirmados por los espectros de RMN de ^{1}H. Lo primero que se advierte es la ausencia de la señal del protón NH del ligando tiosemicarbazona, de acuerdo con la desprotonación, al igual que sucede en otros compuestos de coordinación de ligandos similares.

Entre 7,59−7,63 ppm hay una señal singlete asignable al protón imínico, la cual está ligeramente desplazada a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo sobre el que se produce la metalación. La desaparición de la señal del protón H5 confirma la metalación del anillo. Se observan tres señales anchas entre 3,88−4,40 ppm que integran por un protón cada una asignadas a H2, H3 y H4. Para el compuesto **1b** se observa un doblete asignable a H4 por acoplamiento con H3 [^{3}J(H3H4) = 1,2 Hz]. La señal correspondiente a los protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 4,07 ppm.

En cuanto a las señales no comunes de los compuestos, se encuentra para **1a** una señal singlete a 5,34 ppm correspondiente al grupo NH_2, en lugar de los dos singletes que aparecían en el ligando libre a campo más bajo.

En el compuesto **1b**, la señal perteneciente al protón N*H*Me se desplaza a campo alto respecto a la señal del ligando libre, apareciendo como una señal ancha. Se observa la señal asignable a los protones metílicos del grupo NH*Me* como un doblete a 2,95 ppm, por acoplamiento con el protón del mismo grupo [^{3}J(HH) = 4,8 Hz].

4.3.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2a−5a, 2b−6b)

La reacción de **1a** y **1b** con ligandos difosfina en relación molar 1:2 conduce a la formación de especies ciclometaladas tetranucleares, en las cuales el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente entre los dos átomos de paladio.

En los espectros de RMN de ^{1}H se observa una señal desplazada ligeramente a campo alto con respecto a su posición en el compuesto de partida, situada entre 7,35−7,41 ppm que se asigna al protón imínico. Para los compuestos **4a**, **2b** y **4b−6b** esta señal no se puede asignar debido a las señales de los protones fenílicos de las fosfinas.

Las señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo metalado aparecen como señales anchas para H2, H3 y H4, exceptuando los compuestos **2a**, **5a** y **3b**, en los cuales la señal del protón H4 aparece como un doblete por acoplamiento con H3 [^3J(H3H4) = 1,2−2,2 Hz]. Dichas señales se presentan en el intervalo 4,78−3,45 ppm, en el orden H2, H3 y H4.

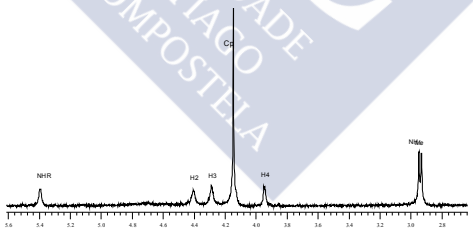


Fig. 4.14 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3b**

La señal singlete que se asigna a los protones del grupo C_5H_5 se observa siempre entre las señales de los protones H3 y H4.

Para los compuestos **2a−5a** la señal asignada a los dos protones del grupo NH_2 aparece como un singlete (o ancha en algún caso).

La señal correspondiente al protón N*H*Me *ca.* 5,30 ppm (**2b−6b**) aparece como una señal ancha o multiplete, debido al acoplamiento que experimenta con el grupo metilo. Y para los tres protones del grupo metilo se asigna una señal ancha o doblete *ca.* 3,00 ppm, que se acopla con el protón del grupo NH.

En los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ aparece un singlete, entre 18,4−60,0 ppm, lo cual es indicativo de la equivalencia de ambos núcleos de ^{31}P. Los valores de los desplazamientos químicos son consistentes con una geometría en la que el átomo de fósforo se encuentra en una disposición *trans* al átomo de nitrógeno.

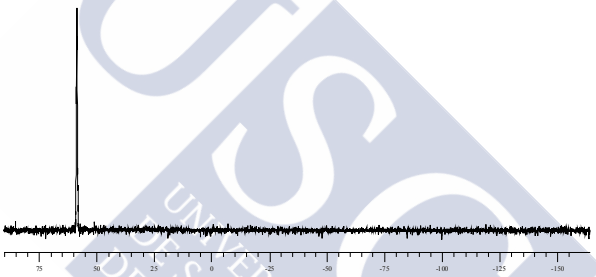


Fig. 4.15 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **3b**

4.3.1.2. COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (6a, 7b, 8b)

La reacción de los compuestos **1a** y **1b** con ligandos difosfina en relación molar 1:2 da lugar, en algunos casos, además de los compuestos ciclometalados esperados, a otros compuestos que resultan ser no ciclometalados, como consecuencia de sucesivas recristalizaciones con diclorometano y n−hexano.

En estos compuestos se produce la desmetalación en el carbono C5, y como consecuencia de ello, el paladio se une a un átomo de cloro para completar así su esfera de coordinación.

Los espectros de IR de estos compuestos muestran una banda correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace Pd−Cl terminal. Además, presentan una sola banda N−H, con lo que se confirma también la desprotonación del grupo NH.

En los espectros de RMN de ^{1}H aparecen de nuevo las señales del sistema AA'XX' correspondientes a los protones H2, H5, H3 y H4 como dos señales anchas.

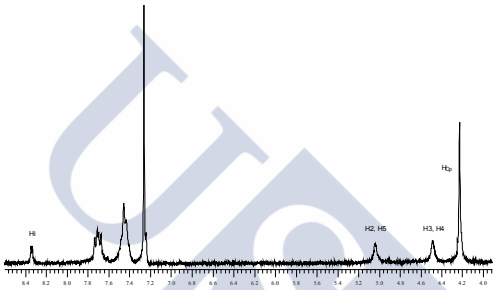


Fig. 4.16 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **8b**

Se aprecia una señal *ca.* 8,30 ppm asignable al protón imínico, que además de desplazarse *ca.* 0,7 ppm a campo bajo con respecto al compuesto de partida, se desdobla, dando lugar a una señal doblete por acoplamiento con el núcleo de ^{31}P [J(HP) = 4 Hz].

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ muestran una señal singlete, correspondiente a dos núcleos de ^{31}P equivalentes.

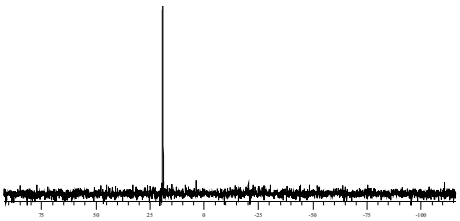


Fig. 4.17 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **6a**

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 6a

Por evaporación lenta de una disolución del compuesto **6a** en cloroformo/n−hexano se obtuvieron cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos X. La estructura molecular se muestra en la figura 4.18. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC4**(CD) y las distancias y ángulos de enlace en las **Tablas DC5** y **DC6**, respectivamente (CD).

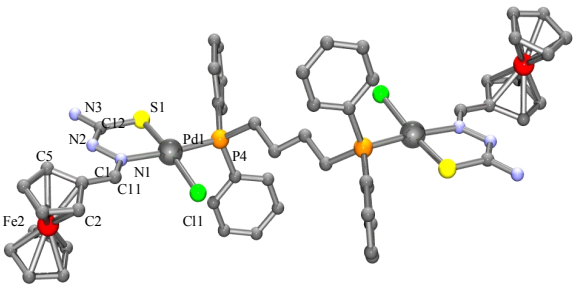


Fig. 4.18 Estructura cristalina del compuesto **6a**

Se trata de un compuesto no ciclometalado tetranuclear, cuya unidad asimétrica se corresponde con la mitad de la molécula. El átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada, enlazándose a cuatro átomos diferentes, dos pertenecientes al ligando tiosemicarbazona: nitrógeno imínico N(1) y azufre tioamida S(1); un tercer átomo correspondiente al fósforo del ligando difosfina, dppb, y un cuarto átomo que corresponde a un cloro.

Con respecto al plano definido por los átomos N(1), S(1), Cl(1) y P(4) la distancia a la que se encuentra el átomo de paladio es de ±0,0922 Å, siendo el factor rms de 0,0859 Å para los átomos que definen el plano.

Los ángulos entre átomos adyacentes de la esfera de coordinación están próximos a los 90º esperados, aunque para los ángulos N(1)−Pd(1)−S(1), 83,37(15)º y P(4−Pd(1)−Cl(1), 89,90(6)º el valor es

menor, y para P(4)−Pd(1)−S(1), 92,54(6)º y N(1)−Pd(1)−Cl(1), 94,47(15)º, el valor es mayor de 90º. La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 360,28º.

Las distancias de enlace se encuentran dentro del margen de valores esperado. Se aprecia la influencia *trans* del ligando difosfina,[34] reflejado en la distancia de enlace Pd(1)−N(1) con un valor de 2,107(5) Å, algo mayor que la distancia esperada de 2,01 Å calculada a partir de la suma de radios covalentes del N (sp^2) 0,70 Å y del paladio, 1,31 Å.[35]

La distancia Pd−S [Pd(1)−S(1), 2,2436(17) Å], es más corta que la esperada, 2,33 Å, obtenida a partir de la suma de los radios covalentes del paladio y del azufre, 1,31 y 1,02 Å, respectivamente.

La distancia C=N [C(11)−N(1), 1,281(6) Å] está de acuerdo con distancias análogas encontradas en compuestos similares,[36] y la longitud del enlace Pd−P [Pd(1)−P(4), 2,2543(16) Å] es más corta que la suma de los radios covalentes del paladio y del fósforo de 2,41 Å.

Las distancias de enlace S−C [S(1)−C(12), 1,776(6) Å] y N−C [N(2)−C(12), 1,280(7) Å] son consistentes con un incremento del carácter de enlace sencillo y doble respectivamente, lo que da lugar a una distancia de enlace S(1)−C(12) mayor y una distancia de enlace N(2)−C(12) menor.

Los dos anillos ciclopentadienilo son casi coplanares, presentando un ángulo de 3,30º.

---

[34] J. M. Vila, M. Gayoso, M. López−Torres , J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, N. A. Bailey y H. Adams., *J.Organomet. Chem.*, **511** (1996) 129.

[35] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" 3ª ed., Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).

[36] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez J.J Fernández, A. Fernández M. López−Torres, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, (1999) 4193.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 7b

Se obtuvieron cristales de **7b** por evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo/n−hexano. La estructura molecular se muestra en la figura 4.19. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC7** (CD) y las distancias y ángulos de enlace en las **Tablas DC8** y **DC9**, respectivamente (CD).

Se trata de una especie tetranuclear que cristaliza con dos moléculas de cloroformo, cuya unidad asimétrica se corresponde con la mitad de la molécula. El átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada, coordinándose a cuatro átomos diferentes: nitrógeno imínico N(4), azufre tioamida S(2), fósforo del ligando difosfina, dppm, P(2) y un átomo de cloro Cl(2). La distancia del átomo de paladio al plano de coordinación definido por los átomos N(4), S(2), Cl(2) y P(2) es de ±0,1225 Å.

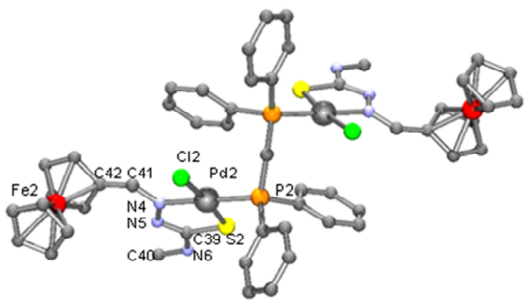


Fig. 4.19 Estructura cristalina del compuesto **7b**

Los ángulos entre los átomos adyacentes en la esfera de coordinación poseen valores cercanos a los 90º. Los ángulos N(4)−Pd(2)−S(2) y P(2)−Pd(2)−Cl(2) son 83,1(3)º y 87,86(10)º, respectivamente, mientras que los ángulos P(2)−Pd(2)−S(2) y N(4)−Pd(2)−Cl(2) son 94,89(11)º y 94,2(3)º respectivamente. La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 360,05º.

Las distancias de enlace se encuentran en el intervalo de valores esperado.

La distancia Pd−N [Pd(2)−N(4), 2,079(9) Å] presenta un valor mayor que la distancia esperada de 2,01 Å, lo que se atribuye a la fuerte influencia *trans* del ligando difosfina.

La distancia Pd−S [Pd(2)−S(2), 2,242(3) Å] es más corta que la esperada, 2,33 Å, obtenida a partir de la suma de los radios covalentes del paladio y del azufre, 1,31 y 1,02 Å respectivamente.

La distancia C=N [C(41)−N(4), 1,285(12) Å] está de acuerdo con distancias análogas encontradas en compuestos semejantes, y la longitud del enlace Pd−P [Pd(2)−P(2), 2,257(3) Å] es más corta que la suma de los radios covalentes del paladio y fósforo, 2,41 Å; cabe aquí la posibilidad de enlace múltiple como factor determinante del acortamiento.[37]

Las distancias de enlace S−C [S(2)−C(39), 1,773(11) Å] y N−C [N(4)−C(41), 1,285(12) Å] están de acuerdo con un incremento del carácter de enlace sencillo y doble, respectivamente.

4.3.1.3. COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS CON LIGANDO FOSFINA (7a−9a, 9b−11b)

Al hacer reaccionar los compuestos **1a** y **1b** con diferentes fosfinas en relación molar 1:4, se obtienen compuestos no ciclometalados donde el ligando fosfina entra a formar parte de la esfera de coordinación del paladio, como también lo hace un ligando cloro procedente posiblemente del diclorometano utilizado en la recristalización. Se produce la ruptura

[37] A. Suárez, J. M. Vila, E. Gayoso, M Gayoso, W. Hiller, A. Castiñeiras y J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem., 1986,* **535**, 213.

del enlace Pd−C5 y también la del enlace del paladio con el átomo de azufre puente que unía dos fragmentos ciclometalados.

En los espectros de IR de estos compuestos se aprecia una banda fuerte característica de un enlace Pd−Cl terminal.

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran una señal a campo bajo *ca.* 8,40 ppm que se asigna al protón imínico. Esta señal se desplaza *ca.* 0,8 ppm con respecto a su posición en los compuestos ciclometalados de partida. Además, aparece como una señal doblete debido al acoplamiento con el átomo de fósforo del ligando fosfina, con una constante de acoplamiento entre 2,2 y 4,3 Hz. Para el compuesto **9a** dicha constante no se ha podido medir porque la señal que se obtiene es ancha. Para los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido, de nuevo se presenta un sistema AA'XX' (protones H2, H5, H3 y H4), apareciendo dos señales triplete aparente o multiplete, según el caso, entre 4,31 y 5,00 ppm. La señal que se encuentra a campo más bajo es la que corresponde a los protones H2 y H5 debido al desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N. La señal de los cinco protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 4,22 ppm.

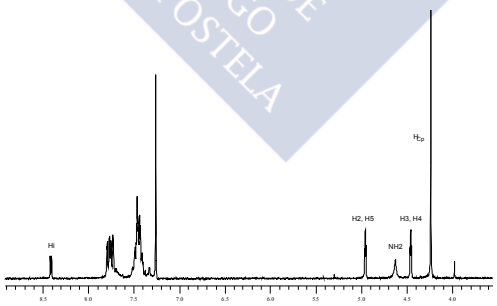


Fig. 4.20 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7a**

Para los compuestos **7a−9a** se encuentra una sola señal singlete *ca.* 4,65 ppm asignable a los dos protones del grupo NH_2. En los espectros de los compuestos **9b−11b** se observa una señal ancha para el protón

N*H*Me, que se acopla con los tres protones metílicos. A su vez, se observa una señal doblete que integra por tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo que se acoplan con el protón NH [^{3}J(HH) = 4,8 Hz].

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan una única señal singlete entre 23−27 ppm, lo cual es indicativo de la coordinación del átomo de fósforo al centro metálico en posición *trans* al átomo de nitrógeno.

4.3.1.4. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO FOSFINA (12a, 12b)

Al hacer reaccionar los compuestos **1a** y **1b** con diferentes fosfinas en relación molar 1:4, se obtienen compuestos ciclometalados donde el ligando fosfina entra a formar parte de la esfera de coordinación del paladio. En este caso no se produce la ruptura del enlace Pd−C5, pero sí se produce la ruptura del enlace del paladio con el átomo de azufre puente que unía dos fragmentos ciclometalados.

En los espectros de IR de estos compuestos no se aprecia ninguna banda característica de un enlace Pd−Cl terminal.

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran una señal a campo bajo *ca.* 8,20 ppm que se asigna al protón imínico. Esta señal se desplaza *ca.* 0,6 ppm con respecto a su posición en los compuestos ciclometalados de partida. Además, aparece como una señal doblete debido al acoplamiento con el átomo de fósforo del ligando monofosfina, con una constante de acoplamiento entre 3,5 y 4,0 Hz. Las señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo metalado aparecen como señales anchas para H2, H3 y H4. La señal de los cinco protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 4,20 ppm.

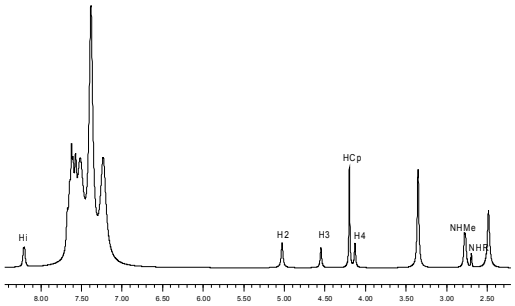


Fig. 4.21 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **12b**

Para el compuesto **12a** se encuentra una sola señal singlete *ca.* 4,26 ppm asignable a los dos protones del grupo NH_2. En el espectro del compuesto **12b** se observa una señal ancha *ca.* 2,65 ppm correspondiente al protón N*H*Me, que se acopla con los tres protones metílicos. A su vez, se observa una señal *ca.* 2,77 ppm que integra por tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo que se acoplan con el protón NH.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan una única señal singlete *ca.* 30 ppm, lo cual es indicativo de la coordinación del átomo de fósforo al centro metálico.

4.3.1.5. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (10a−11a, 13b−14b)

Al hacer reaccionar los compuestos **1a** y **1b** con diferentes difosfinas en relación molar 1:4, se obtienen compuestos ciclometalados donde el ligando difosfina entra a formar parte de la esfera de coordinación del metal. Se produce la ruptura del enlace Pd−S puente que unía dos fragmentos ciclometalados.

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran una señal a campo bajo *ca.* 7,70 ppm que se asigna al protón imínico. Esta señal se desplaza *ca.* 0,1

ppm con respecto a su posición en los compuestos de partida. Además, aparece como una señal ancha debido al acoplamiento con el átomo de fósforo del ligando difosfina. Las señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo metalado aparecen como señales anchas para H2, H3 y H4

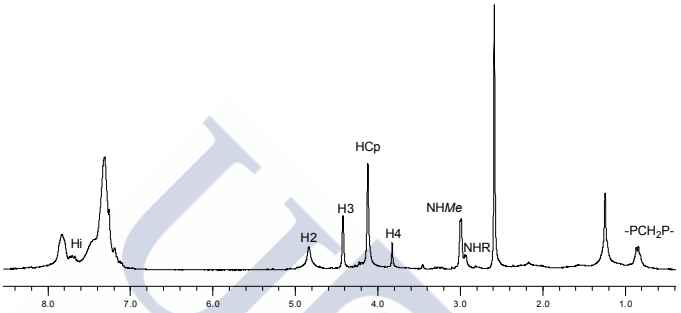


Fig. 4.22 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **13b**

En el espectro del compuesto **10a** se encuentra una sola señal singlete *ca.* 4,36 ppm asignable a los dos protones del grupo NH_2. En el espectro del compuesto **13b** se observa una señal ancha *ca.* 2,94 ppm correspondiente al protón N*H*Me, que se acopla con los tres protones metílicos. A su vez, se observa una señal *ca.* 2,99 ppm que integra por tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo que se acoplan con el protón NH.

Los espectros de RMN de ^{31}P−{^{1}H} presentan dos señales doblete, una de ellas a valores negativos, en el caso del compuesto **13b** *ca.* −28 ppm y la otra a a valores positivos, en este caso *ca*. 26 ppm, correspondientes a los núcleos de fósforo unido al metal y no coordinado, respectivamente.

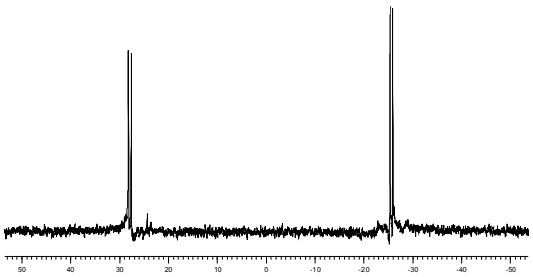


Fig. 4.23 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **13b**

4.3.1.6. COMPUESTO NO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (15b)

Al hacer reaccionar el compuesto **13b** con complejos metálicos (M = Pd, Pt), se obtienen compuestos no ciclometalados donde el ligando difosfina entra a formar parte de la esfera de coordinación del paladio, actuando como quelato. Un ligando cloro procedente posiblemente del diclorometano utilizado en la recristalización actúa de contra−ión. Se produce la ruptura del enlace Pd−C5 y también la del enlace del paladio con el átomo de azufre puente que unía dos fragmentos ciclometalados.

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran una señal a campo bajo *ca.* 8,40 ppm que se asigna al protón imínico. Esta señal se desplaza *ca.* 0,7 ppm con respecto a su posición en los compuestos ciclometalados de partida. Además, aparece como una señal doblete debido al acoplamiento con el átomo de fósforo del ligando difosfina, con una constante de acoplamiento de 3,6 Hz. Para los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido, de nuevo se presenta un sistema AA'XX' de los protones H2, H5, H3 y H4, apareciendo dos señales anchas entre 4,55 y 5,00 ppm. La señal que se encuentra a campo más bajo es la que corresponde a los protones H2 y H5 debido al desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N. La señal de los cinco protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 4,13 ppm.

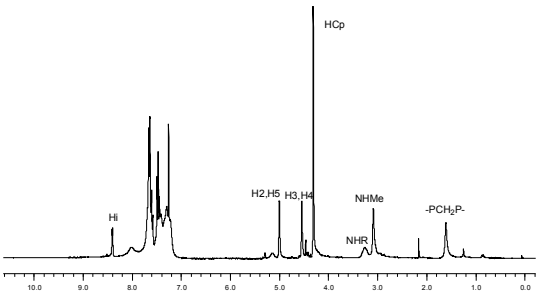


Fig. 4.24 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **15b**

En el espectro del compuesto **15b** se observa una señal ancha a 3,26 ppm, para el protón N*H*Me. A su vez, se observa una señal doblete a 3,09 ppm correspondiente a los protones del grupo metilo.

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan dos señales doblete, con *J*(PP) = 25Hz, *ca.* 15 ppm y *ca.* 13 ppm**,** correspondientes a los dos núcleos de fósforo no equivalentes. De acuerdo con el hecho de que un átomo con mayor influencia *trans* desplaza la resonancia de un núcleo de ^{31}P a campo más alto, la señal que aparece a *ca.* 13 ppm se asigna al núcleo de fósforo en *trans* al átomo de azufre, mientras que la señal que aparece a campo más bajo, ca. 15 ppm, se asigna al núcleo de fósforo en trans al nitrógeno del grupo imino. Aparece una señal a *ca.* −56 ppm que se asigna al compuesto $[Pt(Cl)_2(PPh_2CH_2PPh_2)]$ formado en el transcurso del proceso de síntesis.

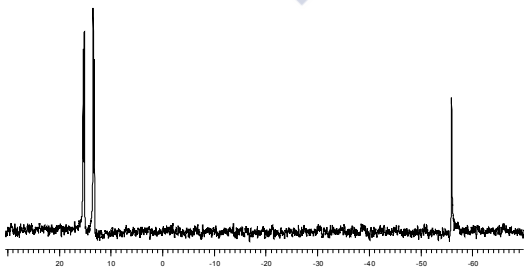
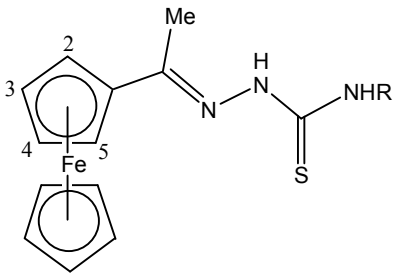


Fig. 4.25 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **15b**

4.4. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS e, f, g



e (R = H)
f (R = Me)
g (R = Et)

Fig. 4.26

Los compuestos sintetizados a partir de los ligandos **e**, **f** y **g** se muestran en el **Esquema II** (pág. 89).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en las **Tablas RMN5−RMN7** (CD).

Para la síntesis de los ligandos **e**, **f** y **g** se hace reaccionar acetilferroceno con las tiosemicarbazidas correspondientes a temperatura ambiente.

Los espectros IR de los tres ligandos presentan las bandas características ya comentadas (**Tablas IR5−IR7**) (CD). Así, aparece una banda debida a la frecuencia de vibración del enlace C=N a números de onda entre 1590−1663 cm^{-1}, dos bandas en la región 3221−3434 cm^{-1} que corresponden a las frecuencias de vibración de los dos enlaces N−H, y por último, la banda correspondiente a la vibración del doble enlace C=S en torno a 850 cm^{-1}.

Los espectros de RMN de ^{1}H, a su vez, presentan también las mismas señales características que las tiosemicarbazonas descritas en el apartado anterior.

Estos ligandos no presentan protón imínico, y en su lugar hay un grupo metilo, cuya señal en el espectro de RMN de ^{1}H se presenta como un singlete entre 2,14−2,40 ppm.

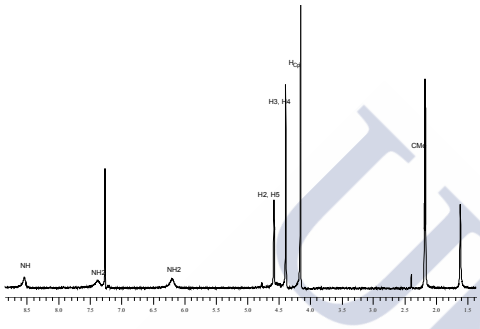


Fig. 4.27 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **e**

La señal que aparece a campo más bajo, *ca.* 8,50 ppm, se asigna al protón NH.

Los protones H2, H5, H3 y H4 forman un sistema AA'XX' encontrándose para ellos dos señales anchas *ca.* 4,57 y 4,39 ppm. La señal que aparece a campo más bajo corresponde a los protones H2 y H5 debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N. Para los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido se observa una señal singlete *ca.* 4,15 ppm.

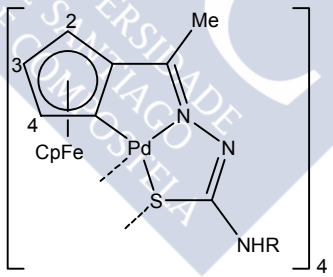
Existen otras señales que ya no son comunes para los tres ligandos tiosemicarbazona debido a las diferentes tiosemicarbazidas utilizadas para su obtención. Así, en el ligando **e**, se observan dos señales anchas a 7,38 y 6,20 ppm que corresponden a los dos protones del grupo NH_2. En el espectro del ligando **f**, aparece una señal ancha a campo relativamente bajo, 7,52 ppm, asignable al protón del grupo N*H*Me, y una señal doblete a campo alto, 3,23 ppm, la cual integra por tres protones y que corresponde al grupo metilo que se acopla con el protón del grupo NH [^3J(HH) = 5,0 Hz].

En el caso del ligando **g**, una señal triplete que integra por tres protones, a 1,29 ppm, y una señal doblete de cuadrupletes que integra por dos protones a 3,74 ppm, corresponden a los protones de los grupos CH_3 y CH_2 del grupo etilo, respectivamente. Aparece también una señal a 7,46 ppm como un multiplete que se asigna al protón del grupo N*H*Et.

4.4.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO

Los compuestos **1e**, **1f** y **1g** se obtienen por reacción de los correspondientes ligandos tiosemicarbazona con tetracloropaladato potásico en etanol.

Se trata de compuestos ciclometalados donde la unión del grupo imino con el paladio se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno, y una de las cuatro posiciones de coordinación del átomo de paladio está ocupada por un átomo de azufre de otro fragmento ciclometalado de la molécula (*vide supra*).



1e (R = H)
1f (R = Me)
1g (R = Et)

Fig. 4.28

En el espectro de IR la posición de la banda νC=N se ha desplazado a números de onda inferiores con respecto al ligando libre entre 16−75 cm^{-1}. La banda νC=S no aparece debido a que el enlace C=S pierde su carácter de doble enlace. Se confirma la desaparición del

protón del grupo NH debido a la ausencia de una de las bandas que existían en el ligando libre en torno a 3221−3434 cm^{-1}.

En el espectro de RMN de ^1H se advierte la desaparición de la señal del protón NH del ligando tiosemicarbazona. Las señales correspondientes al anillo Cp se ven alteradas de la siguiente forma: la del protón H5 desaparece, lo cual indica que la metalación se produce en dicha posición; las señales de los protones H2, H3 y H4 se presentan en el intervalo 4,11−5,08 ppm como señales anchas o multipletes.

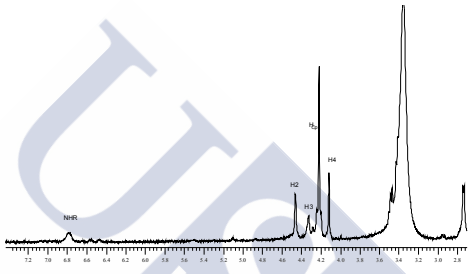


Fig. 4.29 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1f**

La señal correspondiente a los cinco protones del otro anillo C_5H_5 aparece a 4,22 ppm, situándose en los compuestos **1e** y **1f** entre las señales de H3 y H4.

Se observa una señal singlete *ca.* 2,16 ppm que se asigna a los protones del grupo CMe.

Las señales características de cada compuesto, en función de la tiosemicarbazida utilizada son similares a las encontradas en los espectros de RMN de ^1H de los ligandos correspondientes, con la salvedad de que en el compuesto **1e** la señal que corresponde a los protones NH_2 aparece como una señal ancha frente a las dos que aparecían en el espectro del ligando, y en los compuestos **1f** y **1g** las señales del protón de los grupos N*H*Me y N*H*Et aparecen desplazadas 1 y 2 ppm, respectivamente, con respecto a su posición en el ligando libre.

4.4.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2e−4e, 2f−4f, 2g−5g)

Al hacer reaccionar **1e**, **1f** y **1g** con ligandos difosfina en relación molar 1:2 se obtienen compuestos ciclometalados tetranucleares en los que el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente.

En los espectros de RMN de ^{1}H las señales de los protones del anillo metalado aparecen en el intervalo 3,48−4,67 ppm. La señal a campo más bajo corresponde a H2 y la que aparece a campo más alto a H4. Esta última está desplazada ligeramente a campo alto con respecto a su posición en el compuesto de partida debido al apantallamiento producido por los anillos fenílicos situados sobre los átomos de fósforo del ligando difosfina.

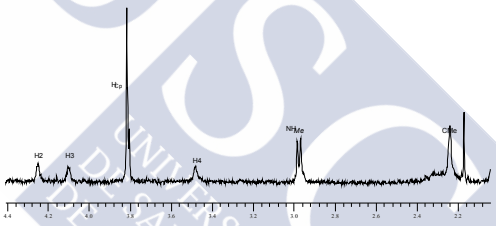


Fig. 4.30 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4f**

En algunos compuestos se observa el acoplamiento de H2 con H3 dando lugar a señales doblete, y el de H4 con H3 dando lugar también a señales doblete. Desafortunadamente en ninguno de los compuestos se han podido medir las constantes debidas al acoplamiento con el núcleo de ^{31}P.

La señal correspondiente a los protones del anillo no metalado aparece en todos los casos a campo más bajo que la señal de H4.

Las demás señales experimentan muy poca variación con respecto a las de los compuestos de partida, a excepción de la señal correspondiente a los protones del grupo NH_2 (compuestos **2e−4e**) y

NHMe (compuestos **2f−4f**) que aparecen desplazadas de 0,7 a 2 ppm a campo alto.

En los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ la señal correspondiente a los dos núcleos de fósforo equivalentes aparece como un singlete entre 3,71−62,9 ppm.

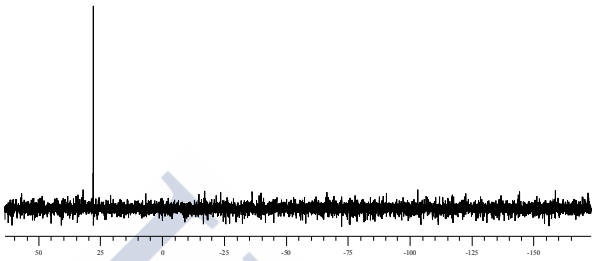


Fig. 4.26 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **5g**

4.4.1.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO FOSFINA (5e−7e, 5f, 6f)

La reacción de los compuestos **1e** y **1f** con ligandos fosfina terciaria en relación molar 1:4 da como resultado la obtención de compuestos ciclometalados dinucleares en los cuales la fosfina causa la ruptura del enlace entre el paladio y el átomo de azufre procedente de otro fragmento ciclometalado en el compuesto de partida.

En los espectros de RMN de ^{1}H de estos compuestos, lo primero que se aprecia es el desplazamiento a campo alto sufrido en general por todas las señales debido al apantallamiento producido por los anillos fenílicos del ligando fosfina.

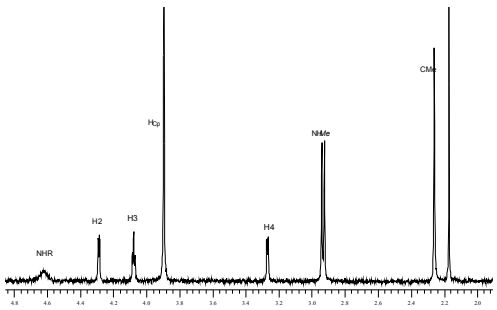


Fig. 4.31 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5f**

Dichos espectros muestran las señales características vistas en los compuestos anteriores para los protones del anillo metalado: un doblete (o señal ancha en algún caso) a 4,28 ppm para el protón H2 por acoplamiento con H3 [^{3}J(H2H3) = 2,1 Hz]; un triplete a 4,07 ppm para H3 por acoplamiento con H2 y H4 en el caso del compuesto **5f** [^{3}J(H2H3) = ^{3}J(H3H4) = 2,1 Hz], y señales multiplete para los demás compuestos; y otro doblete, el más apantallado, debido a su proximidad a los anillos fenílicos, para el protón H4 (ver figura 4.28). La señal singlete que aparece entre las señales de los protones H3 y H4, y que integra por cinco protones se asigna al grupo C_5H_5.

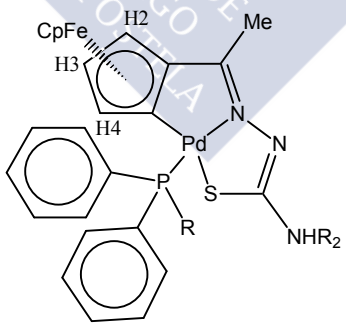


Fig. 4.28

A campo más alto, en torno a 2,30 ppm, se observa una señal singlete que integra por tres protones y que corresponde al metilo del grupo CMe.

En cuanto a las señales propias de cada compuesto en función de la tiosemicarbazida utilizada, se observa en los espectros de los compuestos **5e−7e** una señal ancha desplazada a campo alto, que se asigna a los protones NH_2. Para el compuesto **7e** dicha señal no se ha podido asignar.

Para los compuestos **5f** y **6f** se aprecia una señal ancha *ca.* 4,70 ppm, desplazada también a campo alto 2 ppm con respecto al compuesto ciclometalado de partida, la cual se asigna al protón del grupo N*H*Me. La señal que corresponde a los tres protones metílicos aparece como una señal doblete *ca.* 2,95 ppm por acoplamiento con el protón NH [^3J(HH)= 4,9 Hz].

En los espectros de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ aparece una única señal singlete entre 27,8−33,6 ppm, lo que confirma la coordinación de la fosfina al átomo de paladio.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 5f

Se obtuvieron cristales adecuados del compuesto ciclometalado **5f** por evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo/ n−hexano. La estructura molecular se muestra en la figura 4.32. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC13** (CD) y las distancias y ángulos de enlace en las **Tablas DC14**y **DC15**, respectivamente (CD).

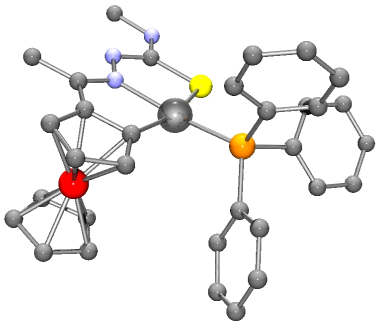


Fig. 4.32 Estructura cristalina del compuesto **5f**

La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto, donde el átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada, enlazándose a cuatro átomos diferentes, tres pertenecientes al ligando tiosemicarbazona: carbono del anillo ciclopentadienilo C(1), nitrógeno imínico N(1) y azufre tioamida S(1), ocupando la cuarta posición de coordinación el átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina, siendo el factor rms de 0,0845 Å.

Los ángulos entre átomos adyacentes de la esfera de coordinación están próximos a 90º. Los ángulos N(1)−Pd(1)−C(1), 81,0(3)º y N(1)−Pd(1)−S(1), 81,33(19)º son menores de 90º, mientras que los ángulos C(1)−Pd(1)−P(1), 94,4(2)º y S(1)−Pd(1)−P(1), 103,47(8)º son mayores de 90º. La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 360,2º.

Las distancias de enlace se encuentran dentro de los límites esperados. Se observa la fuerte influencia *trans* del ligando fosfina, reflejado en la distancia de enlace Pd(1)−N(1), 2,067(6) Å, un valor mayor que la distancia esperada de 2,01 Å. La longitud del enlace Pd(1)−C(1) presenta un valor de 2,002(8) Å, que es menor que el

esperado de 2,081 Å, lo cual parece indicar la posibilidad de un carácter múltiple parcial en dicho enlace. [38−40]

La distancia Pd−S [Pd(1)−S(1), 2,343(2) Å] es prácticamente igual a la esperada, 2,33 Å, obtenida a partir de la suma de los radios covalentes del paladio y del azufre, 1,31 y 1,02 Å, respectivamente.

La distancia C(11)−N(1), 1,285(8) Å, está de acuerdo con distancias análogas encontradas en compuestos similares.

La longitud del enlace Pd−P [Pd(1)−P(1), 2,245(2) Å] es más corta que la suma de los radios covalentes para paladio y fósforo, 2,41 Å como se aprecia en compuestos análogos discutidos anteriormente.

Las distancias de enlace S−C [S(1)−C(12), 1,763(8) Å] y N−C [N(2)−C(12), 1,304(9) Å] son consistentes con un incremento del carácter de enlace sencillo y doble respectivamente, lo que da lugar a una mayor distancia del enlace S(1)−C(12) y una menor distancia del N(2)−C(12), como consecuencia de la desprotonación del ligando tiosemicarbazona.

Los planos delimitados por el metalociclo Pd(1), C(1), C(5), C(11) y N(1) (rms 0,0208 Å) y por el anillo Pd(1), N(1), N(2), C(12) y S(1) (rms 0,0076 Å) forman un ángulo de 1,2º.

Entre el anillo metalado y el anillo ciclopentadienilo C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5) (rms 0,0039 Å), el ángulo es mayor, del orden de 3,8º.

---

[38] J.M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Romar, J. J. Fernandez y M. Thorton−Pett, *J.Organomet. Chem.*, **1991**, *401*, 385.

[39] J. Selbin, K. Abboud, S.F. Watkins, M. A. Gutiérrez y F. R. Fronczek, *J.Organomet. Chem.*, 1983, *241*, 259.

[40] C. Navarro−Ranninger, I. López−Solera, A. Álvarez−Valdés, J. H. Rodríguez−Ramos, J. R. Masaguer y J. L. García−Ruano, *Organometallics*, **1993**, *12*, 4104.

Los dos anillos ciclopentadienilo son paralelos con un ángulo de inclinación de 0,8º, y un ángulo de giro de 8,9º para dar lugar a una configuración eclipsada.

4.4.1.3. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (7f–8f, 7g 8g)

Al hacer reaccionar **1f** y **1g** con diferentes difosfinas en relación molar 1:4, se obtienen compuestos ciclometalados donde el ligando difosfina entra a formar parte de la esfera de coordinación del paladio como ligando monodentado. Se produce la ruptura del enlace paladio con el átomo de azufre puente que unía dos fragmentos ciclometalados.

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran un doblete a 4,21 ppm para el protón H2 por acoplamiento con H3 [^3J(H2H3) = 2,1 Hz]; un triplete a 4,06 ppm para H3 por acoplamiento con H2 y H4 en el caso del compuesto **7f** [^3J(H2H3) = ^3J(H3H4) = 3,0 Hz] y un doblete a 3,41 ppm para el protón H4 por acoplamiento con H3 [^3J(H4H3) = 2,1 Hz], y señales anchas para los demás compuestos;. La señal de los cinco protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 3,81 ppm.

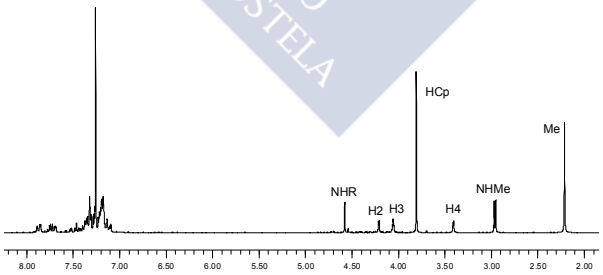


Fig. 4.33 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7f**

En el espectro del compuesto **7f** se observa una señal ancha *ca.* 4,58 ppm correspondiente al protón N*H*Me, que se acopla con los tres protones metílicos. A su vez, se observa una señal doblete *ca.* 2,96 ppm

que integra por tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo que se acoplan con el protón NH [^3J(NH*Me*) = 5,1 Hz]. En el espectro del compuesto **8f** se puede observar que a campo bajo aparece la señal correspondiente al grupo vinílico =CH_2 de la fosfina *ca.* 5,6 ppm. Los espectros de los compuestos **7g** y **8g** se observa una señal multiplete *ca.* 3,3 ppm correspondiente a los protones −CH_2CH_3, que se acoplan con los tres protones metílicos. A su vez, se observa una señal triplete *ca.* 1,2 ppm que integra por tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo que se acoplan con el protones del metileno −CH_2CH_3

Los espectros de RMN de ^{31}P−{^{1}H} presentan dos señales doblete, una de ellas a valores negativos, *ca.* −27 ppm y la otra a *ca*. 27 ppm, correspondientes a los núcleos de fósforo unido al metal y no coordinado, respectivamente, con ^2J(PP) *ca.* 25 Hz.

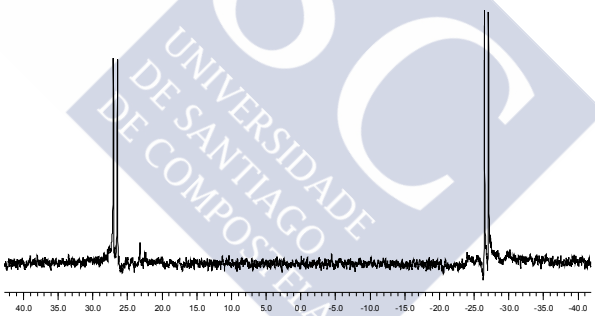


Fig. 4.34 Espectro de RMN de ^{31}P−{^{1}H} del compuesto **7f**

4.4.1.4. COMPUESTOS CICLOMETALADOS TRINUCLEARES (9f−12f)

Al hacer reaccionar los compuestos **7f** y **8f** con diferentes complejos metálicos, se obtienen compuestos trinucleares. Los espectros de RMN de ^{1}H muestran las señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo metalado como señales anchas para H2, H3 y H4. La señal de los cinco protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 4,06 ppm.

Las señales sufren solo pequeñas variaciones al coordinarse un nuevo metal.

En el espectro del compuesto **10f** se observa una señal ancha *ca.* 3,38 ppm correspondiente al protón N*H*Me, que se acopla con los tres protones metílicos. A su vez, se observa una señal *ca.* 2,90 ppm que integra por tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo que se acoplan con el protón NH. En el espectro del compuesto **10f** se puede observar que a campo bajo aparece la señal correspondiente al grupo vinílico $=CH_2$ de la fosfina a *ca.* 5,6 ppm. A su vez, se observa en el espectro del compuesto **9f** una señal ancha *ca.* 1,2 ppm que integra por dos protones correspondiente a los protones del grupo metileno que se acoplan con los núcleos de fósforo de la difosfina $-PCH_2P-$.

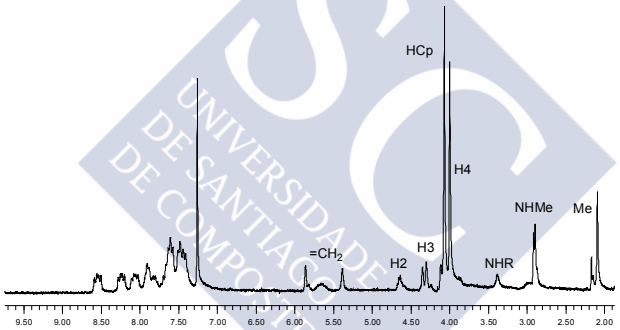


Fig. 4.35 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **12f**

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ de los compuesto **9f** y **10f** presentan dos señales doblete, una de ellas, *ca.* 18 ppm, próxima a su posición en el espectro del compuesto inicial correspondiente al núcleo de ^{31}P unido al metal, y la otra *ca*. 16 ppm correspondiente al núcleo de fósforo coordinado al segundo metal [^{2}J(PP) = 26 Hz para **9f**]. Los espectros de los compuestos **11f** y **12f** presentan además de dos señales doblete, los satélites de Pt.

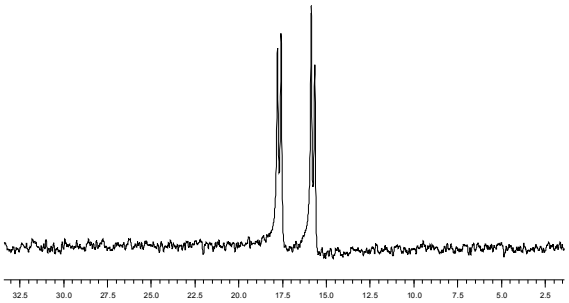


Fig. 4.36 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **9f**

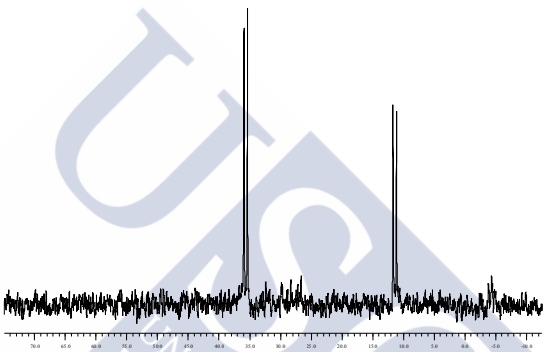
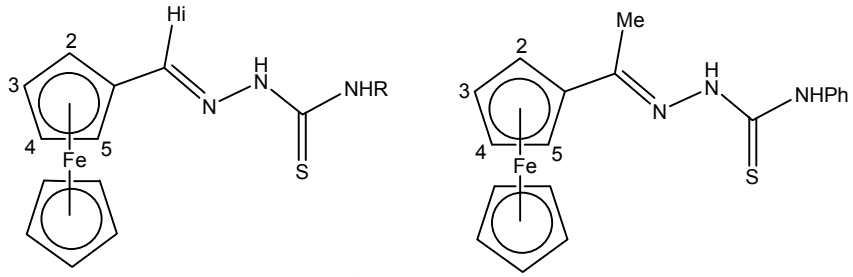


Fig. 4.37 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **12f**

4.5. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS c, d, h



c (R = Et)
d (R = Ph)

h

Fig. 4.38

Los compuestos sintetizados a partir de los ligandos **c**, **d** y **h** se muestran en el **Esquema III** (pág. 91).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en las **Tablas RMN3**, **RMN4**, **RMN8** (CD).

Los ligandos tiosemicarbazona **c**, **d** y **h** se obtienen por reacción de la cantidad adecuada de formilferroceno (ligandos **c** y **d**) o acetilferroceno (ligando **h**) con la correspondiente tiosemicarbazida.

En los espectros IR de estos ligandos se encuentran bandas similares a las de los ligandos descritos anteriormente (**Tablas IR3, IR4** y **IR8**) (CD). La banda debida a la vibración de tensión νC=N aparece entre 607−1620 cm^{-1}. Aparecen dos bandas en la región 3127−3364 cm^{-1} que corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces N−H, y por último una banda correspondiente a la vibración del doble enlace C=S en torno a 820 cm^{-1}.

En los espectros de RMN de ^{1}H la señal que aparece a campo más bajo 9,24, **c**; 9,95, **d**; y 9,31 ppm, **h**, se asigna al protón NH en cada caso.

Para los ligandos **c** y **d**, se observa una señal singlete *ca.* 7,70 ppm que se asigna al protón imínico. En el espectro del ligando **h** una señal singlete a campo alto, 2,22 ppm, corresponde a los protones del grupo CMe.

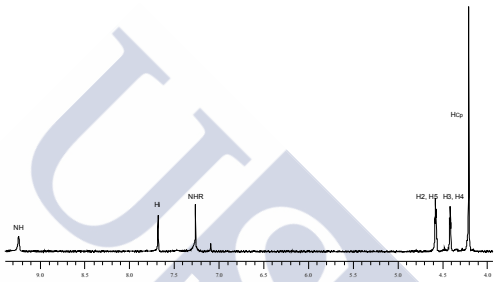


Fig. 4.39 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **c**

Las señales del anillo aromático sustituido son similares para los tres ligandos, encontrándose dos tripletes aparentes para los protones H2, H5, H3 y H4 que forman un sistema AA'XX'. La señal que aparece *ca.* 4,60 ppm se asigna a los protones H2 y H5, debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N, y a campo más alto, en torno a 4,40 ppm, la señal de los protones H3 y H4. Los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido dan lugar a un singlete a 4,20 ppm en los tres ligandos.

La señal correspondiente al protón del grupo N*H*R aparece a 7,46 ppm como una señal ancha para el ligando **c**, a 9,09 ppm como un singlete para el ligando **d**, y a 8,66 ppm como una señal singlete para el ligando **h**.

En cuanto a las señales propias de cada ligando en función de la tiosemicarbazida utilizada para su obtención, se encuentra para el ligando **c**, una señal doblete de cuadrupletes a 3,75 ppm y una señal triplete a 1,31 ppm, asignables a los grupos CH_2 y CH_3 del grupo etilo, respectivamente.

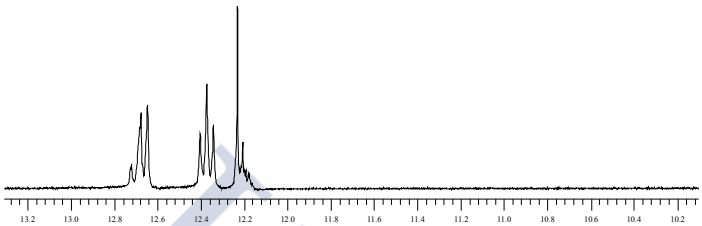
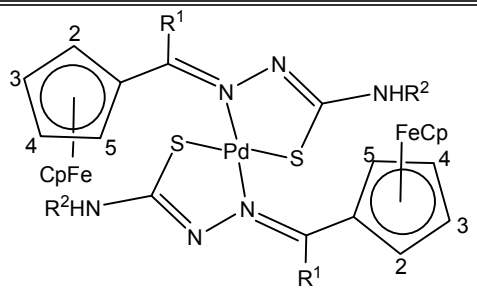


Fig. 4.40 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **h**

Por su parte, en los ligandos **d** y **h** aparecen, en la zona aromática, las señales que corresponden a los diferentes protones del grupo fenilo, NH*Ph*.

4.5.1. COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS DE PALADIO

Cuando los ligandos **c**, **d** y **h** reaccionan con tetracloropaladato potásico en etanol a temperatura ambiente, o con tetracloropaladato de litio en metanol a temperatura ambiente o a reflujo, se obtienen los compuestos no ciclometalados **1c**, **1d** y **1h**, en los cuales el ligando actúa como bidentado [N, S], formando un compuesto de coordinación trinuclear. El paladio se encuentra unido a dos átomos de nitrógeno y dos átomos de azufre de dos ligandos tiosemicarbazona.



1c (R^1 = H, R^2 = Et)
1d (R^1 = H, R^2 = Ph)
1h (R^1 = Me, R^2 = Ph)

Fig. 4.41

Se trata de compuestos donde la unión del grupo imino con el paladio se realiza a través del par electrónico no compartido del átomo de nitrógeno, como se deduce del desplazamiento de la banda νC=N, en el espectro IR, a números de onda menores con respecto a su posición en el ligando libre entre 10 y 43 cm^{-1}. Se observa también que mientras que en el ligando libre existían dos bandas en la región 3127−3364 cm^{-1}, en el espectro IR de los compuestos **1c**, **1d** y **1h** aparece una única banda *ca.* 3420 cm^{-1}, debido a la pérdida del protón del grupo NH. La ausencia de la banda νC=S confirma que el enlace C=S ha perdido su carácter de doble enlace.

En los espectros de RMN de ^{1}H se observan señales que corresponden a una mezcla del compuesto descrito con otro, que puede ser el ligando de partida. Dicho espectro fue realizado en dimetilsulfóxido deuterado, a diferencia del resto de compuestos, debido a su baja solubilidad. De todas formas se puede apreciar la ausencia de la señal del protón del grupo NH. La señal del protón imínico para los compuestos **1c** y **1d** aparece desplazada a campo bajo 0,60 ppm con respecto a su posición en el ligando libre. Para el compuesto **1h** se observa una señal

singlete a 2,17 ppm que integra por tres protones y que se asigna al grupo CMe.

Las señales del anillo Cp son similares en los tres compuestos, observándose dos señales anchas o un multiplete, que integran por dos protones cada una, en el intervalo 4,42−4,89 ppm; se asigna a los protones H2 y H5 la que se encuentra a campo más bajo. Se confirma así, que en estos compuestos no se produce la metalación del anillo Cp.

A 4,20 ppm se aprecia una señal singlete que corresponde a los cinco protones del otro anillo C_5H_5.

En el espectro RMN de ^{1}H del compuesto **1c**, un singlete a 5,36 ppm, se asigna al protón N*H*R, desplazado 2 ppm a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre, y en el espectro del compuesto **1h** una señal ancha a 5,81 ppm, desplazada 2,8 ppm a campo alto con respecto al ligando de partida, se asigna a N*H*R. En el compuesto **1d** dicha señal no se ha podido asignar.

Las señales del grupo etilo del compuesto **1c** se observan a 3,35 y 1,26 ppm como multipletes, asignándose a los grupos CH_2 y CH_3 respectivamente.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 1c

Al dejar evaporar lentamente una disolución del compuesto **1c** en cloroformo/n−hexano se obtuvieron cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos X. La estructura molecular se muestra en la figura 4.42. Los datos cristalinos se recogen en la Tabla **DC10** y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las Tablas **DC11** y **DC12**, respectivamente (CD).

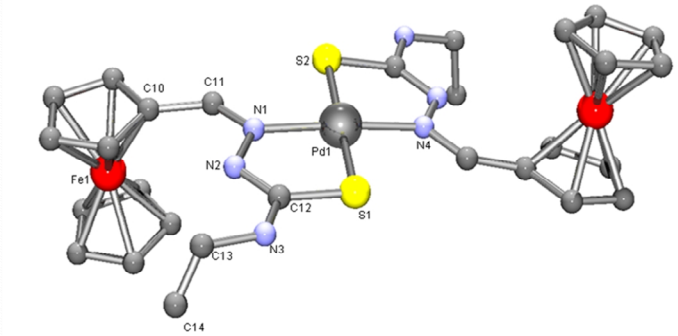


Fig. 4.42 Estructura cristalina del compuesto **1c**

La unidad asimétrica está constituida por una molécula y media del compuesto. El átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada, enlazándose a dos ligandos tiosemicarbazona. La esfera de coordinación del átomo de paladio está formada por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de azufre, uno de cada uno de los dos ligandos tiosemicarbazona, N(1), S(1) y N(4), S(2), situándose en posición *trans* los átomos de nitrógeno por un lado, y de azufre por otro. Con respecto al plano definido por los átomos N(1), N(4), S(1) y S(2) (factor rms de 0,0645 Å) la distancia a la que se encuentra el átomo de paladio es de ±0,0341 Å.

Los ángulos entre átomos adyacentes de la esfera de coordinación del metal están próximos a 90º. Los ángulos N(1)−Pd(1)−S(1), 82,4(2)º y N(4)−Pd(1)−S(2), 82,8(2)º, son menores de 90º, mientras que los ángulos S(1)−Pd(1)−N(4), 97,9(2)º y S(2)−Pd(1)−N(1), 97,2(2)º son mayores de 90º. La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 360,3º.

Las distancias de enlace se encuentran dentro de los límites esperados. Así, las distancias C=N [C(11)−N(1), 1,303(9) Å y C(18)−N(4),

1,291(9) Å] están de acuerdo con distancias análogas encontradas en compuestos semejantes.

Las distancias de enlace S−C [S(1)−C(12), 1,718(9) Å y S(2)−C(15), 1,732(9) Å] y N−C [N(2)−C(12), 1,310(9) Å y N(5)−C(15), 1,312(9) Å] son consistentes con un incremento del carácter de enlace sencillo y doble respectivamente, lo que da lugar a una mayor distancia del enlace S(1)−C(12) y una menor distancia del N(2)−C(12).

Las distancias de enlace Pd−N [Pd(1)−N(1), 2,029(7) Å y Pd(1)−N(4), 2,030(7) Å], son prácticamente iguales a la esperada de 2,01 Å. Las distancias Pd−S [Pd(1)−S(1), 2,278(2) Å y Pd(1)−S(2), 2,291(2) Å] están de acuerdo con el valor previsto de 2,33 Å.

Los anillos quelato formados por los átomos Pd(1), S(1), C(8), N(2) y N(1) y Pd(1), S(2), C(15), N(5) y N(4) muestran desviaciones del plano de 0,1198 Å y 0,0343 Å, respectivamente. El ángulo entre los dos anillos ciclopentadienilo es de 2,31º.

4.5.1.1. COMPUESTOS NO CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2c−5c, 2d−5d, 2h−5h)

Al hacer reaccionar los compuestos no ciclometalados **1c**, **1d** y **1h** con ligandos difosfina en relación molar 1:1 se obtienen compuestos no ciclometalados en los que el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente.

Los espectros IR de estos compuestos muestran bandas muy similares a las descritas para los compuestos de partida. Sin embargo, se observa una nueva banda en la región 288−312 cm^{-1} que se corresponde con la frecuencia de vibración de un enlace paladio−cloro terminal, confirmando así la estructura propuesta.

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan en todos los compuestos muy pocas variaciones con respecto a los compuestos de partida **1c**, **1d** y **1h**. La señal correspondiente al protón imínico para los compuestos **2c−4c** se apantalla *ca.* 1 ppm con respecto al compuesto **1c**. En estos casos no se observa acoplamiento con el núcleo de fósforo de la difosfina.

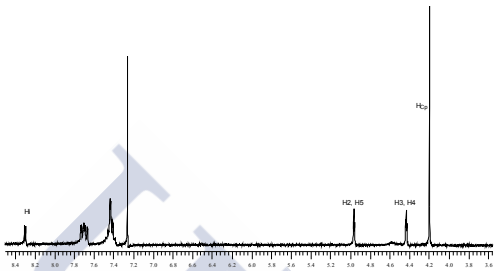


Fig. 4.43 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5c**

Sin embargo, en el compuesto **5c**, dicha señal apenas modifica su posición y se observa como un doblete por acoplamiento con el núcleo de ^{31}P [^{4}J(HiP) = 3,7 Hz].

En los compuestos **2d**, **4d** y **5d** esta señal tampoco experimenta variación en su posición con respecto al compuesto de partida, pero aparece como un doblete por acoplamiento con el núcleo de fósforo de la difosfina [^{4}J(HiP) = 4,0 Hz]. Para el compuesto **3d** esta señal no se ha podido asignar. Por otra parte, los protones del grupo CMe de los compuestos **2h−5h** dan lugar a una señal singlete a 2 ppm.

Para los protones del anillo Cp (H2, H5, H3 y H4) se observan en todos los casos, dos señales multiplete o triplete aparente, dependiendo del compuesto, entre 4,19−4,97 ppm. La señal a campo más bajo se asigna a H2 y H5. Para los protones C_5H_5 se observa una señal singlete a campo más alto que la de los protones H3 y H4; la señal del protón N*H*R no experimenta variación alguna con respecto a su posición en el compuesto de partida.

Los protones del grupo etilo para los compuestos **2c−5c** dan lugar a una señal multiplete *ca.* 3,40 ppm y a una señal triplete a 1,25 ppm, asignables a los protones CH_2 y CH_3 respectivamente.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ de todos estos compuestos presentan una única señal singlete entre 17,2−62,9 ppm, confirmándose así que los dos átomos de fósforo son equivalentes.

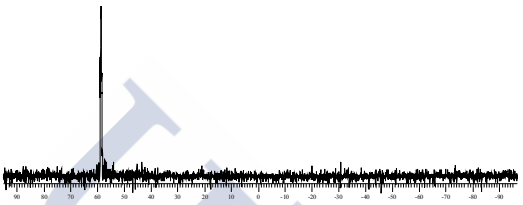


Fig. 4.44 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ del compuesto **3c**

4.5.1.2. COMPUESTO NO CICLOMETALADO CON LIGANDO FOSFINA (6c) Y COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO FOSFINA (7c)

Al hacer reaccionar el compuesto obtenido por el método I (ver pág. 90, **Esquema III**) **1c**, con exceso de ligando fosfina se obtiene una mezcla de compuesto no ciclometalado (80%) y ciclometalado (20%).

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **6c** (dmso), se observa una señal doblete por acoplamiento con el núcleo de ^{31}P a 8,18 ppm correspondiente al protón imínico del compuesto **6c** [^4J(HiP) = 3,6 Hz], y otra señal a 8,56 ppm correspondiente al protón imínico del compuesto **7c**.

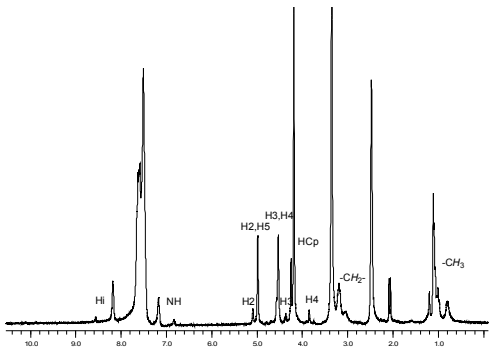


Fig. 4.45 Espectro de RMN de ^{1}H de la mezcla de compuestos **6c** y **7c**

Se observan dos señales anchas a 4,53−4,99 ppm correspondiente a los protones del anillo Cp (H2, H5, H3 y H4) del compuesto **6c**. La señal a campo más bajo se asigna a H2 y H5. Para los protones C_5H_5 se observa una señal singlete a campo más alto que la de los protones H3 y H4. La señal a 7,17 ppm se asigna al protón N*H*R (**6c**) y a 6,83 ppm (**7c)**. Se observan las señales correspondientes a los protones del anillo Cp (**7c)** entre 3,85−5,09 como señales anchas para H2, H3 y H4 y la señal de los cinco protones C_5H_5 aparece como un singlete *ca.* 4,25 ppm. Los protones del grupo etilo para los compuestos **6c** y **7c** dan lugar a una señal multiplete *ca.* 3,20 ppm y a una señal triplete a 1,11 ppm, asignables a los protones CH_2 y CH_3 respectivamente.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ de estos compuestos presentan una única señal singlete entre 30−32 ppm.

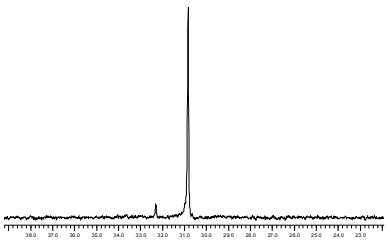


Fig. 4.46 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **6c** y **7c**

4.6. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS i y j

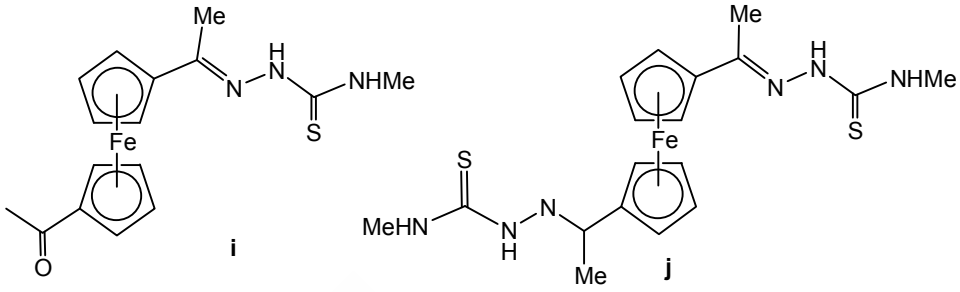


Fig. 4.47

Los compuestos sintetizados a partir de los ligandos **i** y **j** se muestran en el **Esquema IV** y **V** (pág. 92 y 93).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en las **Tablas RMN9** y **RMN10** (CD).

Para la síntesis de los ligandos **i** y **j** se hace reaccionar diacetilferroceno con las tiosemicarbazidas correspondientes a temperatura ambiente.

Los espectros IR de los dos ligandos presentan las bandas características ya comentadas (**Tablas IR9−IR10**) (CD). Así, aparece una banda debida a la frecuencia de vibración del enlace C=N a números de onda entre 1581−1673 cm^{-1}, dos bandas en la región 3235−3412 cm^{-1} que corresponden a las frecuencias de vibración de los dos enlaces N−H, y por último, la banda correspondiente a la vibración del doble enlace C=S en torno a 890 cm^{-1} y la banda correspondiente a la vibración del doble enlace C=O (ligando **i**) en torno a 1692 cm^{-1}

Los espectros de RMN de ^{1}H, a su vez, presentan también las mismas señales características que las tiosemicarbazonas descritas en los apartados anteriores.

Estos ligandos no presentan protón imínico, y en su lugar hay un grupo metilo, cuya señal en el espectro de RMN de ^{1}H se presenta como un singlete entre 2,10−2,40 ppm. La señal a 2,17 ppm se asigna al metilo del grupo −COMe (**i**).

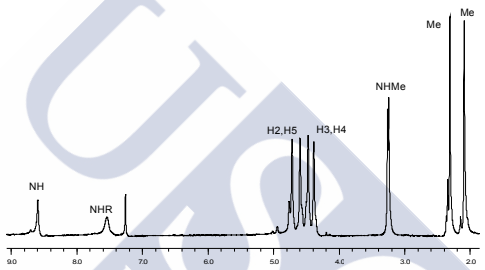


Fig. 4.48 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **i**

La señal que aparece a campo más bajo, *ca.* 8,57 ppm, se asigna al protón NH. Los protones H2, H5, H3 y H4 forman dos sistemas AA'XX' (uno para el compuesto **j** ya que las señales son equivalentes) encontrándose para ellos cuatros señales anchas *ca.* 4,72−4,59 y 4,47−4,39 ppm. Las señales que aparecen a campo más bajo corresponden a los protones H2 y H5 debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N.

En el espectro del ligando **i**, aparece una señal ancha a campo relativamente bajo, 7,54 ppm, asignable al protón del grupo N*H*Me, y una señal doblete a campo alto, 3,25 ppm, la cual integra por tres protones y que corresponde al grupo metilo que se acopla con el protón del grupo NH [^{3}J(HH) = 4,8 Hz].

4.6.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO

Los compuestos **1i** y **1j** se obtienen por reacción de los correspondientes ligandos tiosemicarbazona con tetracloropaladato potásico en etanol.

Se trata de compuestos ciclometalados donde la unión del grupo imino con el paladio se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno, y una de las cuatro posiciones de coordinación del átomo de paladio está ocupada por un átomo de azufre de otro fragmento ciclometalado de la molécula (*vide supra*).

En el espectro de IR la posición de la banda νC=N se ha desplazado a números de onda inferiores con respecto al ligando libre entre 26−29 cm^{-1}. La banda νC=S no aparece debido a que el enlace C=S pierde su carácter de doble enlace. Se confirma la desaparición del protón del grupo NH debido a la ausencia de una de las bandas que existían en el ligando libre en torno a 3235−3412 cm^{-1}.

En el espectro de RMN de ^{1}H se advierte la desaparición de la señal del protón NH del ligando tiosemicarbazona. Las señales correspondientes al anillo Cp se ven alteradas de la siguiente forma: la del protón H5 desaparece, lo cual indica que la metalación se produce en dicha posición del anillo aromático; las señales de los protones H2, H3 y H4 se presentan en el intervalo 4,32−4,85 ppm como señales anchas o multipletes.

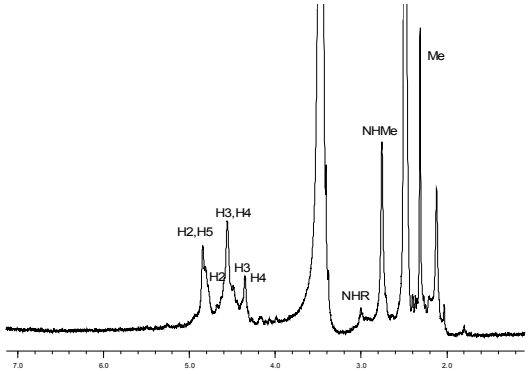


Fig. 4.49 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1f**

Las señales correspondientes a los cuatro protones del anillo C_5H_5 aparecen como dos señales anchas correspondientes a los protones H2, H5, H3 y H4 que forman dos sistemas AA'XX' a 4,85 y 4,56 ppm,respectivamente, situándose entre las señales del anillo ciclometalado, en el caso del compuestos **1i**. Sin embargo, en el compuesto **1j** se observan solo tres señales. Se observa una señal singlete *ca.* 2,31 ppm que se asigna a los protones del grupo CMe.

Las señales características de cada compuesto, en función de la tiosemicarbazida utilizada son similares a las encontradas en los espectros de RMN de ^{1}H de los ligandos correspondientes, con la salvedad de que en los compuestos **1i** y **1j** las señales del protón de los grupos N*H*Me aparecen desplazadas con respecto a su posición en el ligando libre.

4.6.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2i,3i y 2j,3j)

Al hacer reaccionar **1i** y **1j** con ligandos difosfina en relación molar 1:4 se obtienen compuestos ciclometalados tetranucleares en los que el ligando difosfina actúa como ligando monodentado.

En los espectros de RMN de ^{1}H las señales de los protones del anillo metalado aparecen en el intervalo 3,98−5,2 ppm. La señal a campo más bajo corresponde a H2 y la que aparece a campo más alto a H4. Esta última está desplazada ligeramente a campo alto con respecto a su posición en el compuesto de partida debido al apantallamiento producido por los anillos fenílicos situados sobre los átomos de fósforo del ligando difosfina.

En algunos compuestos se observa el acoplamiento de H2 con H3 dando lugar a señales doblete, y el de H4 con H3 dando lugar también a señales doblete. Desafortunadamente en ninguno de los compuestos se han podido medir las constantes debidas al acoplamiento con el núcleo de ^{31}P.

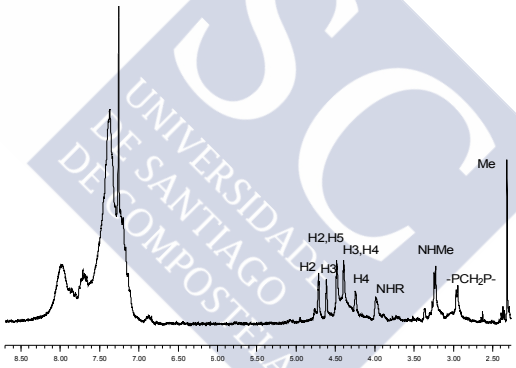


Fig. 4.50 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2i**

Las señales correspondientes a los dos núcleos de fósforo aparece en los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ como dos dobletes, uno a valores positivos correspondiente al núcleo de fósforo unido al paladio y otra a valores negativos del núcleo de fósforo libre entre −23−31 ppm. En el caso de los compuestos con *vdpp* aparecen entre −13−63ppm

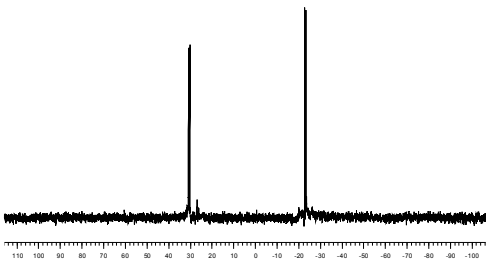


Fig. 4.51 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **2i**

4.6.1.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO FOSFINA (4i,5i,4j,5j)

La reacción de los compuestos **1i** y **1j** con ligandos monofosfina terciaria en relación molar 1:4 da como resultado la obtención de compuestos ciclometalados dinucleares en los cuales la fosfina causa la ruptura del enlace entre el paladio y el átomo de azufre procedente de otro fragmento ciclometalado en el compuesto de partida.

En los espectros de RMN de ^{1}H de estos compuestos, lo primero que se aprecia es el desplazamiento a campo alto sufrido en general por todas las señales debido al apantallamiento producido por los anillos fenílicos del ligando fosfina.

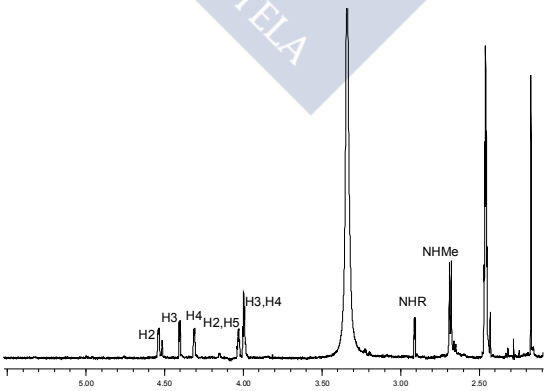


Fig. 4.52 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4i**

Dichos espectros muestran las señales características vistas en los compuestos anteriores para los protones del anillo metalado: una señal ancha a 4,54 ppm para el protón H2; otra señal ancha a 4,41 ppm para H3, una señal ancha a 4,31 ppm para el protón H4, en el caso del compuesto **5i**, y señales multiplete para los protones H2, H3 y H4 en los demás compuestos (**4i**, **4j** y **5j**).

A campo más alto, en torno a 2,03 ppm, se observa una señal singlete que integra por tres protones y que corresponde al metilo del grupo CMe (**5i**).

Para los compuestos **4i, 5i** y **4j, 5j** se aprecia una señal ancha *ca.* 2,91 ppm, la cual se asigna al protón del grupo N*H*Me. La señal que corresponde a los tres protones metílicos aparece como una señal doblete *ca.* 2,69 ppm por acoplamiento con el protón NH [^{3}J(HH)= 3,2 Hz, **4i**].

En los espectros de RMN de ^{31}P−{^{1}H} aparece una única señal singlete entre 32,8−38,2 ppm, lo que confirma la coordinación de la fosfina al átomo de paladio.

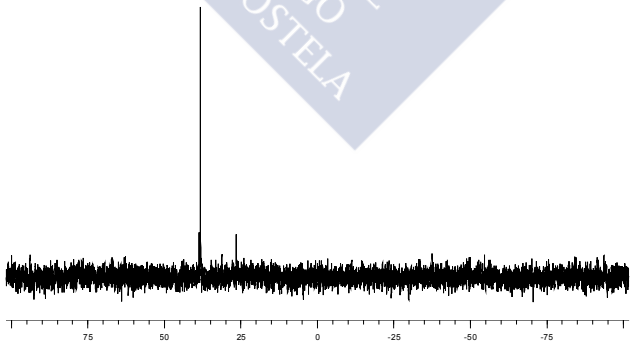
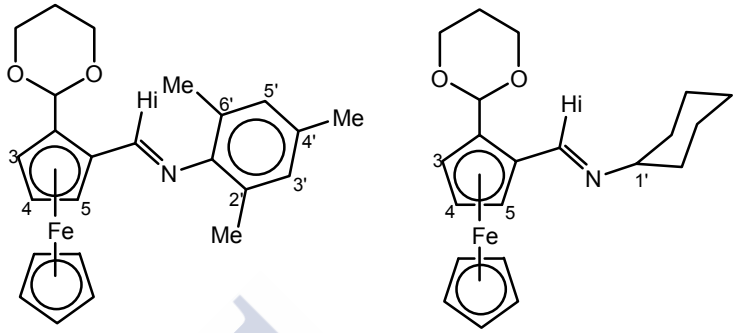


Fig. 4.53 Espectro de RMN de ^{31}P−{^{1}H} del compuesto **5i**

4.7. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS k, l



k **l**

Fig. 4.54

Los compuestos sintetizados a partir de los ligandos **k** y **l** se muestran en los **Esquemas VI** (pág. 94).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en las **Tablas RMN11−RMN12** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de 1−formil−2−(2,6−dioxanil)ferroceno con 2,4,6−trimetilanilina o ciclohexilamina se obtienen los ligandos **k** y **l** respectivamente.

Los espectros de IR de estos dos ligandos presentan una banda en torno a 1630 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración del enlace imínico (**Tablas IR11** y **IR12**) (CD).

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran una señal singlete a 8,35 ppm que se asigna al protón imínico.

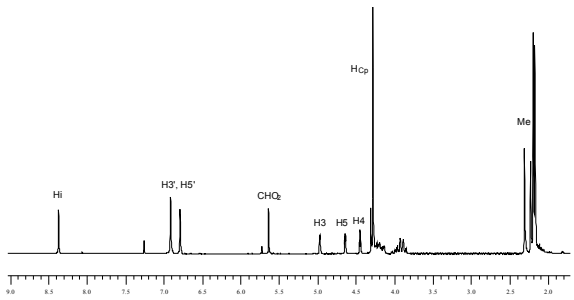


Fig. 4.55 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **k**

Para los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido se observa en torno a 4,90 ppm una señal doblete de dobletes asignable a H3 por acoplamiento con H4 y H5 [^{3}J(H3H4) = 2,7 Hz; ^{4}J(H3H5) = 1,4 Hz]; *ca.* 4,60 ppm aparece otra señal doblete de dobletes para H5 que se acopla con H3 y H4 [^{3}J(H5H4) = 2,7 Hz] y en torno a 4,40 ppm un triplete para H4 que se acopla con H3 y H5. La señal que corresponde a los protones del anillo no sustituido C_5H_5 aparece a *ca.* 4,20 ppm.

Las señales del grupo dioxanilo son un singlete a 5,60 ppm para el protón CHO_2, y para los protones de los tres grupos CH_2 se observan cuatro señales multiplete, en torno a 4,20, 3,90, 2,10 y 1,40 ppm.

En cuanto a las señales propias de cada ligando en función de la amina utilizada para su síntesis, se observa en el espectro de RMN de ^{1}H del ligando **k**, dos señales singlete a 6,78 y 6,91 ppm asignables a los protones H3' y H5'. A campo más alto, *ca.* 2 ppm se observan tres señales singlete que integran por tres protones cada una y que corresponden a los tres grupos metilo.

Por otra parte, para el ligando **l** se observan las señales características de los protones alifáticos de la ciclohexilamina en el intervalo 1−2 ppm con la salvedad del protón H1' que aparece como un multiplete a 3,00 ppm.

4.7.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1k, 1l)

La reacción de los ligando **k** y **l** con tetracloropaladato de litio conduce a la síntesis de los compuestos ciclometalados **1k** y **1l**.

Los espectros de IR muestran la banda νC=N desplazada *ca.* 55 cm^{-1} a números de onda inferiores con respecto a su posición en el ligando libre, poniendo de manifiesto que la unión del paladio al grupo imino se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno. Además, se observan las bandas asignadas a las vibraciones de tensión νPd−Cl, una debida al cloro *trans* al nitrógeno y la otra al cloro *trans* al carbono metalado.

Los espectros de RMN de ^{1}H muestran una señal singlete asignada al protón imínico *ca.* 8 ppm, desplazada 0,36 y 0,30 ppm a campo alto para **1k** y **1l**, respectivamente, con respecto al ligando libre.

La señal correspondiente al protón H5 desaparece como consecuencia de la metalación en el carbono C5; a 4,64 ppm se observa una señal multiplete (**1k**) o ancha (**1l**) que corresponde a H3, y muy próxima a ésta pero a campo más alto otra señal mutiplete (**1k**) o ancha (**1l**) que se asigna a H4. Una señal singlete *ca.* 4,30 ppm se asigna a los protones C_5H_5.

La señal singlete del protón CHO_2 se presenta a 5,59 ppm (**1k**) y 5,70 ppm (**1l**). Un conjunto de cuatro multipletes, los cuales apenas experimentan variación en su posición con respecto al ligando libre, se adscriben a los grupos CH_2. Las señales características del grupo $Me_3C_6H_2$ del compuesto **1k** son dos singletes a 6,96 y 6,66 ppm que corresponden a los protones H3' y H5', y tres singletes entre 2,24−2,95 ppm correspondientes a los grupos metilo.

Para el compuesto **1l**, la señal del protón H1' de la ciclohexilamina aparece a 3,43 ppm como un multiplete, desapantallado respecto el ligando libre.

4.7.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (2k−5k, 13k−16k, 2l−5l, 12l−15l)

Por reacción de los compuestos **1k** y **1l** con ligando difosfina en relación molar 1:1 se forman los correspondientes compuestos **2k−5k** y **2l−5l** (Fig. 4.59), donde el ligando difosfina actúa como bidentado puente entre los dos átomos de paladio.

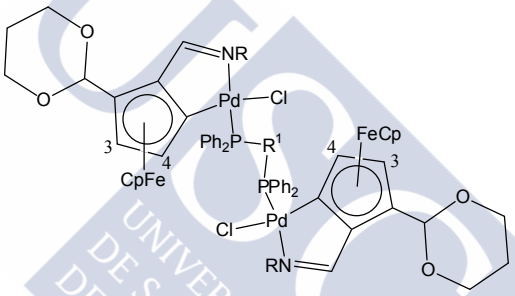


Fig. 4.56

Los espectros de IR de estos compuestos presentan la banda característica de un enlace paladio−cloro terminal. La banda νC=N se encuentra desplazada a números de onda menores con respecto al ligando libre.

En los espectros de RMN de ^{1}H la señal que se encuentra a campo más bajo, entre 8,27−8,52 ppm como un doblete se asigna al protón imínico, el cual se acopla con el núcleo de fósforo de la difosfina [^4J(PH) *ca.* 7,1−9,5 Hz].

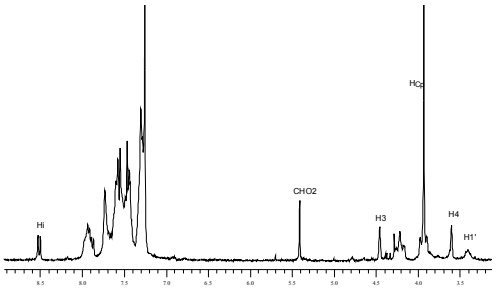


Fig. 4.57 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3l**

Las señales de los anillos ciclopentadienilo aparecen apantalladas en comparación con las de los compuestos ciclometalados de partida **1k** y **1l**. Este apantallamiento se debe a la proximidad de los anillos fenílicos de la difosfina, indicando con ello que el átomo de fósforo debe estar situado *trans* al átomo de nitrógeno.

Una señal ancha o doblete entre 4,13−4,79 ppm se asigna a H3. Para los compuestos **2k**, **5k**, y **5l** se ha podido medir la constante de acoplamiento de H3 con H4 dando valores entre 2,2−2,7 Hz. A campo un poco más alto la señal ancha o doblete que se observa corresponde a H4 que se acopla con H3. Esta señal se observa desplazada a campo alto con respecto al compuesto ciclometalado de partida entre 0,8−1,22 ppm. Para los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido aparece una señal singlete que integra por cinco protones, situada en todos los casos a campo más bajo que la señal de H4.

Se observa una señal singlete *ca.* 5,40 ppm que corresponde al protón CHO_2. Los protones de los grupos CH_2 dan lugar a señales multiplete a valores similares a los de los compuestos **1k** y **1l**.

En los espectros de los compuestos **2k−5k** se encuentran dos señales singlete entre 6,07 y 6,96 ppm que corresponden a los protones H3'y H5', y para los tres grupos metilo también tres señales singlete entre 1,83 y

2,95 ppm. En el espectro RMN de ^{1}H de los compuestos **2l−5l**, cabe destacar la señal del protón H1' de la ciclohexilamina como un multiplete, apantallado con respecto al compuesto de partida **1l**.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan en todos los casos una señal singlete entre 24−55 ppm para los dos núcleos de fósforo equivalentes.

Cuando los compuestos **2k−5k** y **2l−5l** se hacen reaccionar con ácido acético/agua, se produce la ruptura del grupo dioxanilo, obteniéndose los correspondientes compuestos con un grupo formilo libre, **13k−16k** y **12l−15l** respectivamente (Fig. 4.61).

Además de las bandas reseñadas anteriormente, los espectros de IR de estos compuestos muestran una nueva banda *ca.* 1730 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración $\nu C=O$.

En los espectros de RMN de ^{1}H de estos compuestos lo más destacado es la ausencia de las señales correspondientes al protón CHO_2 y a los protones de los tres grupos CH_2. En su lugar aparece una nueva señal entre 9,50−10 ppm que se asigna al protón del grupo formilo libre que se ha generado.

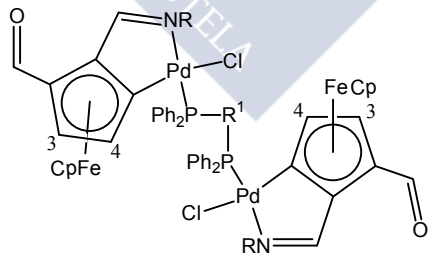


Fig. 4.58

El resto de señales son similares a las de los compuestos de partida, y cabe destacar que, en general, tanto la señal correspondiente al protón

imínico como las de los protones de los anillos del ferroceno aparecen desplazadas a campo bajo con respecto a los compuestos de partida.

4.7.1.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (6k−9k, 17k−20k, 6l−9l, 16l−19l)

Al hacer reaccionar los compuestos **1k** y **1l** con ligandos difosfina en relación molar 1:2 se obtienen los compuestos ciclometalados **6k−9k** y **6l−9l** respectivamente, donde el ligando difosfina actúa como ligando bidentado quelato.

Lo más significativo de sus espectros de IR es la ausencia de las bandas paladio−cloro del compuesto de partida, y los espectros de RMN de ^{1}H son similares a los ya comentados para los compuestos del apartado anterior. A campo bajo se observa una señal doblete que corresponde al protón imínico, el cual se acopla con el núcleo de fósforo de la difosfina [^4J(HiP) = 8,4 Hz].

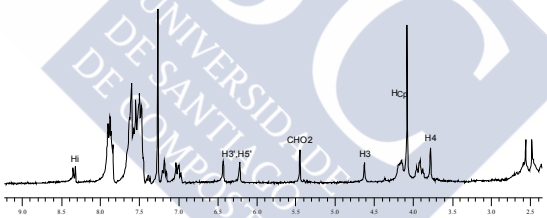


Fig. 4.59 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7k**

Las señales de los protones H3 y H4 se apantallan como consecuencia de los anillos fenílicos de la difosfina. Así, se encuentran dos señales anchas para los protones H3 y H4. La señal a campo más alto corresponde a H4 y es la más apantallada. Entre estas dos señales se observa una señal singlete que integra por cinco protones y se asigna a los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido.

Aparece un singlete *ca.* 5,40 ppm que corresponde al protón CHO_2, y las señales multiplete que corresponden a los protones de los tres grupos

CH_2 aparecen a valores similares que en el compuesto de partida, no pudiendo identificarse los cuatro multipletes en todos los casos.

Las señales características de los compuestos **6k−9k** son dos singletes entre 6−6,43 ppm para los protones H3' y H5'. Para el compuesto **6k** sólo se observa una señal singlete a 6,68 ppm. Entre 1,78−2,38 ppm aparecen tres señales singlete que corresponden a los tres grupos metilo de la 2,4,6−trimetilanilina.

Para los compuestos **6l** y **7l**, sus espectros muestran una señal multiplete a 3,31 y 2,90 ppm que se asigna al protón H1' de la ciclohexilamina. En los espectros de los compuestos **8l** y **9l** dicha señal no se ha podido identificar.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ muestran dos señales doblete para los dos núcleos de fósforo no equivalentes de la difosfina actuando como ligando bidentado quelato. La señal doblete a campo más alto corresponde al átomo de fósforo *trans* al carbono metalado. Se observa además, en torno a –140 ppm, una señal heptuplete asignable al núcleo de fósforo del contraión PF_6 por acoplamiento con los seis átomos de flúor.

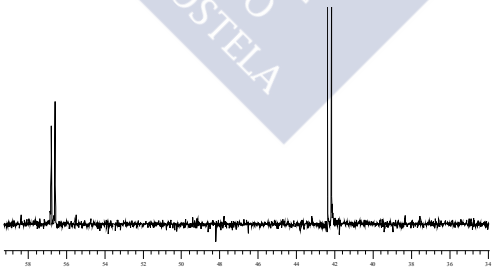


Fig. 4.60 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ del compuesto **7k**

Al hacer reaccionar los compuestos **6k−9k** y **6l−9l** con ácido acético en agua se obtienen los correspondientes compuestos ciclometalados

17k−20k y **16l−19l**, en los cuales se rompe el grupo dioxanilo y se forma un grupo formilo libre.

Los espectros IR presentan una banda entre 1667−1737 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O.

Los espectros de RMN de ^{1}H son similares a los de los compuestos de partida con la excepción de la ausencia de las señales del protón CHO_2 y de los protones de los grupos CH_2. Por otra parte, se observa una señal en torno a 10 ppm característica de un protón de un grupo aldehído.

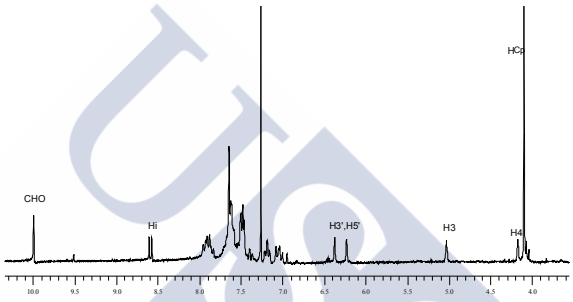


Fig. 4.61Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **18k**

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ son similares a los de los compuestos de partida.

4.7.1.3. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO FOSFINA (10k−12k, 21k−23k, 10l−11l, 20l−21l)

Por reacción de los compuestos **1k** y **1l** con ligandos fosfina en relación molar 1:2 se sintetizan los compuestos **10k−12k** y **10l−11l** en los cuales el paladio se une a la fosfina y completa su esfera de coordinación con un ligando cloro terminal.

En los espectros IR de estos compuestos aparece la banda característica νPd−Cl.

Los espectros de RMN de ^{1}H son similares a los ya descritos para compuestos anteriores.

Una señal doblete entre 8,34−8,50 ppm corresponde al protón imínico que se acopla con el núcleo de fósforo de la monofosfina, con una constante de acoplamiento entre 8,1−9,1 Hz.

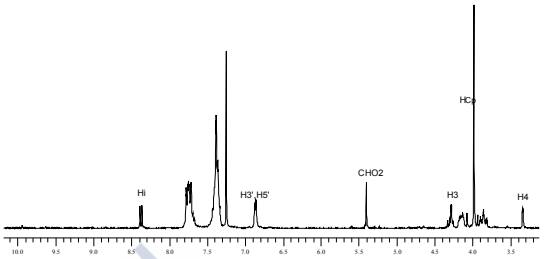


Fig. 4.62 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **10k**

Entre 4,28−4,66 ppm se observa una señal ancha que corresponde a H3. En el caso del compuesto **10k** dicha señal se observa como un doblete por acoplamiento con H4 [^{3}J(H3H4) = 2,4 Hz]. Otra señal ancha entre 3,35−3,98 ppm se asigna a H4. Esta señal está apantallada con respecto al compuesto de partida como consecuencia de la proximidad de los anillos fenílicos de la monofosfina confirmándose así que el fósforo está en posición *trans* al átomo de nitrógeno. La señal singlete que integra por cinco protones y que se observa entre las señales de H3 y H4 se asigna al anillo ciclopentadienilo no sustituido.

Para el protón CHO_2 se asigna una señal singlete en torno a 5,40 ppm, y para los protones de los grupos CH_2 se observan señales multiplete, pero en algún caso no se han podido asignar todos los multipletes.

En los espectros de los compuestos **10k−12k** aparece además una señal singlete o ancha *ca.* 6,90 ppm para los protones H3' y H5'. En el caso del compuesto **12k** se observan dos singletes a 6,89 y 6,92 ppm. Los tres grupos metilo dan lugar a tres señales singlete que integran por tres protones cada una, situadas en el espectro entre 2,07−2,46 ppm.

En el espectro de RMN de ^{1}H de **11l** una señal multiplete a 3,36 ppm se asigna al protón H1' de la ciclohexilamina. En el espectro del compuesto **10l** esta señal no se ha podido asignar.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan en todos los casos una señal singlete entre 16,3−36,4 ppm confirmando la coordinación de la fosfina al átomo de paladio.

En la reacción de los compuestos **10k−12k** y **10l**, **11l** con ácido acético en agua, se obtienen respectivamente los compuestos ciclometalados **21k−23k** y **20l**, **21l**, donde el grupo dioxanilo se rompe y se forma un grupo formilo libre.

Los espectros de IR de estos compuestos presentan además de las bandas νC=N y νPd−Cl de los compuestos de partida, una nueva banda en torno a 1737 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración νC=O.

Los espectros de RMN de ^{1}H son similares a los de los compuestos de partida. Se puede comprobar la ausencia de las señales del protón CHO_2 y los protones de los grupos CH_2. Por el contrario, aparece una nueva señal singlete *ca.* 10 ppm característica de un grupo formilo.

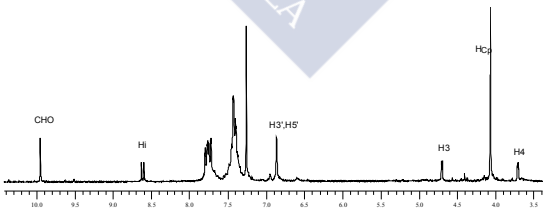


Fig. 4.63Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **21k**

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan también una única señal singlete que apenas experimenta variación en su posición con respecto a los compuestos de partida.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 12k'

Al dejar evaporar lentamente una disolución saturada del compuesto **12k** en metanol se obtuvieron cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos X. La estructura obtenida resultó ser el compuesto esperado con la salvedad de que la cadena de tres átomos de carbono que unía los dos átomos de oxígeno se rompe, presentándose cada átomo de oxígeno unido a un grupo metilo terminal, por lo que a este compuesto le llamamos **12k'**. La estructura molecular se muestra en la figura 4.64. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC34** y las distancias y ángulos de enlace en las **Tablas DC35** y **DC36**, respectivamente (CD).

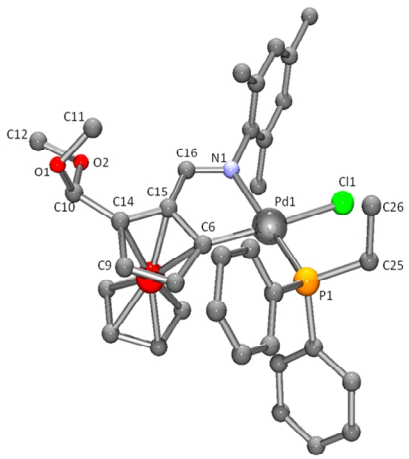


Fig. 4.64 Estructura cristalina del compuesto **12k'**

La unidad asimétrica está constituida por una única molécula de compuesto, donde el átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada, enlazándose a cuatro átomos diferentes: al átomo de carbono

C(6) del anillo ciclopentadienilo metalado, al átomo de nitrógeno imínico N(1), al átomo de fósforo de la monofosfina P(1), completando su esfera de coordinación con un átomo de cloro Cl(1), con una desviación del átomo de paladio al plano de coordinación definido por los átomos C(6), N(1), P(1) y Cl(1) de ±0,0779 Å, siendo el factor rms de 0,1244 Å para los átomos que definen dicho plano.

Los ángulos entre átomos adyacentes de la esfera de coordinación del paladio están próximos a 90º. El ángulo C(6)−Pd(1)−N(1), 80,5(2)º es menor de 90º, mientras que los ángulos P(1)−Pd(1)−Cl(1), 92,26(7)º, C(6)−Pd(1)−P(1), 94,24(18)º y N(1)−Pd(1)−Cl(1), 93,65(13)º, son mayores de 90º. La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 360,65º.

Los ángulos C(10)−O(1)−C(11) y C(10)−O(2)−C(12) tienen valores de 114,5(6)º y 112,7(7)º respectivamente y se encuentran orientados en sentidos opuestos, lo cual imposibilita el enlace entre el C(11) y C(12).

Las distancias de enlace se encuentran en el intervalo de valores esperados. Se aprecia la influencia *trans* del ligando fosfina, reflejado en la distancia de enlace Pd(1)−N(1), con un valor de 2,137(5) Å, algo mayor que la distancia esperada de 2,01 Å. La longitud del enlace Pd(1)−C(6) es de 1,984(6) Å, que es menor la esperada de 2,081 Å, lo cual parece indicar la posibilidad de un carácter múltiple parcial en dicho enlace.

La distancia C=N [C(15)−N(1), 1,287(7) Å] está de acuerdo con distancias encontradas en compuestos semejantes, y la longitud del enlace Pd−P [Pd(1)−P(1), 2,2448(18) Å] es más corta que la suma de los radios covalentes del paladio y del fósforo, 2,41 Å. La distancia Pd(1)−Cl(1) presenta un valor de 2,3716(16) Å.

Los planos delimitados por el metalociclo Pd(1), C(6), C(14), C(15) y N(1) (rms 0,0270 Å) y el anillo ciclopentadienilo C(6), C(7), C(8), C(9) y C(14) (rms 0,0088 Å) forman un ángulo de 4,36º.

Los dos anillos ciclopentadienilo son casi coplanares, presentando un ángulo de 2,34º.

4.7.1.4. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (22l)

Al hacer reaccionar el compuesto ciclometalado **17l** con la amina correspondiente se obtiene el compuesto ciclometalado **22l**, donde el ligando difosfina sigue actuando como ligando bidentado quelato.

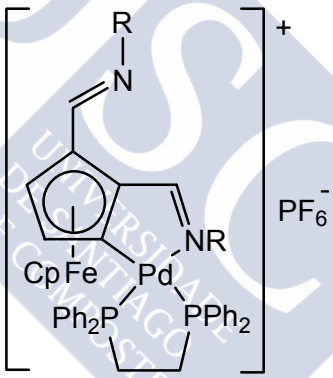


Fig. 4.65

El espectro de RMN de ^{1}H es similar a los ya comentados para los compuestos del apartado anterior del compuesto (**17l**), las mayores diferencias son que desaparece la señal del grupo aldehído, aparecen las señales de la amina correspondiente y se observa la señal del segundo protón imínico formado en torno a 8 ppm. La señal correspondiente al metilo del grupo −S*Me* aparece en torno a 2,3 ppm. También cabe destacar que desaparece la banda de IR correspondiente al formilo y se observa una segunda banda νC=N. En el compuesto **22l**,

a campo bajo se observa una señal doblete a 8,2 ppm que corresponde al protón imínico, el cual se acopla con el núcleo de fósforo de la difosfina [^4J(HiP) = 8,0 Hz].

Las señales de los protones H3 y H4 se observa como dos señales anchas. La señal a campo más alto corresponde a H4 y es la más apantallada. Entre estas dos señales se observa una señal singlete a 4,38 ppm que integra por cinco protones y se asigna a los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido.

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ muestra dos señales doblete para los dos núcleos de fósforo no equivalentes de la difosfina actuando como ligando bidentado quelato. La señal doblete a campo más alto corresponde al átomo de fósforo *trans* al carbono metalado. Se observa además, en torno a –140 ppm una señal heptuplete asignable al núcleo de fósforo del contraión PF_6 por acoplamiento con los seis átomos de flúor.

4.7.1.5. DOBLE METALACIÓN DE UN ANILLO CICLOPENTADIENILO (23I)

La doble metalación de derivados de ferroceno ha sido conseguida anteriormente. Sin embargo, se producía en anillos Cp diferentes, seguramente debido a la imposibilidad de situar los correspondientes átomos donadores (distintos al carbono) en el mismo anillo Cp. No obstante, 1−3−diciclopaladación de ferroceno puede ser lograda a través de los compuestos fucionalizados descritos anteriormente. Por tanto, es la primera vez que se obtiene una doble metalación de un anillo Cp.[41]

Al hacer reaccionar el compuesto **22I** con la sal de paladio correspondiente se obtiene el compuesto **23I**.

[41]M. Mariño, J. Martínez, M. Caamaño, M.T. Pereira, J.M.Ortigueira, E. Gayoso, A. Fernández y J.M. Vila; *Organometallics,* **2012**, *31*, 890.

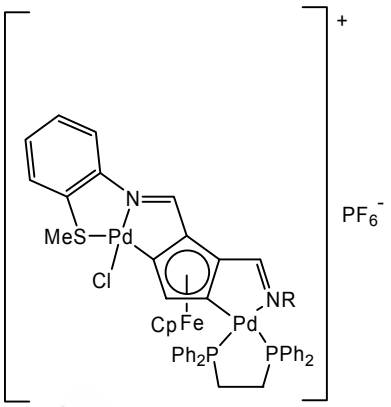


Fig. 4.66

El espectro de RMN de ^{1}H es similar al ya comentado para el compuesto del apartado anterior. La mayor diferencia es que desaparece la señal del protón H5.

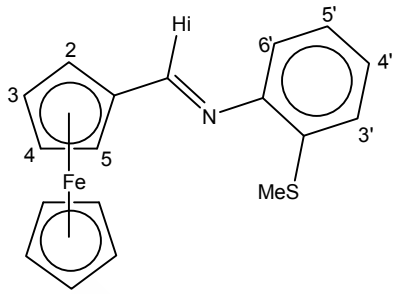
En el caso de compuesto **23l**, a campo bajo se observa una señal doblete *ca.* 8,2 ppm que corresponde al protón imínico, el cual se acopla con el núcleo de fósforo de la difosfina [^{4}J(HiP) = 7,9 Hz].

Se observa una señal ancha a 3,91 ppm que se asigna al protón H4 y una señal singlete a 4,43 ppm que corresponde al anillo C_5H_5.

En el espectro de IR del compuesto se observa una banda νPd−Cl

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta también dos señales doblete para los dos núcleos de fósforo no equivalentes de la difosfina, que apenas experimenta variación en su posición con respecto al compuesto de partida.

4.8. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO m



m

Fig. 4.67

Los compuestos sintetizados a partir del ligando **i** se muestran en el **Esquema VII** (pág. 96).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en la **Tabla RMN13** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y 2−metiltioanilina se obtiene el ligando **m** (Fig. 4.67). Su espectro IR presenta la banda debida a la vibración de tensión vC=N a 1615 cm^{-1}, los diferentes datos se recogen en la **Tabla IR13** (CD).

En el espectro de RMN de ^{1}H de este ligando aparece a 8,33 ppm una señal singlete que corresponde al protón HC=N. Esta señal está a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

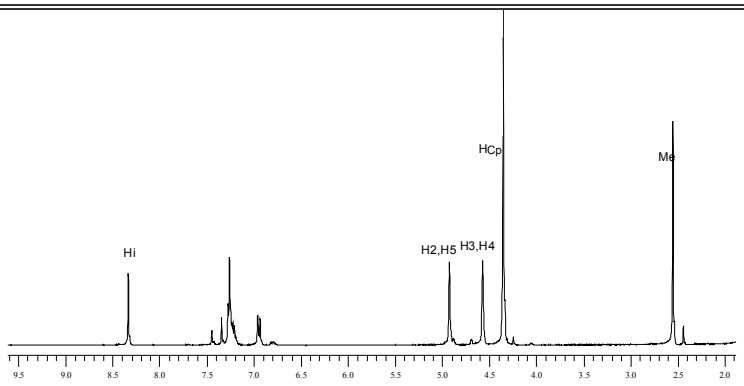


Fig. 4.68 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **m**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,92 y 4,57 ppm. La señal que aparece a campo más bajo se asigna a los protones H2 y H5 como consecuencia del efecto de desapantallamiento anisotrópico del enlace imínico. Para C_5H_5 se asigna una señal singlete que aparece a 4,35 ppm.

Cuatro señales anchas a 6,86, 6,88, 7,18 y 7,37 ppm, se adscriben a los protones 2−$SMeC_6H_4$. A 2,55 ppm se encuentra una señal singlete que integra por tres protones asignable al grupo SMe.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL LIGANDO m

Por evaporación lenta de una disolución del ligando **m** en cloroformo/ n−hexano se han obtenido cristales adecuados para su resolución por rayos X. La estructura molecular se muestra en la figura 4.69. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC16** y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas DC17** y **DC18**, respectivamente (CD).

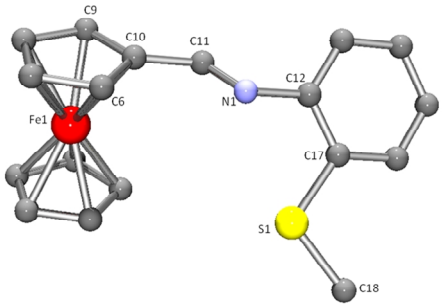


Fig. 4.69 Estructura cristalina del ligando **m**

La unidad asimétrica está constituida por dos moléculas de ligando.

La longitud de los enlaces C−N [C(11)−N(1), 1,267(4) Å, N(1)−C(12), 1,417(4) Å] confirma el carácter de enlace doble y sencillo, respectivamente.

La longitud de los enlaces C−S [C(17)−S(1), 1,761(3) Å, C(18)−S(1), 1,789(3) Å] es también consistente con un enlace sencillo.

Los ángulos existentes entre los átomos C(9)−C(10)−C(11), 125,3(3)º, C(10)−C(11)−N(1), 123,4(3)º y C(11)−N(1)−C(12), 117,8(3)º, están de acuerdo con la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y nitrógeno del grupo imino.

El ángulo sobre el átomo de azufre, C(17)−S(1)−C(18), es de 104,0(16)º.

Los dos anillos ciclopentadienilo adoptan una disposición casi coplanares, con un ángulo de 1,38º.

4.8.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO

Al hacer reaccionar el ligando **m** con acetato de paladio se obtiene un producto que se cromatografía en columna empacada con gel de sílice. La elución con diclorometano produce un sólido que, una vez caracterizado, resulta ser el compuesto metálico con ligandos cloro puente, **2m**, en lugar del esperado compuesto con ligandos acetato puente **1m**.

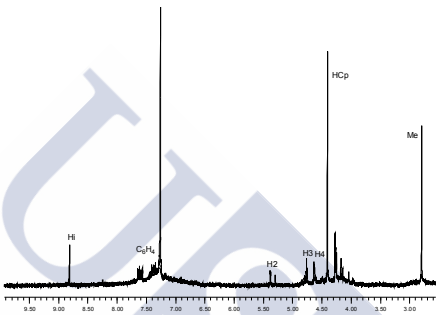
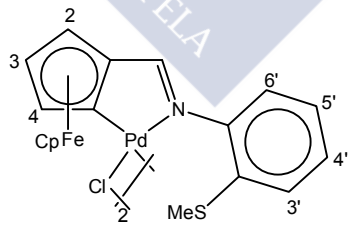


Fig. 4.70 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1m**

Esto sugiere que la hipotética especie **1m** se ha transformado en **2m** en la columna, fenómeno no inusual en este tipo de compuestos. Cuando el producto crudo previo a la cromatografía se trata con cloruro sódico se produce el mismo compuesto **2m**, después de la purificación.



2m

Fig. 4.71

El espectro IR del compuesto **2m** presenta una banda a 1583 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración vC=N, desplazada 32 cm^{-1}

a números de onda menores con respecto al espectro del ligando libre, confirmando así que la unión del paladio al átomo de nitrógeno se realiza a través del par electrónico libre. Se observan también dos bandas, a 294 y 374 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de tensión vPd−Cl: una debida al cloro *trans* al nitrógeno y otra debida al cloro *trans* al carbono metalado.

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2m** presenta una señal singlete a 8,82 ppm que corresponde al protón HC=N. Al producirse la metalación, se observa una variación en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo. La desaparición de la señal del protón H5 indica que la metalación se produce en dicha posición del anillo. Se observa una señal doblete de dobletes a 5,38 ppm que se asigna a H2 por acoplamiento con H3 y H4, una señal triplete a 4,76 ppm debida a H3 que se acopla con H2 y H4, y por último, a 4,63 ppm otra señal doblete de dobletes correspondiente a H4 por acoplamiento con H2 y H3 [^{3}J(H2H3) = 2,3 Hz, ^{3}J(H3H4) = 2,3 Hz, ^{4}J(H2H4) = 0,9 Hz].

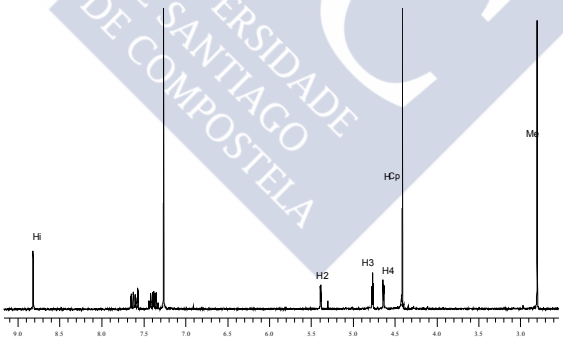


Fig. 4.41 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2m**

A 4,41 ppm aparece una señal singlete que integra por cinco protones y que se asigna a los protones C_5H_5. En cuanto a las señales características de la 2−metiltioanilina, se observan a 7,79 y 7,61 ppm dos multipletes que corresponden a los protones H3', H6' y H5', H4' respectivamente, los cuales constituyen un sistema AA'XX'. A 2,80 ppm

aparece una señal singlete que se asigna al grupo SMe. Esta señal sólo se desplaza 0,25 ppm a campo bajo con respecto al ligando libre, lo que es indicativo de ausencia de enlace Pd−S.

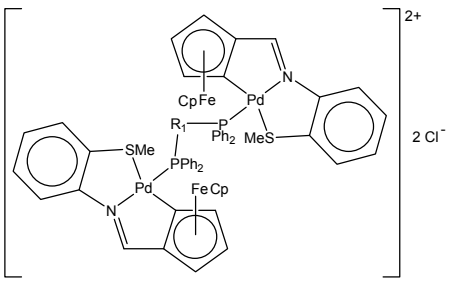
En el espectro de masas, se observa un pico m/z = 952, que corresponde al ion molecular.

4.8.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (3m−6m)

Cuando se hace reaccionar el compuesto ciclometalado dímero con puentes cloro **2m** con ligandos difosfina en relación molar 1:1 se obtienen los correspondientes compuestos tetrametálicos, en los cuales el ligando difosfina actúa como bidentado puente entre los dos átomos de paladio. Se obtienen así compuestos ciclometalados en donde el paladio se encuentra unido al átomo de nitrógeno, al azufre del ligando imina, al carbono y al átomo de fósforo.

Los espectros IR muestran la ausencia de bandas correspondientes a la vibración νPd−Cl, lo que es indicativo de que el cloro no está presente en la esfera de coordinación del metal.

En los espectros de RMN de ^{1}H, la señal doblete que aparece a campo más bajo, *ca.* 9 ppm se asigna al protón imínico que se acopla con el núcleo de fósforo del ligando difosfina [^4J(HiP) = 6,5−8,8 Hz].



3m-6m

Fig. 4.72

Las señales de los protones del anillo metalado aparecen en el intervalo 3,67−5,22 ppm: la señal a campo más bajo corresponde a H2 y aparece como una señal doblete, a campo un poco más alto se observa un triplete que se asigna a H3 por acoplamiento con H2 y H4, y a campo más alto se observa una señal doblete que corresponde a H4 por acoplamiento con H3 [^3J(H3H2) = ^3J(H3H4) = 2,3 Hz]. En general todas las señales están desplazadas a campo alto con respecto a su posición en el compuesto de partida debido al apantallamiento producido por los anillos fenílicos situados sobre los átomos de fósforo del ligando difosfina, aunque este desplazamiento a campo alto es más acusado en la señal de H4 que se apantalla *ca.* 1 ppm.

La señal correspondiente a los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido se observa como un singlete situado en todos los casos a campo más bajo que la del protón H4. Las señales de los protones H3', H4', H5' y H6' no se han podido asignar porque están ocultas por las señales de los protones de los anillos fenílicos de los ligandos fosfina.

La señal del grupo SMe se encuentra desplazada a campo alto entre 0,5−0,9 ppm con respecto al compuesto **2m**; esto está de acuerdo con que el átomo de azufre esté unido al paladio, ocupando la posición vacante que deja el cloro (*vide supra*). Esta disposición origina electrolitos 1:2, como queda confirmado por las medidas de conductividad en disolución 10^{-3} M en acetonitrilo, obteniéndose valores de Λ_M en torno a 206 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$, correspondientes a electrolitos del tipo 1:2.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ de estos compuestos presentan una única señal singlete *ca.* 25 ppm de acuerdo con dos núcleos de fósforo equivalentes.

4.8.1.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (7m−10m)

La reacción del compuesto **2m** con ligandos difosfina en relación molar 1:2 en presencia de hexafluorofosfato amónico permite sintetizar compuestos ciclometalados dinucleares como electrolitos 1:1 en donde el ligando difosfina actúa como ligando monodentado. La ausencia de bandas vPd−Cl confirma la desaparición del cloro en la esfera de coordinación del metal

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan a campo bajo una señal doblete que se asigna al protón imínico, el cual se acopla con el núcleo de fósforo de la difosfina [^{4}J(HiP) = 5,6−8,3 Hz]. Las señales de los anillos ciclopentadienilo se apantallan como consecuencia de la proximidad de los anillos fenílicos de la difosfina.

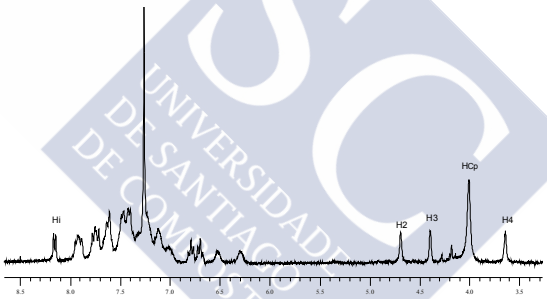


Fig. 4.73 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **9m**

Se observan: *ca.* 4,75 ppm una señal doblete que se asigna a H2 por acoplamiento con H3, una señal triplete *ca.* 4,50 ppm corresponde a H3 que se acopla con H2 y H4, y *ca.* 3,80 ppm se observa de nuevo otra señal doblete debida a H4 por acoplamiento con H3 [^{3}J(H2H3) = ^{3}J(H3H4) = 2,3 Hz].

Entre las señales correspondientes a H3 y H4 se observa una señal singlete que se asigna a los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido. La señal que aparece a campo más alto, *ca.* 2,10 ppm, integra

por tres protones y corresponde al grupo SMe. Esta señal está apantallada *ca.* 0,7 ppm en comparación con la señal en el compuesto de partida **2m**, y su posición es concordante con la formación de enlace Pd−S.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan dos señales doblete, una de ellas a valores negativos, *ca.* −20 ppm y la otra a *ca*. 20 ppm [^{3}J(PP) = 15.2 y 9,4 Hz para los compuestos **7m** y **8m** respectivamente], asignables a los dos núcleos de fósforo no equivalentes. La señal que aparece a mayor frecuencia corresponde al fósforo unido al metal. También se observa una señal heptuplete que se asigna al átomo de fósforo del contraión PF_6.

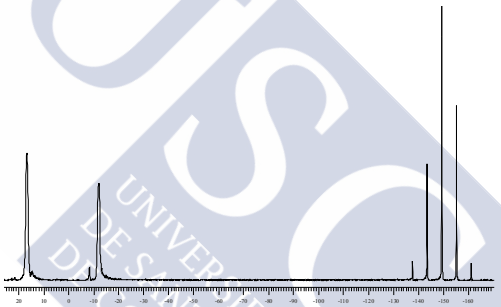


Fig. 4.74 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **9m**

Se han realizado medidas de conductividad al compuesto **9m** en disolución 10^{-3} M en acetonitrilo, obteniendo valores de Λ_M de 146 Ω^{-1}. cm^2. mol^{-1}, lo cual confirma que se trata de electrolitos del tipo 1:1.

4.8.1.3. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (11m)

La reacción del compuesto **2m** con trifenilfosfina en relación molar 1:2, conduce a la formación de un compuesto ciclometalado dinuclear como electrolito 1:1, donde el paladio está unido al átomo de azufre. En el espectro IR no se observan bandas asignables a νPd−Cl.

El espectro de RMN de ^{1}H es similar a los descritos para los compuestos anteriores. Así, la señal doblete que se encuentra a 8,53 ppm se asigna al protón imínico, el cual se acopla con el núcleo de fósforo de la trifenilfosfina [^{4}J(HiP) = 8,3 Hz].

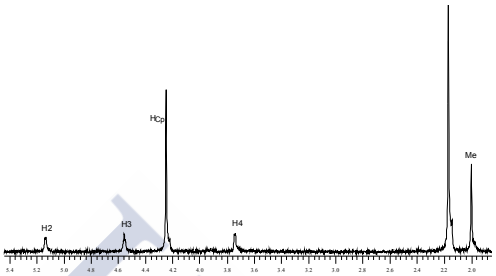


Fig. 4.75 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **11m**

A 5,13 ppm se observa una señal doblete que corresponde a H2 por acoplamiento con H3; a su vez H3 da lugar a un triplete a 4,56 ppm, acoplándose con H2 y H4, y H4 da lugar a otro doblete a 3,74 ppm [^{3}J(H2H3) = ^{3}J(H3H4) = 2,3 Hz]. La señal asignable a los protones C_5H_5 aparece a 4,25 ppm como un singlete.

La señal del grupo metilo SMe se observa a 2 ppm como un singlete, desplazada 0,8 ppm a campo alto con respecto al compuesto **2m**, de acuerdo con la existencia de enlace Pd−S; el espectro de RMN $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta una señal singlete a 29,5 ppm.

Las medidas de conductividad en disolución 10^{-3} M en acetonitrilo producen valores de Λ_M de 105 Ω^{-1}. cm^2. mol^{-1} correspondientes a un electrolito 1:1.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO 11m

Se obtuvieron cristales adecuados del compuesto ciclometalado con ligando trifenilfosfina **11m** por evaporación lenta de una disolución saturada de dicho compuesto en metanol. La estructura molecular se

muestra en la figura 4.76. Los datos cristalinos se recogen en la **Tabla DC19** y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas DC20** y **DC21**, respectivamente (CD).

La unidad asimétrica está constituida por una molécula del compuesto ciclometalado, el cual presenta cuatro anillos fusionados, y un átomo de cloro que actúa como contraión. El átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada, enlazándose a un ligando base de Schiff terdentado a través del átomo de carbono C(6), el nitrógeno imínico N(1) y el átomo de azufre S(1), ocupando la cuarta posición de coordinación el átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina. La distancia a la que se encuentra el átomo de paladio del plano de coordinación definido por los átomos C(6), N(1), S(1) y Pd(1) es de ±0,0416 Å [rms de 0,0158 Å].

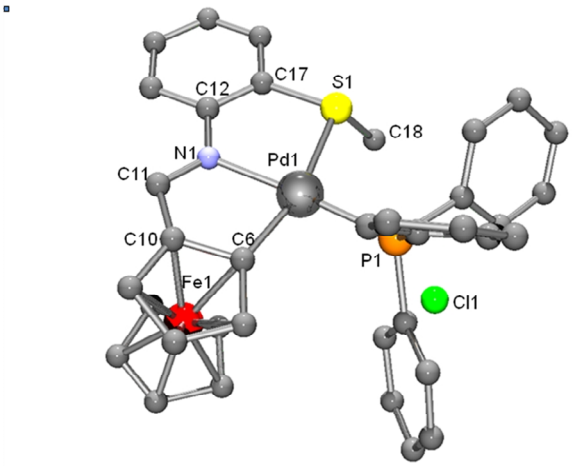


Fig. 4.76 Estructura cristalina del compuesto **11m**

Los ángulos entre átomos adyacentes de la esfera de coordinación están próximos a 90º. Los ángulos N(1)−Pd(1)−C(6), 81,3(7)º y N(1)−Pd(1)−S(1), 82,8(4)º son menores de 90º, mientras que los ángulos C(6)−Pd(1)−P(1), 94,4(6)º y P(1)−Pd(1)−S(1), 101,42(18)º son mayores de 90º. La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 359,92º.

Todas las distancias de enlace se encuentran dentro del intervalo de valores esperado. La fuerte influencia *trans* del ligando trifenilfosfina, se refleja en la distancia de enlace Pd(1)−N(1), 2,112(15) Å, un valor mayor que la distancia esperada de 2,01 Å. La longitud del enlace Pd(1)−C(6) es de 1,997(18) Å, que es menor que el esperado de 2,081 Å, lo que es indicativo de la posibilidad de un carácter múltiple parcial en dicho enlace.

La distancia Pd(1)−S(1), 2,378(5) Å es ligeramente mayor que la esperada, 2,33 Å, obtenida a partir de la suma de los radios covalentes del paladio y del azufre, 1,31 y 1,02 Å, respectivamente.

La distancia C=N, [C(11)−N(1), 1,27(2) Å] está de acuerdo con distancias análogas encontradas en compuestos semejantes.

La longitud del enlace Pd−P [Pd(1)−P(1), 2,264(5) Å] es más corta que la suma de los radios covalentes para paladio y fósforo, 2,41 Å, como se aprecia en compuestos anteriores.

Las distancias de enlace S−C [S(1)−C(17), 1,79(2) Å y S(1)−C(18), 1,84(2) Å] son consistentes con el carácter de enlace sencillo en ambos casos.

Entre los planos delimitados por el metalociclo Pd(1), C(6), C(10), C(11) y N(1) (rms 0,0501 Å) y el anillo Pd(1), N(1), C(12), C(17) y S(1) (rms 0,0499 Å) existe un ángulo de 5,96º. Entre el anillo metalado y el anillo ciclopentadienilo C(6), C(7), C(8), C(9) y C(10) (rms 0,0091 Å) el ángulo es de 12,98º, y entre el anillo Pd(1), N(1), C(12), C(17) y S(1) y el anillo aromático C(12), C(13), C(14), C(15), C(16) y C(17) (rms 0,0036 Å) el ángulo es de 3,20º.

El ángulo entre los dos anillos ciclopentadienilo es de 2,75º.

4.8.1.4 COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO CON LIGANDOS NITROGENADOS BPY Y PHEN (12m,13m)

Al hacer reaccionar el compuesto **2m** con bpy o con phen se obtiene los productos ciclometados **12m** y **13m**.

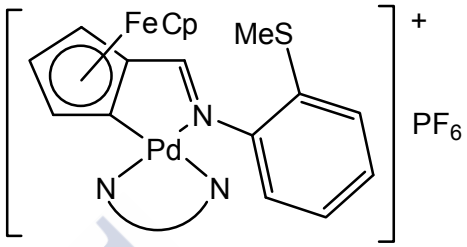


Fig. 4.77

En los espectros IR de los compuestos no se observan bandas asignanables a las vibraciones de tensión vPd−Cl y se observan las bandas características de los ligandos bpy (**12m**) o phen (**13m**).

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **13m** presenta una señal doblete a 9,51 ppm que corresponde al protón HC=N. Se observa una señal ancha a 5,21 ppm que se asigna a H2, una señal ancha a 4,70 ppm debida a H3, y por último, a 4,57 ppm otra señal ancha correspondiente a H4].

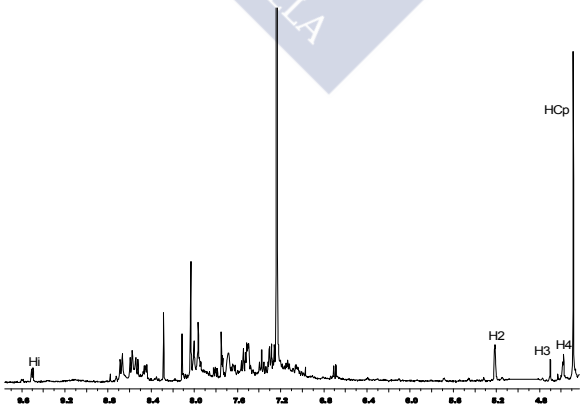
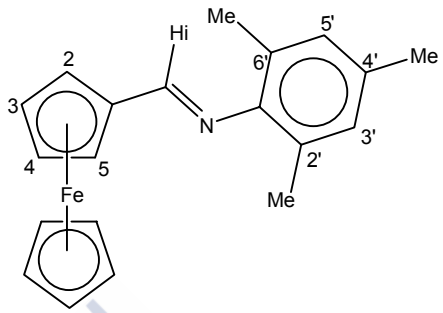


Fig. 4.78 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **13m**

A 4,49 ppm aparece una señal singlete que integra por cinco protones y que se asigna a los protones del anillo C_5H_5. A 2,46 ppm aparece una señal singlete que se asigna al grupo SMe. Esta señal sólo se desplaza 0,09 ppm a campo alto con respecto al espectro del ligando libre, lo que es indicativo de ausencia de enlace Pd−S. El espectro de RMN $^{31}P-\{^1H\}$ presenta una señal heptuplete a −146,8 ppm.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

4.9. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO n



n

Fig. 4.79

Los compuestos sintetizados a partir del ligando **n** se muestran en el **Esquema VIII** (pág. 97).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en la **Tabla RMN14** (CD).

Por reacción de la cantidad adecuada de formilferroceno y 2,4,6−trimetilanilina se obtiene el ligando **n**.

El espectro IR presenta una banda a 1627 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración del grupo C=N, los datos se recogen en la **Tabla IR14** (CD).

El espectro RMN de ^{1}H presenta una señal singlete a 8,06 ppm que corresponde al protón imínico HC=N. Este valor tan bajo se debe a que dicho protón cae en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico.

En el ligando, las señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido H2, H5 y H3, H4, que forman un sistema AA'XX', aparecen como dos tripletes aparentes a 4,79 y 4,47 ppm

respectivamente. La señal correspondiente a los protones en posición *orto* al grupo –C=N–, H2, H5, es la que aparece a campo más bajo debido a que éstos también caen en la zona de desapantallamiento de dicho grupo.

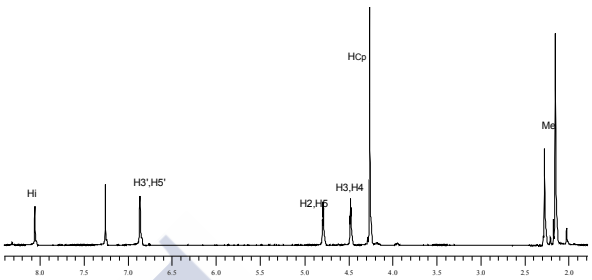


Fig. 4.80 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **n**

La señal singlete a 4,26 ppm integra por cinco protones y se asigna a los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido.

Una señal singlete a 6,87 ppm se asigna a los protones H3' y H5' del grupo fenílico de la amina.

A campo alto se observan dos señales singlete, a 2,28 y 2,15 ppm, integrando la primera de ellas por tres protones y la segunda por seis, y que corresponden a los grupos 4'−Me y 2'−Me, 6'−Me respectivamente.

4.9.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1n, 2n)

Al hacer reaccionar el ligando **n** con acetato de paladio se obtiene el compuesto ciclometalado **1n**.

El espectro IR presenta la banda νC=N a 1565 cm^{-1} desplazada 62 cm^{-1} con respecto a su posición en el ligando libre, lo cual pone de manifiesto que la unión del paladio al grupo imino se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno. En el mismo espectro se observan las bandas ν_{as}COO y ν_{s}COO, cuya separación es de 153 cm^{-1},

lo que está de acuerdo con que los ligandos acetato actúan como ligandos puente.

En el espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1n** se observa la señal correspondiente al protón imínico a 7,84 ppm, ligeramente desplazada a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado. Al producirse la metalación en el átomo de carbono C5, la señal del protón H5 desaparece, y las señales de los protones H2, H3 y H4 se observan a 4,90, 4,52 y 4,20 ppm, respectivamente, como señales anchas debido a la baja solubilidad de este compuesto. A 4,39 ppm aparece una señal singlete asignada a los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido.

A 6,81 y 6,79 ppm se presentan dos señales singlete que corresponden a los protones H3' y H5'.

La señal correspondiente a los protones de los grupos metilo de los ligandos acetato aparece como un singlete a 1,7 ppm integrando por seis protones (*vide supra*), indicando que los ligandos metalados se hallan en disposición *trans*.

La reacción de **1n** con cloruro sódico permite obtener el compuesto ciclometalado dímero **2n**, donde los ligandos acetato han sido sustituidos por ligandos cloro, que actúan también como ligandos puente. Este mismo compuesto también se ha sintetizado por reacción del ligando **n** con tetracloropaladato de litio, obteniéndose un rendimiento superior mediante este método.

En el espectro IR del compuesto **2n** desaparecen las bandas νCOO y aparecen dos bandas, a 350 y 262cm^{-1}, que se asignan a las vibraciones

de tensión νPd−Cl: una debida al cloro *trans* al nitrógeno y otra debida al cloro *trans* al carbono metalado, respectivamente.

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2n** es muy similar al del compuesto **1n** descrito anteriormente, y se distingue por la desaparición de la señal de los protones del ligando acetato.

4.9.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (3n−8n)

La reacción del compuesto ciclometalado dímero **2n** con ligandos difosfina en relación molar 1:1 da lugar a la formación de compuestos, donde el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente entre los dos átomos de paladio.

En el espectro IR de estos compuestos se observa únicamente una sola banda debida a la vibración νPd−Cl *ca.* 290 cm^{-1}, característica de un enlace Pd−Cl terminal.

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan una señal doblete *ca.* 7,9 ppm que se asigna al protón imínico, acoplado con el núcleo de fósforo de la difosfina [^4J(HiP) = 7,6 Hz].

Existe un factor de apantallamiento que no existía ni en el ligando libre ni en el compuesto con ligandos cloro puente debido a los anillos fenílicos del ligando fosfina. Por ello, las señales de los protones de los anillos ciclopentadienilo aparecen desplazadas a campo alto con respecto al compuesto **2n**, siendo mayor dicho apantallamiento en el caso del protón H4. De aquí se deduce que el ligando difosfina está necesariamente en posición *trans* al átomo de nitrógeno.

Así, se observa *ca.* 4,40 ppm una señal doblete debida a H2 por acoplamiento con H3 [^2J(H2H3) = 2,3 Hz], *ca.* 4,15 ppm se observan señales triplete o multiplete asignables a H3 por acoplamiento con H2 y

H4 [^{3}J(H3H4) = 2,3 Hz], y *ca.* 3,40 ppm señales multiplete o doblete de dobletes correspondientes a H4, por acoplamiento con H3; en los compuestos **5n**, **6n** y **7n** también se observa el acoplamiento con el núcleo de fósforo [^{4}J(H4P) = 30, 28,6 y 13,4 Hz para **5n**, **6n** y **7n**, respectivamente].

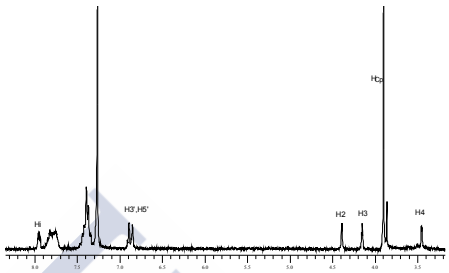


Fig. 4.81 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4n**

A campo más bajo que la señal de H4 se observa una señal singlete asignada a los cinco protones C_5H_5. Los dos protones H3' y H5' dan lugar a dos señales singlete entre 6,83−6,93 ppm.

En el espectro del compuesto **7n** (figura 4.81) con ligando 1,1'−bis(difenilfosfina)ferroceno bidentado puente se observan a 4,46 y 4,15 ppm dos tripletes aparentes que se asignan a los protones H2", H5" y H3", H4" de los anillos ciclopentadienilo de la difosfina.

Los espectros de RMN de ^{31}P−{^{1}H} presentan en todos los casos una señal singlete correspondiente a los dos núcleos de fósforo equivalentes.

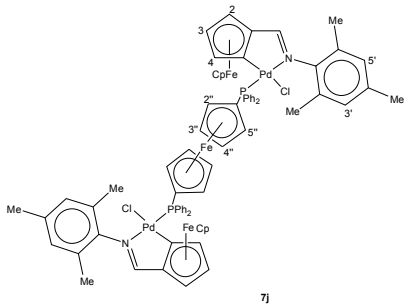


Fig. 4.82

4.9.1.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (9n−14n)

Por reacción del compuesto **2n** con ligando difosfina en relación molar 1:2 se sintetizan los correspondientes compuestos ciclometalados dinucleares, en los cuales el ligando difosfina actúa como bidentado quelato.

El átomo de paladio está unido a los átomos de fósforo de la difosfina, al átomo de nitrógeno del grupo imínico y al átomo de carbono C5. EN el espectro de IR no se observa la banda νPd−Cl, se deduce que desaparece el ligando cloro de la esfera de coordinación del paladio.

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan una señal doblete *ca.* 8 ppm que corresponde al protón imínico por acoplamiento con el núcleo de fósforo [^{4}J(HiP) = 7,8 Hz].

Las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado no experimentan un cambio sensible en su posición con respecto al compuesto **2n**: *ca.* 4,65 ppm se observa una señal doblete (ancha para el compuesto **13n**) para H2, que se acopla con H3; *ca.* 4,50 ppm señales multiplete que se asignan a H3 por acoplamiento con H2 y H4, y en torno a 4 ppm otra señal multiplete que corresponde a H4. Esta última señal se apantalla ligeramente debido a su proximidad a los anillos fenílicos de la difosfina.

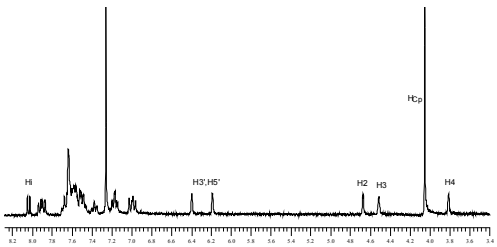


Fig. 4.83 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **10n**

La señal asignable a los protones C_5H_5 se observa como un singlete situada entre las señales de los protones H3 y H4.

Se observan dos singletes entre 6,02 y 6,48 ppm que se asignan a los protones H3' y H5'. Para el compuesto **9n** se observa una sola señal ancha a 6,66 ppm.

Para el compuesto **13n**, además de las señales ya citadas se observan también dos tripletes aparentes a valores de 4,24 y 3,98 ppm asignados a los protones del anillo ciclopentadienilo de la difosfina, H2", H5" y H3", H4", respectivamente.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ muestran en todos los casos la existencia de dos dobletes, de lo que se deduce que los dos núcleos de fósforo no son equivalentes. Algunas de estas señales presentan la particularidad de que aparecen a valores negativos de δ. También se observa en estos espectros un heptuplete que corresponde al contraión PF_6.

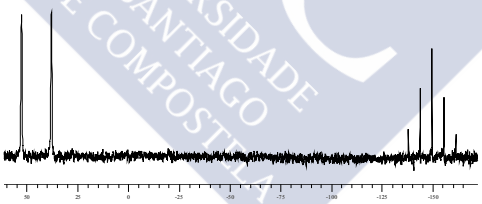


Fig. 4.84 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ del compuesto **10n**

Debido a que un ligando con mayor influencia *trans* desplaza la resonancia de un átomo de fósforo a campo más alto, la señal doblete a campo más alto corresponde al átomo de fósforo en *trans* al carbono C5 del anillo ciclopentadienilo, mientras que la señal doblete a campo más bajo corresponde al átomo de fósforo *trans* al nitrógeno imínico.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS 9n, 10n, 11n, 14n

Se obtuvieron cristales adecuados para su resolución por rayos X de los compuestos **9n**, **10n**, **11n** y **14n** por evaporación lenta de una disolución de cada compuesto en cloroformo/n−hexano. Las estructuras moleculares se muestran en las figuras 4.85−4.88. Los datos cristalinos se recogen en las **Tablas DC22** (**9n**), **DC25** (**10n**), **DC28** (**11n**) y **DC31** (**14n**). Las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas DC23−DC24** (**9n**), **DC26−DC27** (**10n**), **DC29−DC30** (**11n**) y **DC32−DC33** (**14n**), respectivamente (CD).

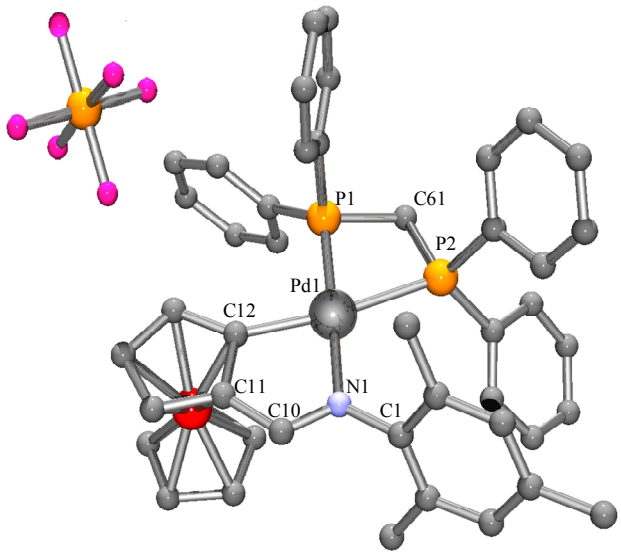


Fig. 4.85 Estructura cristalina del compuesto **9n**

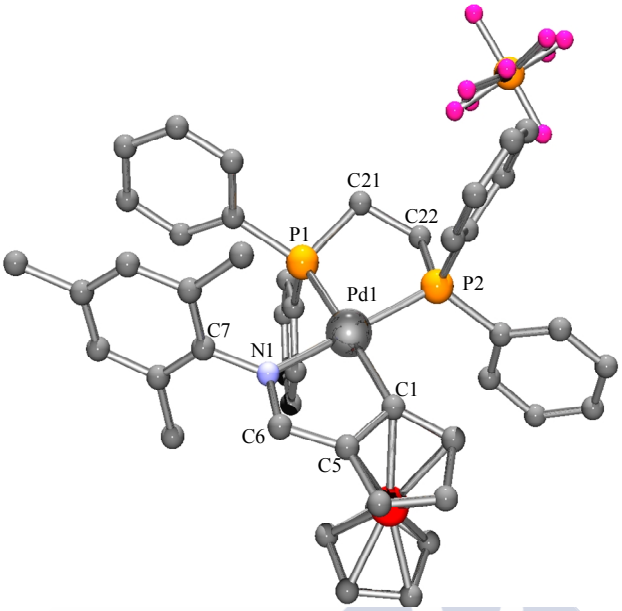


Fig. 4.86 Estructura cristalina del compuesto **10n**

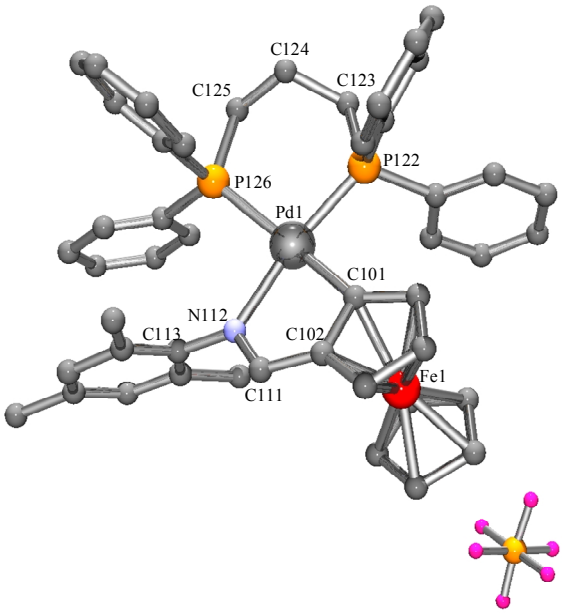


Fig. 4.87 Estructura cristalina del compuesto **11n**

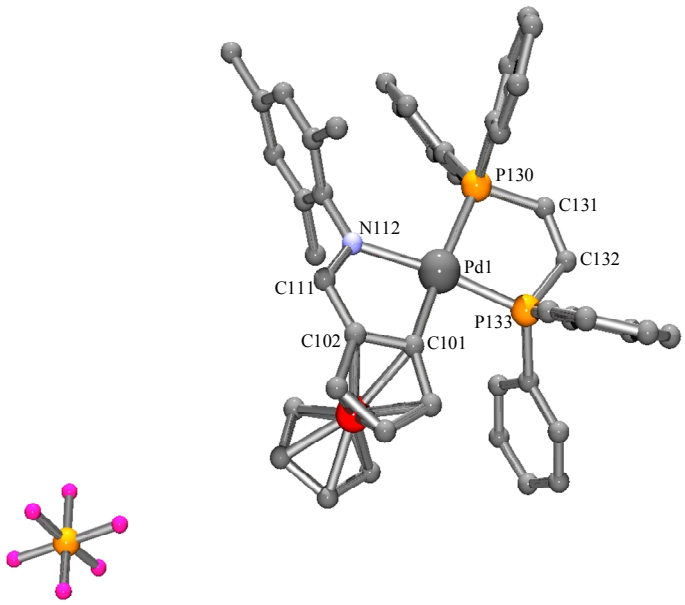


Fig. 4.88 Estructura cristalina del compuesto **14n**

La unidad asimétrica está constituida por una única molécula del compuesto con su correspondiente contraión hexafluorofosfato para los compuestos **9n** y **10n** (éste último cristaliza además con una molécula de cloroformo), y por dos moléculas de compuesto, el anión hexafluorofosfato y una molécula de cloroformo para cada una de las moléculas en los compuestos **11n** y **14n.**

El átomo de paladio adopta una geometría plano cuadrada, enlazándose a dos átomos de fósforo, al átomo de nitrógeno imínico y a un átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo [N(1), C(12), **9n**; N(1), C(1), **10n**; N(112), C(101), **11n**; N(112), C(101), **14n**].

La distancia a la que se encuentra el átomo de paladio del plano de coordinación definido por los átomos C(12), N(1), P(1) y P(2) es de ±0,0523 Å en el compuesto **9n** (rms de 0,0820 Å), para el plano definido

por los átomos C(1), N(1), P(1) y P(2) es de ±0,0061 Å, en el compuesto **10n** (rms de 0,1751 Å), para el plano definido por los átomos C(101), N(112), P(122) y P(126) es de ±0,1067 Å, en el compuesto **11n**, (rms de 0,0791 Å y en el compuesto **14n** (rms de 0,0517 Å), para el plano definido por los átomos C(101), N(112), P(130) y P(133) es de ±0,0587 Å.

Los ángulos entre átomos adyacentes de la esfera de coordinación del paladio están próximos a 90º, con algún ángulo reducido debido a la quelatación. Así, los ángulos N(1)−Pd(1)−C(12) y P(1)−Pd(1)−P(2) son 80,0(2)º y 72,33(6)º, respectivamente, y los ángulos C(12)−Pd(1)−P(1) y N(1)−Pd(1)−P(1) son 98,35(18)º y 109,53(15)º, respectivamente, en el compuesto **9n**. Estos valores se desvían algo de los teóricos debido al tamaño pequeño de la cadena del ligando difosfina.

Para el compuesto **10n**, los valores de esos ángulos son similares, con la excepción del ángulo P(1)−Pd(1)−P(2) que es ligeramente mayor, 85,26(5)º, lo cual es debido a que este compuesto presenta un anillo quelato de cinco miembros frente al anillo de cuatro miembros del compuesto **9n**.

En el compuesto **14n**, cuyo anillo quelato está formado por cinco átomos, el ángulo P(130)−Pd(1)−P(133) es de 85,83º, valor prácticamente igual al mismo ángulo en el compuesto **10n**.

El ángulo análogo en el compuesto **11n**, P(122)−Pd(1)−P(126), que presenta un anillo quelato de seis miembros es de 94,05º, valor bastante mayor que en los tres compuestos anteriores.

Los ángulos entre átomos del anillo quelato en torno al átomo de paladio son menores de 90º para los compuestos **9n**, **10n** y **14n** y mayor de 90º para el compuesto **11n**, en el que vale 109,5º.

Los ángulos sobre el P (sp^3) presentan valores cercanos a los 109,5º esperados, en el caso de los compuestos **10n** y **14n**, donde el anillo

quelato es de cinco miembros. En el caso del compuesto **9n**, dichos ángulos son sensiblemente menores, P1, 96,8º y P2, 90,7º, respectivamente; mientras que en **11n**, estos ángulos son mayores, 111,46º en los dos átomos de fósforo.

Una situación parecida se aprecia en el caso del ángulo sobre los átomos de carbono C (sp^3). El valor de 109,5º se observa sólo para el compuesto **10n**. En **9n**, el valor del ángulo es inferior y en **11n**, superior.

Para el compuesto **14n**, donde hay C sp^2, dichos valores concuerdan con el dato teórico.

La suma de los ángulos en torno al átomo de paladio es de 360,21º, (**9n**), 361,48º, (**10n**), 359,54º, (**11n**) y 359,9º, (**14n**).

Las distancias de enlace Pd−C [Pd(1)−C(12), 2,023(6) Å, **9n**; Pd(1)−C(1). 2,044(5) Å, **10n**; Pd(1)−C(101), 2,0414 Å, **11n** y Pd(1)−C(101), 2,0289 Å, **14n**] son más cortas que el valor esperado de 2,081 Å, pero más largas que las encontradas en otros compuestos ciclometalados, como consecuencia de la influencia *trans* del ligando fosfina.

Las diferencias en las distancias de enlace del átomo de paladio a cada uno de los átomos de fósforo [Pd(1)−P(1), 2,2359(17) Å, Pd(1)−P(2), 2,4141(19) Å, **9n**; Pd(1)−P(1), 2,3447(14) Å, Pd(1)−P(2), 2,2418(15) Å, **10n**; Pd(1)−P(122), 2,3670 Å, Pd(1)−P(126), 2,2419 Å, **11n** y Pd(1)−P(130), 2,2209 Å, Pd(1)−P(133), 2,3329 Å, **14n**] se deben a la distinta influencia *trans* del C sp^2 del anillo ciclopentadienilo y el átomo de nitrógeno del ligando ferrocenilimina. Estos valores (excepto Pd(1)−P(2), 2,4141(19) Å, **9n**) son más pequeños que la suma de los radios covalentes para paladio y fósforo, 2,41 Å.

El anillo metalado del ferroceno y el paladaciclo de cinco miembros forman un ángulo de 2,2º, (**9n**), 1,4º, (**10n**), 9,33º, (**11n**) y 6,05º (**14n**).

Los dos anillos C_5H_5 son casi paralelos con un ángulo de inclinación de 0,9º, 3,4º, 4,13º y 5,38º para los compuestos **9n**, **10n**, **11n** y **14n**, respectivamente.

4.9.1.3 COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO CON LIGANDOS NITROGENADOS BPY Y PHEN (15n,16n)

Al hacer reaccionar el compuesto **2n** con bpy o phen se obtiene los productos **15n** y **16n**.

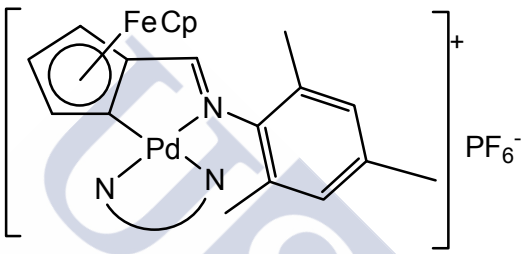


Fig. 4.89

En el espectro IR de los compuestos no se observan las bandas que se de tensión vPd−Cl y se observan las bandas características de la bpy (**15n**) o de la phen (**16n**).

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **15n** presenta una señal doblete a 9,51 ppm que corresponde al protón HC=N. Se observa una señal ancha a 5,21 ppm que se asigna a H2, una señal ancha a 4,70 ppm debida a H3, y por último, a 4,58 ppm otra señal ancha correspondiente a H4.

A 4,49 ppm aparece una señal singlete que integra por cinco protones y que se asigna a los protones del anillo ciclopentadienilo sin sustituir. A 3,47 ppm aparece una señal singlete que se asigna al los metilos. El espectro de RMN ^{31}P−{^{1}H} presenta una señal heptuplete a −146,8 ppm.

4.10. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO o

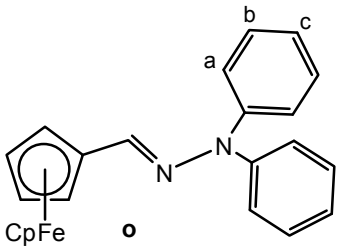


Fig. 4.90

Los compuestos sintetizados a partir del ligando **o** se muestran en el **Esquema IX** (pág. 98).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en la **Tabla RMN15** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y 1,1−difenilhidracina se obtiene el ligando **o** (Fig. 4.90). Su espectro IR presenta la banda debida a la vibración de tensión vC=N a 1643 cm^{-1} (**Tabla IR15**) (CD).

En el espectro de RMN de ^{1}H de este ligando aparece a 6,95 ppm una señal singlete que corresponde al protón HC=N. Esta señal está a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

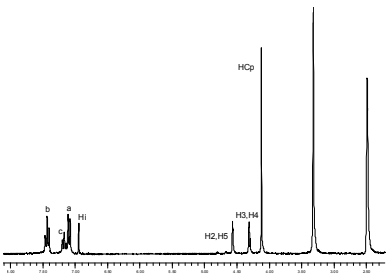


Fig. 4.91 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **o**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,57 y 4,31 ppm. La señal que aparece a campo más bajo se asigna a los protones H2 y H5 como consecuencia del efecto de desapantallamiento anisotrópico del enlace imínico. Para los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido se asigna una señal singlete que aparece a 4,12 ppm.

Las señales de los protones de los fenilos se observan como un doblete a 7,10 ppm [^3J(HaHb) = 7,5 Hz], un triplete a 7,44 ppm [^3J(HbHaHc) = 7,8 Hz] y un triplete a 7,17 ppm [^3J(HcHb) = 7,3 Hz].

4.10.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1o, 2o)

Al hacer reaccionar el ligando **o** con acetato de paladio se obtiene el compuesto ciclometalado **1o**.

El espectro IR presenta la banda νC=N a 1612 cm^{-1} desplazada 31 cm^{-1} con respecto a su posición en el ligando libre, lo cual pone de manifiesto que la unión del paladio al grupo imino se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno. En el mismo espectro se observan las bandas ν_{as}COO y ν_sCOO, cuya separación es de 147 cm^{-1}, lo que está de acuerdo con que los ligandos acetato actúan como ligandos puente.

En el espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1o** no se observa la señal correspondiente al protón imínico debido a que se solapa con los protones fenílicos.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado. Al producirse la metalación en el átomo de

carbono C5, la señal del protón H5 desaparece, y las señales de los protones H2, H3 y H4 se observan a 4,90, 4,68 y 4,30 ppm, respectivamente, como señales anchas debido a la baja solubilidad de este compuesto. A 4,05 ppm aparece una señal singlete asignada a los cinco protones del anillo C_5H_5.

Entre 6,8−8,1 ppm se presentan las señales singlete que corresponden a los protones fenílicos.

La señal correspondiente a los protones del grupo metilo de los ligandos acetato aparece como un singlete a 2,0 ppm integrando por seis protones (*vide supra*), indicando que los ligandos metalados se hallan en disposición *trans*.

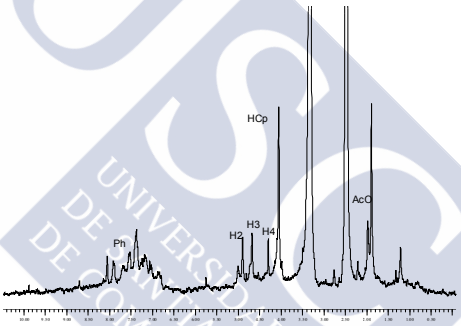


Fig. 4.92 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando1**o**

La reacción de **1o** con cloruro sódico permite obtener el compuesto ciclometalado dímero **2o**, donde los ligandos acetato han sido sustituidos por ligandos cloro que actúan también como ligandos puente. Este mismo compuesto también se ha sintetizado por reacción del ligando **o** con tetracloropaladato de litio, obteniéndose un rendimiento superior mediante este método.

En el espectro IR del compuesto **2o** desaparecen las bandas νCOO y aparecen dos bandas, a 349 y 272 cm^{-1}, que se asignan a las

vibraciones de tensión νPd−Cl: una debida al cloro *trans* al nitrógeno y otra debida al cloro *trans* al carbono metalado, respectivamente.

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2o** es muy similar al del compuesto **1o** descrito anteriormente, y se distingue por la desaparición de la señal de los protones del ligando acetato.

4.10.1.1. COMPUESTO NO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (3O)

La reacción del compuesto **2o** con ligando difosfina (*trans*−dppe) en relación molar 1:1 y posterior recristalizado en *n*−hexano/CH_2Cl_2 da lugar a la formación de un compuesto no ciclometalado, donde el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente entre los dos átomos de paladio.

En el espectro IR del compuesto se observa únicamente una sola banda debida a la vibración νPd−Cl *ca.* 321 cm^{-1}, característica de un enlace Pd−Cl terminal.

El espectro de RMN de ^{1}H presenta una señal singlete a 6,92 ppm que se asigna al protón imínico.

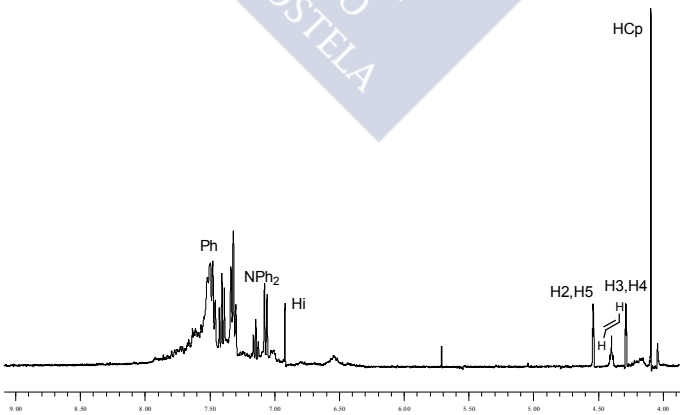


Fig. 4.93 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3o**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,54 y 4,29 ppm. La señal que aparece a campo más bajo se asigna a los protones H2 y H5 como consecuencia del efecto de desapantallamiento anisotrópico del enlace imínico. A campo más bajo se observa una señal singlete asignada a C_5H_5 a 4,09 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ presenta una señal singlete correspondiente a los dos núcleos de fósforo equivalentes de la difosfina a 29,86 ppm.

4.10.1.2. COMPUESTO NO CICLOMETALADO CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (4o)

La reacción del compuesto ciclometalado **2o** con ligando trifenilfosfina en relación molar 1:2 y posterior recristalizado en *n*−hexano/CH_2Cl_2 da lugar a la formación de un compuesto no ciclometalado.

En el espectro IR del compuesto se observa únicamente una banda debida a la vibración νPd−Cl a 331 cm^{-1}, característica de un enlace Pd−Cl terminal.

El espectro de RMN de ^1H presenta una señal singlete a 6,92 ppm que se asigna al protón imínico. Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4, constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,54 y 4,29 ppm, como en el caso anterior. Se observa una señal singlete asignada a los cinco protones C_5H_5 a 4,09 ppm.

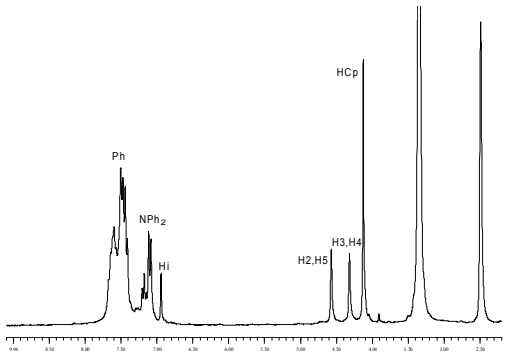


Fig. 4.94 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4o**

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta una señal singlete correspondiente al núcleo de fósforo de la trifenilfosfina a 27,32 ppm.

4.10.1.3. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (5o)

La reacción del compuesto ciclometalado **2o** con ligando trifenilfosfina en relación molar 1:2 da lugar a la formación de un compuesto ciclometalado.

En el espectro IR de estos compuestos se observa únicamente una sola banda debida a la vibración νPd−Cl a 347 cm^{-1}, característica de un enlace Pd−Cl terminal.

El espectro de RMN de ^{1}H presenta una señal singlete a 6,92 ppm que se asigna al protón imínico. Los protones del anillo Cp (H2, H3 y H4) se observan enen intervalo 4,1−4,6 ppm. Se observa una señal singlete asignada a los cinco protones C_5H_5 a 4,42 ppm.

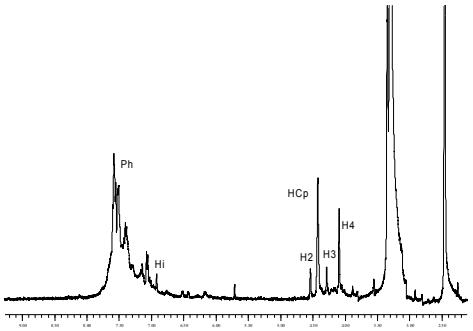


Fig. 4.95 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5o**

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta una señal singlete correspondiente al núcleo de fósforo de la trifenilfosfina a 28,84 ppm.

4.10.1.4 COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO CON DIFOSFINA MONODENTADA (6o,7o)

La reacción del compuesto **2o** con ligandos difosfina en relación molar 1:4 da lugar a la formación de compuestos ciclometalados, donde el ligando difosfina actúa como ligando monodentado.

En el espectro IR de estos compuestos se observa únicamente una banda debida a la vibración νPd−Cl a 347 cm^{-1} (**6o**) y a 335 cm^{-1} (**7o**), característica de un enlace Pd−Cl terminal.

En el espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **6o** aparece una señal ancha *a* 6,96 ppm (**6o**) y 6,96 ppm (**7o**)que se asigna al protón imínico.

Las señales de los protones del anillo Cp se asignan a 4,58 ppm (H2), a 4,33 ppm (H3) y a 4,22 ppm (H4). A campo más alto que la señal de H3 se observa una señal singlete asignada a C_5H_5 a 4,48 ppm para el compuesto **6o**. Para el compuesto **7o,** las señales de los protones del anillo Cp se asignan a 4,58 ppm (H2), a 4,33 ppm (H3) y a 4,18 ppm (H4). A campo más alto que la señal de H3 se observa una señal singlete asignada a C_5H_5 a 4,14 ppm.

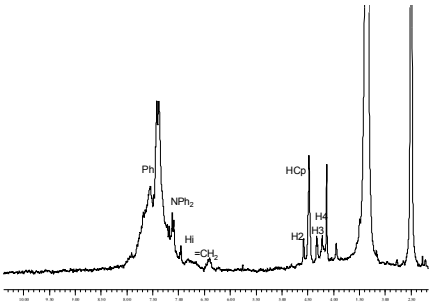


Fig. 4.96 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **6o**

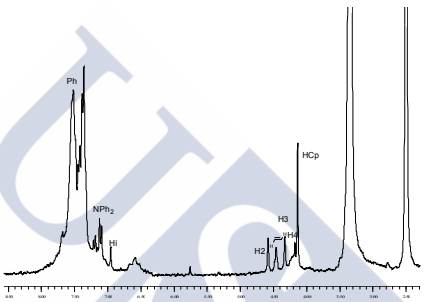


Fig. 4.97 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7o**

. El espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **6o** presenta dos señales doblete, con *J*(PP) = 69,8Hz, a 45,8 ppm y a −14,8 ppm**,** correspondientes a los dos núcleos de fósforo no equivalentes y en el compuesto **7o** presenta dos señales doblete, con *J*(PP) = 73,8Hz, a 25,3 ppm y a −26,2 ppm.

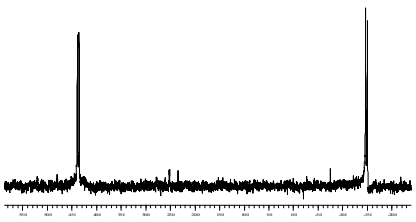
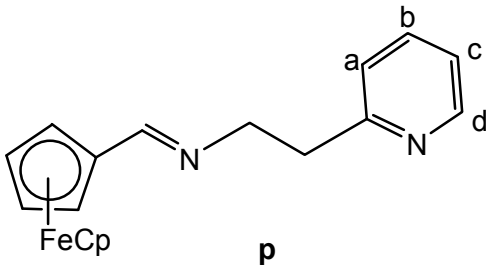


Fig. 4.98 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **6o**

4.11. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO p



p

Fig. 4.99

Los compuestos sintetizados a partir del ligando **i** se muestran en el **Esquema X** (pág. 99).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en la **Tabla RMN16** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y 2−(2−piridil)etilamina se obtiene el ligando **p** (Fig. 4.99). Su espectro IR presenta la banda debida a la vibración de tensión vC=N a 1631 cm^{-1} (**Tabla IR16**) (CD).

En el espectro de RMN de ^{1}H de este ligando aparece a 8,07 ppm una señal singlete que corresponde al protón HC=N. Esta señal está a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

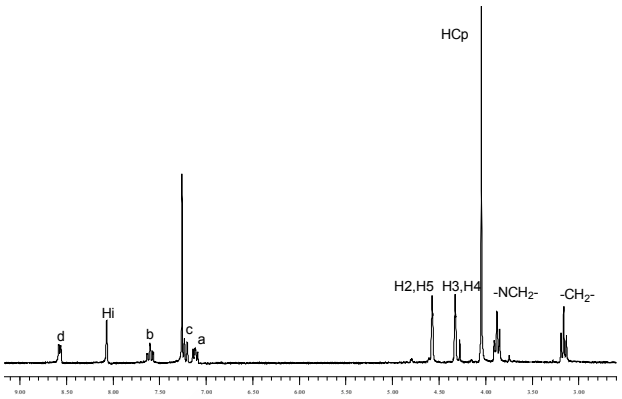


Fig. 4.100Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **p**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,58 y 4,33 ppm.

Un doblete a 8,56 ppm (d) [^{3}J(CH) = 7,6 Hz] , un triplete a 7,60 ppm (b) [^{3}J(CH) = 7,6 y 1,8 Hz], un doblete a 7,20 ppm (c) [^{3}J(CH) = 7,6 Hz] y un multiplete a 7,12 ppm (a) se asignan a las señales de la piridina. Las señales de los protones alifáticos aparecen como tripletes aparentes [^{3}J(CH_2) = 7,1 Hz].a 3,88 ppm y a 3,16 ppm.

4.11.1. Compuestos Ciclometalados de Paladio (1p)

La reacción del ligando **p** con tetracloropaladato de litio de permite obtener el compuesto ciclometalado **1p**, con ligandos cloro puente.

En el espectro IR del compuesto **1p** aparecen dos bandas, a 331 y 293 cm^{-1}, que se asignan a las vibraciones de tensión νPd−Cl: una debida al cloro *trans* al nitrógeno y otra debida al cloro *trans* al carbono metalado, respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1p** se observa la señal correspondiente al protón imínico a 8,14 ppm, ligeramente desplazada a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado. Al producirse la metalación en el átomo de carbono C5, la señal del protón H5 desaparece, y las señales de los protones H2, H3 y H4 se observan a 4,80, 4,61 y 4,45 ppm, respectivamente, como señales anchas debido a la baja solubilidad de este compuesto. A 4,33 ppm aparece una señal singlete asignada a los protones C_5H_5.

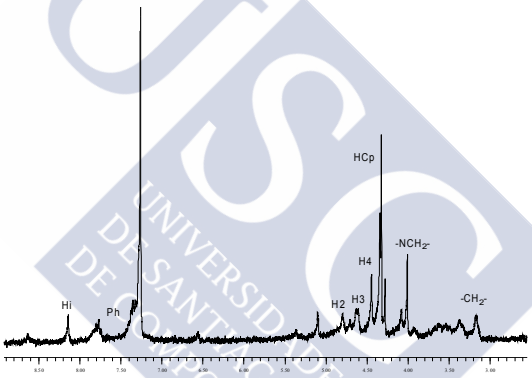


Fig. 4.101 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1p**

La señal de los protones fenilénicos aparecen como multipletes entre 8,64−7,33 ppm que se asignan a las señales de la piridina. Las señales de los protones alifáticos aparecen como multipletes a 4,01 y 3,17 ppm.

4.11.1.1. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (2p)

La reacción del compuesto **1p** con trifenilfosfina en relación molar 1:2, conduce a la formación de un compuesto ciclometalado dinuclear, donde

el paladio está unido a un átomo de cloro. En el espectro IR se observa una banda asignable a νPd−Cl a 326 cm^{-1}.

El espectro de RMN de ^{1}H es similar al descrito para el compuesto anterior. Así, la señal que se se asigna al protón imínico aparece solapada por las señales de los protones fenílicosde la fosfina.

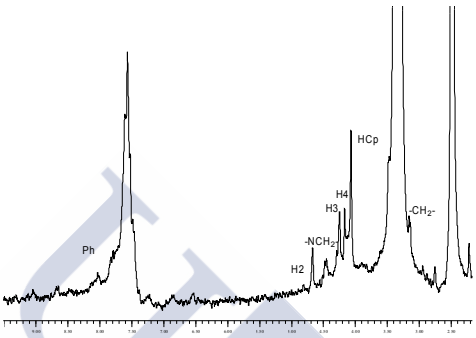
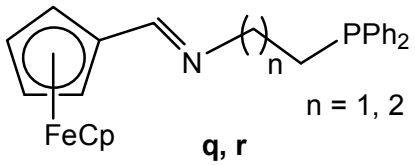


Fig. 4.102 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2p**

A 4,67 ppm se observa una señal ancha que corresponde a H2; a su vez H3 da lugar a otra señal ancha a 4,25 ppm, y H4 da lugar a otra señal ancha a 4,17 ppm. La señal asignable a los protones C_5H_5 aparece a 4,07 ppm como un singlete.

Las señales de los protones fenilénicos se solapan con los protones de la fosfina entre 8,7−7,2 ppm. Las señales de los protones alifáticos aparecen como multipletes a 4,46 ppm y a 3,16 ppm. El espectro de RMN $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta una señal singlete a 31,62 ppm.

4.12. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS q y r



q, r

Fig. 4.103

Los compuestos sintetizados a partir de los ligandos **q** y **r** se muestran en el **Esquema XI** (pág. 98).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en las **Tablas RMN17** y **RMN18** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y 2−(difenilfosfino)etilamina se obtiene el ligando **q** (Fig. 4.103). Su espectro IR presenta la banda debida a la vibración de tensión vC=N a 1600 cm^{-1} (**Tabla IR17** y) (CD).

Por otro lado al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y 3−(difenilfosfino)−1−propilamina se obtiene el ligando **r** (Fig. 4.103). Su espectro IR presenta la banda debida a la vibración de tensión vC=N a 1596 cm^{-1} (**Tabla IR18**) (CD).

En el espectro de RMN de ^{1}H de este ligando aparece a 8,08 ppm una señal singlete que corresponde al protón HC=N. Esta señal está a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

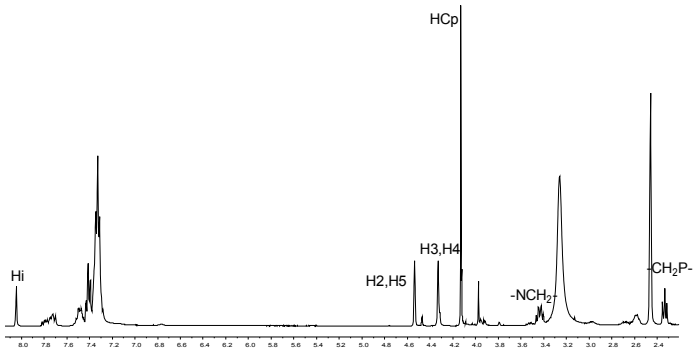


Fig. 4.104 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **q**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,58 y 4,37 ppm. La señal que aparece a campo más bajo se asigna a los protones H2 y H5.

Los señales de los protones de los anillos fenilo se observan en el intervalo 7,86−7,32 ppm y los protones de los metilenos aparecen a 3,49 ppm y 2,37 ppm. El espectro del compuesto **r** es muy similar.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan en todos los casos una señal singlete correspondiente al núcleo de fósforo a *ca.* −17,1 ppm.

4.12.1. Compuestos Ciclometalados de Paladio (1q, 1r)

El compuesto se ha sintetizado por reacción del ligando **q** con tetracloropaladato de litio, obteniéndose una mezcla de compuestos **1q** y **5q**. El compuesto **1q** también se ha sintetizado por reacción del ligando **q** con tetracloropaladato de potasio, obteniéndose en este caso un solo compuesto. Lo mismo sucede en el caso de los compuestos derivados del ligando **r**.

En el espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1q** se observa la señal correspondiente al protón imínico a 8,03 ppm, ligeramente desplazada a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado. Al producirse la metalación en el átomo de carbono C5, la señal del protón H5 desaparece, y las señales de los protones H2, H3 y H4 se observan a 4,49, 4,31 y 3,96 ppm, respectivamente, como señales anchas debido a la baja solubilidad de este compuesto. A 4,11 ppm aparece una señal singlete asignada a los protones del anillo C_5H_5.

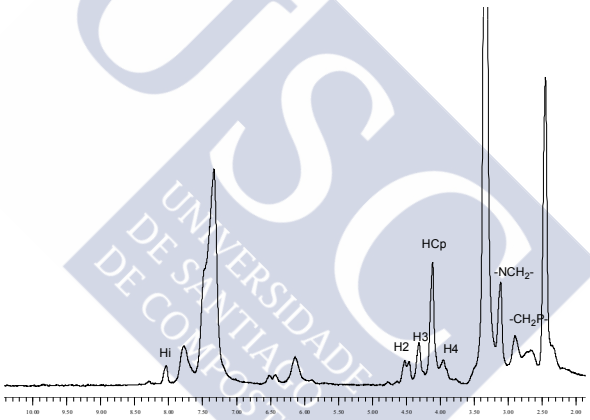


Fig. 4.105 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **1q**

En el espectro IR del compuesto **1q** aparece una banda a 251 cm^{-1}, que se asigna a la vibración de tensión νPd−Cl.

Los protones de los anillos fenilo se observan en el intervalo 7,9−7,3 ppm y los protones de los grupos metileno aparecen a 3,11 ppm y 2,67 ppm. El espectro del compuesto **1r** es similar.

Los espectros de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ presentan en todos los casos una señal singlete correspondiente al núcleo de fósforo a *ca.* 58 ppm, que se desplaza a campo bajo *ca.* 75 ppm debido al aenlace al metal.

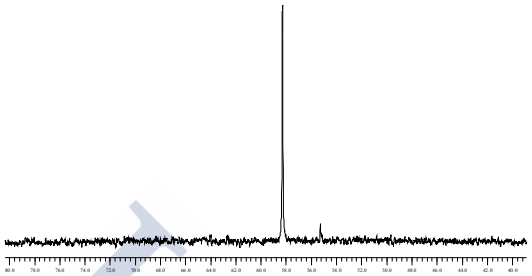


Fig. 4.106 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **1q**

4.12.1.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (2q y 2r)

La reacción del compuesto **1q** o **1r** con trifenilfosfina en relación molar 1:1, conduce a la formación de los compuestos ciclometalado **2q** o **2r** respectivamente, con los dos átomos de fósforo unidos al metal.

En los espectros IR no se observan bandas asignables a νPd−Cl.

El espectro de RMN de ^{1}H es similar a los descritos para los compuestos anteriores. La señal ancha que se encuentra a 8,05 ppm se asigna al protón imínico.

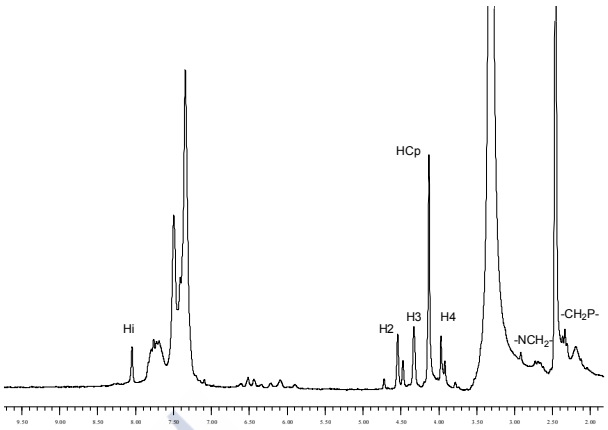


Fig. 4.107 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2q**

A 4,54 ppm se observa una señal ancha que corresponde a H2 por acoplamiento con H3; otra señal ancha para H3 a 4,33 ppm, y H4 a 3,97 ppm. La señal asignable a los protones C_5H_5 aparece a 4,13 ppm como un singlete.

Las señales de los protones CH_2 de los metilenos aparecen a 2,91 ppm y 2,34 ppm. El espectro del compuesto **2r** es similar. El espectro de RMN $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta dos señales singletes a *ca.* 56 ppm y 47 ppm.

4.12.1.3. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (3q,3r)

La reacción del compuesto **2q** o **2r** con ligando difosfina en relación molar 1:1 produce **3q** o **3r** con un ligando difosfina monodentado.

El átomo de paladio está unido al átomo de fósforo de la difosfina, al átomo de fósforo del propio ligando, al átomo de nitrógeno y al átomo de carbono C5. Ha desaparecido el ligando cloro de la esfera de coordinación del paladio tal y como se deduce del espectro de IR donde no se observa la banda νPd−Cl.

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan una señal ancha *ca.* 8 ppm que corresponde al protón imínico.

Las señales de los protones del anillo C_5H_5 no experimentan un cambio sensible en su posición respecto con el compuesto de partida. Se observa una señal ancha *ca.* 4,58 ppm (H2); otra *ca.* 4,37 ppm (H3), y en torno a 4 ppm otra señal ancha (H4).

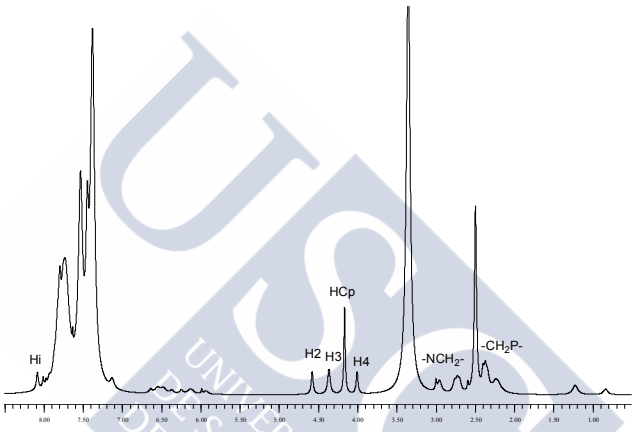


Fig. 4.108 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3q**

La señal asignable a los protones C_5H_5 se observa como un singlete situada entre las señales de los protones H3 y H4 a 4,17 ppm.

las señales de los grupos CH_2 aparecen a 3,00 ppm y 2,38 ppm. El espectro del compuesto **3r** es muy similar; el espectro de RMN $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta tres señales singlete a *ca.* 56 ppm ,47 ppm y −3 ppm.

4.12.1.4. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (4q,4r)

La reacción del compuesto **1q** o **1r** con ligandos difosfina en relación molar 2:1 da lugar a la formación de compuestos ciclometalados **4q** y **4r**, donde el ligando difosfina actúa como ligando puente entre los dos átomos de paladio.

En el espectro IR de estos compuestos no se observa la banda debida a la vibración νPd−Cl.

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan una señal ancha *ca.* 8,1 ppm que se asigna al protón imínico.

Las señales de los protones de los anillos ciclopentadienilo aparecen como tres señales anchas a *ca.* 4,67 ppm (H2), *ca.* 4,47 ppm (H3), y *ca.* 4,26 ppm (H4).

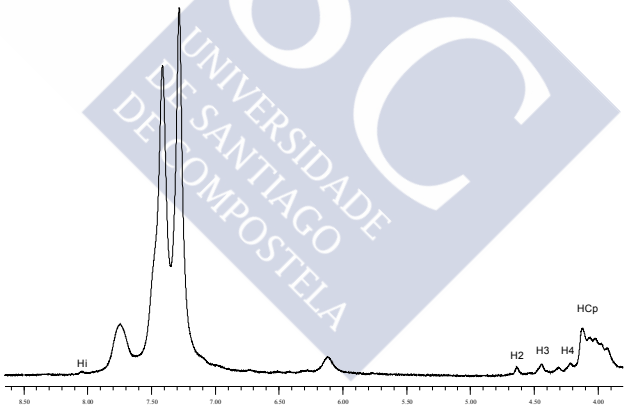
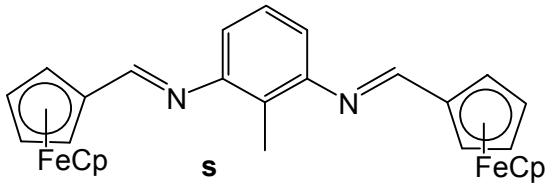


Fig. 4.109 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4q**

Los espectros de RMN de ^{31}P−{^{1}H} presentan en los dos casos dos señales singletes correspondientes a los dos núcleos de fósforo diferentes a *ca.* 59 a ppm y a *ca.* 47 ppm.

4.13. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO s



s

Fig. 4.110

Los compuestos sintetizados a partir del ligando **s** se muestran en el **Esquema XI** (pág. 100).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en la **Tabla RMN19** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y 2−metil−*m*−fenilendiamina se obtiene el ligando **s** (Fig. 4.110). Su espectro IR presenta la banda debida a la vibración de tensión vC=N a 1596 cm^{-1} (**Tabla IR19**) (CD).

En el espectro de RMN de ^{1}H de este ligando aparece a 8,24 ppm una señal singlete que corresponde al protón HC=N. Esta señal está a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

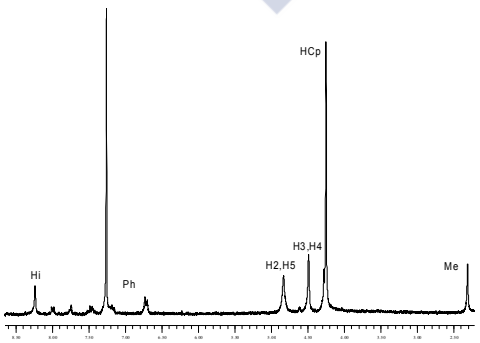


Fig. 4.111 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **s**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,83 y 4,49 ppm. La señal que aparece a campo más bajo se asigna a los protones H2 y H5 como consecuencia del efecto de desapantallamiento anisotrópico del enlace imínico. Para los protones del anillo C_5H_5 se asigna una señal singlete que aparece a 4,25 ppm.

Se observan dobletes a 7,21 ppm y 6,71 ppm [^3J(HH) = 7,5 Hz].correspondientes a los protones fenilénicos. La señal correspondiente a los protones del grupo metilo aparece como un singlete a 2,31 ppm.

4.13.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1s)

La reacción del ligando **s** con tetracloropaladato de litio permite obtener el compuesto ciclometalado **1s**, donde los ligandos cloro actúan como ligandos puente.

El espectro IR presenta la banda νC=N a 1571 cm^{-1} desplazada 25 cm^{-1} con respecto a su posición en el ligando libre, lo cual pone de manifiesto que la unión del paladio al grupo imino se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno. En el espectro IR aparecen dos bandas, a 371 y 295 cm^{-1}, que se asignan a las vibraciones de tensión νPd−Cl: una debida al cloro *trans* al nitrógeno y otra debida al cloro *trans* al carbono metalado, repectivamente.

En el espectro de RMN de ^{1}H se observa la señal correspondiente al protón imínico a 8,26 ppm.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado. Al producirse la metalación en el átomo de

carbono C5, la señal del protón H5 desaparece, y las señales de los protones H2, H3 y H4 se observan a 4,82, 4,53 y 4,44 ppm, respectivamente, como señales anchas debido a la baja solubilidad de este compuesto. A 4,26 ppm aparece una señal singlete asignada a los protones del anillo C_5H_5.

Se observan entre 7,4−6,8 ppm las señales correspondientes a los protones fenilénicos. La señal correspondiente a los protones del grupo metilo aparece como un singlete a 2,76 ppm.

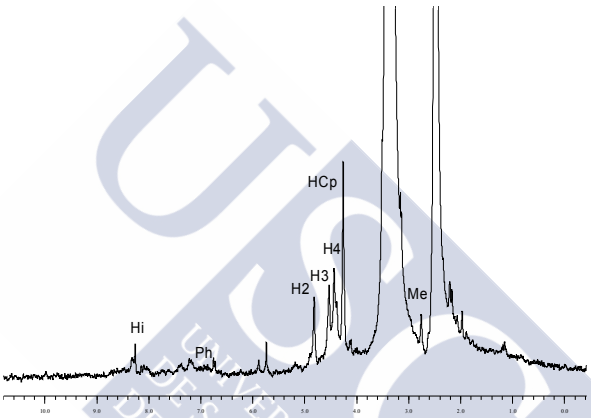


Fig. 4.112 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1s**

4.13.1.3. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (2S)

La reacción del compuesto **1s** con trifenilfosfina en relación molar 1:4, conduce a la formación del compuesto **2s**, donde el paladio está unido al átomo de cloro.

En el espectro IR se observan dos bandas asignables a νPd−Cl.

El espectro de RMN de ^{1}H es similar a los descritos para los compuestos anteriores. Así, la señal doblete que se encuentra a 8,26 ppm se asigna al protón imínico.

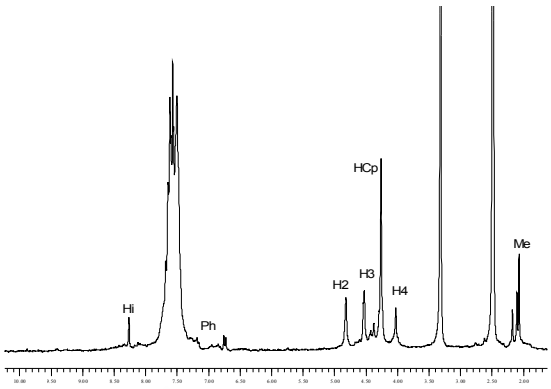


Fig. 4.113 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2s**

A 4,82 ppm se observa una señal ancha (H2); una señal ancha a 4,53 ppm (H3), y otra señal ancha a 4,03 ppm (H4). La señal asignable a los protones C_5H_5 aparece a 4,26 ppm como un singlete.

Una señal doblete a 7,22 ppm y un doblete a 6,74 ppm [^{3}J(HPh) = 7,8 Hz], corresponde a los protones fenilénicos. La señal correspondiente a los protones del grupo metilo aparece como un singlete a 2,07 ppm. El espectro de RMN $^{31}P-\{^{1}H\}$ presenta una señal singlete a 28,68 ppm.

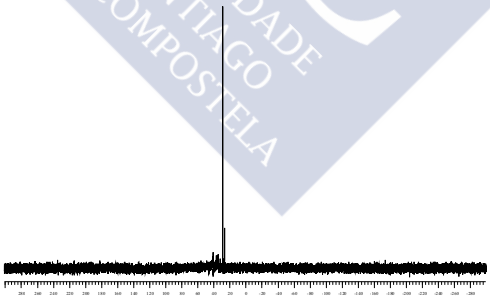


Fig. 4.114 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **2s**

4.13.1.1. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA PUENTE (3S)

La reacción del compuesto **1s** con ligandos difosfina en relación molar 1:1 da lugar a la formación de compuestos donde el ligando difosfina actúa como ligando bidentado puente entre los dos átomos de paladio.

En el espectro IR de estos compuestos se observa únicamente una sola banda debida a la vibración νPd−Cl *ca.*364 cm^{-1}, característica de un enlace Pd−Cl terminal.

Los espectros de RMN de ^{1}H presentan una señal doblete *ca.* 8,27 ppm que se asigna al protón imínico. Existe un factor de apantallamiento que no existía ni en el ligando libre ni en el compuesto con ligandos cloro puente debido a los anillos fenílicos del ligando fosfina. Por ello, las señales de los protones de los anillos ciclopentadienilo pueden aparecer desplazadas a campo alto con respecto al compuesto **1s**, siendo observable dicho apantallamiento solo en el caso del protón H4. De aquí se deduce que el ligando difosfina está necesariamente en posición *trans* al átomo de nitrógeno. Así, se observa *ca.* 4,82 ppm una señal ancha debida a H2, *ca.* 4,53 ppm se observa una señal ancha asignable a H3 y a 4,06 ppm otra señal ancha correspondiente a H4.

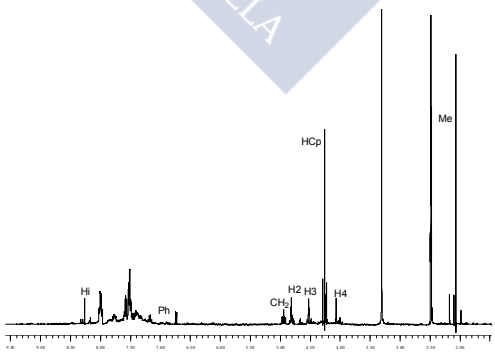


Fig. 4.115 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3s**

A campo más bajo que la señal de H4 se observa una señal singlete asignada a los cinco protones C_5H_5 a 4,26 ppm.

Se observan dos dobletes a 7,13 y 6,76 ppm [^3J(HPh) = 7,8 Hz], correspondientes a los protones fenilénicos. La señal correspondiente a los protones del grupo metilo aparece como un singlete a 2,04 ppm.

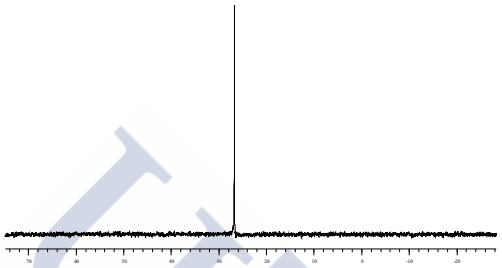


Fig. 4.116 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ del compuesto **3s**

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ presenta una señal singlete correspondiente a los cuatro núcleos de fósforo equivalentes de la difosfina a 26,76 ppm.

4.14. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL LIGANDO t

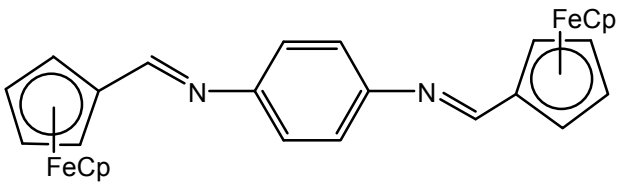


Fig. 4117

Los compuestos sintetizados a partir del ligando **t** se muestran en el **Esquema XII** (pág. 101).

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{1}H y de $^{31}P-\{^{1}H\}$ se recogen en la **Tabla RMN20** (CD).

Al hacer reaccionar las cantidades adecuadas de formilferroceno y *p*−fenilendiamina se obtiene el ligando **t** (Fig. 4.117). Su espectro IR presenta una banda ancha (dos bandas solapadas) debida a las vibraciones de tensión vC=N a 1614 cm^{-1} (**Tabla IR20**) (CD).

En el espectro de RMN de ^{1}H de este ligando aparece a 8,38 ppm una señal singlete que corresponde al protón HC=N. Esta señal está a campo relativamente bajo debido al efecto de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N (*vide supra*).

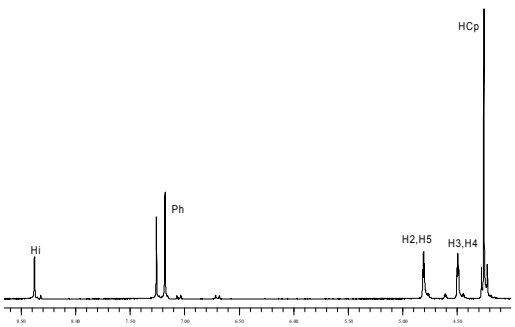


Fig. 4.118 Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **t**

Los protones del anillo aromático sustituido, H2, H5, H3 y H4 constituyen un sistema AA'XX', originando en el espectro dos tripletes aparentes a 4,82 y 4,50 ppm. La señal que aparece a campo más bajo se asigna a los protones H2 y H5 como consecuencia del efecto de desapantallamiento anisotrópico del enlace imínico. Para los cinco protones del anillo C_5H_5 se asigna una señal singlete que aparece a 4,26 ppm.

A 7,18 aparece otro singlete correspondiente a los 4 protones equivalentes del anillo fenílénico.

4.14.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (1t, 2t)

La reacción del ligando **t** con tetracloropaladato de litio en relación molar 1:1 permite obtener el compuesto ciclometalado **1t**, donde los ligandos cloro actúan como ligandos puente. Si la relación molar es 1:2, se obtiene el compuesto **2t**

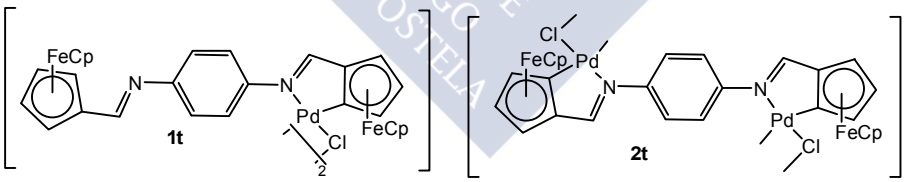


Fig. 4.119

El espectro IR presenta la banda νC=N a 1605 cm^{-1} desplazada 9 cm^{-1} (**1t**) y 13 cm^{-1}(**2t**), respectivamente con respecto a su posición en el ligando libre, lo cual pone de manifiesto que la unión del paladio al grupo imino se realiza a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno.

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1t** es muy similar al del compuesto **2t**, pero todas las señales tienden a aparecer desdobladas, esto se debe a que la molécula no es simétrica y los protones de los mismos grupos funcionales tienen desplazamientos químicos ligeramente distintos, se observa la señal correspondiente al protón imínico del compuesto **2t** a 8,45 ppm, ligeramente desplazada a campo algo más bajo con respecto a su posición en el ligando libre.

Se observan variaciones en las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo metalado. Al producirse la metalación en el átomo de carbono C5, la señal del protón H5 desaparece, y las señales de los protones H2, H3 y H4 se observan en el intervalo 4,9−4,4 ppm, respectivamente, como señales anchas debido a la baja solubilidad de este compuesto. A 4,27 ppm aparece una señal singlete asignada a los cinco protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido.

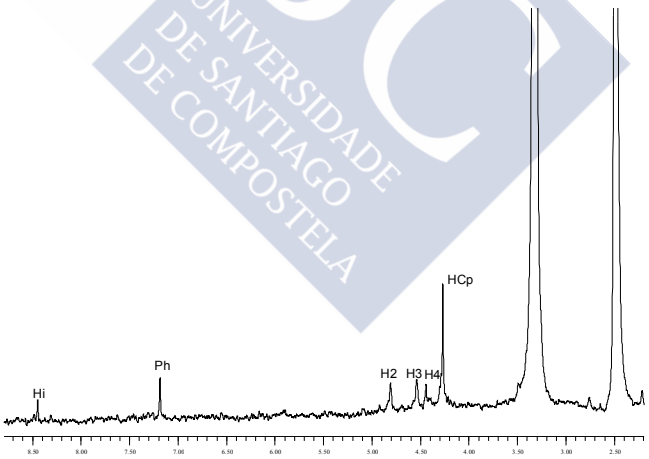


Fig. 4.120 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2t**

En el espectro IR del compuesto **1t** aparecen dos bandas que se asignan a las vibraciones de tensión νPd−Cl: una debida al cloro *trans* al

nitrógeno (327 cm^{-1}). y otra debida al cloro *trans* al carbono metalado (289cm^{-1}).

En el espectro IR del compuesto **2t** aparecen dos bandas, más anchas que en el compuesto anterior, que se asignan a las vibraciones de tensión νPd−Cl: una debida a los cloros *trans* al nitrógeno (325 cm^{-1}). y otra debida a los cloros *trans* al carbono metalado (286 cm^{-1}).

4.14.1.1. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA MONODENTADA (3t)

La reacción del compuesto ciclometalado **2t** con ligando difosfina en relación molar 1:4 da lugar a la formación de un compuesto donde el ligando difosfina actúa como ligando monodentado.

En el espectro IR de este compuesto se observa únicamente una banda debida a la vibración νPd−Cl *ca.* 331 cm^{-1}, característica del enlace Pd−Cl terminal.

El espectro de RMN de ^{1}H presenta una señal ancha *a* 8,44 ppm que se asigna al protón imínico. Además, se observan señales anchas a 4,80 ppm (H2), 4,59 ppm (H3) y 4,53 ppm (H4).

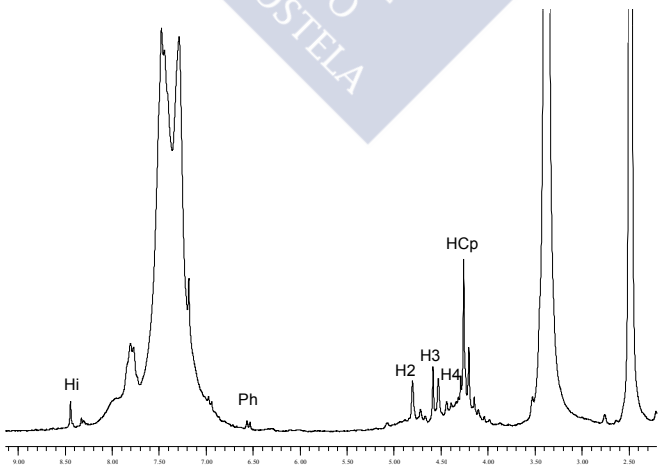


Fig. 4.121 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3t**

A campo más alto que la señal de H4 se observa una señal singlete asignada a los cinco protones C_5H_5 a 4,26 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^1H\}$ presenta dos señales doblete, con *J*(PP) = 50,1Hz, a 30,8 ppm y a −24,9 ppm**,** correspondientes a los núcleos de fósforo no equivalentes dos a dos.

4.14.1.2. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO DIFOSFINA QUELATO (4t)

Por reacción del compuesto **2t** con ligando difosfina en relación molar 1:2 se sintetiza el correspondiente compuesto **4t**, donde el ligando difosfina actúa como bidentado quelato.

El átomo de paladio está unido a los átomos de fósforo de la difosfina, al átomo de nitrógeno y al átomo de carbono C5. En el espectro de IR no se observan las bandas νPd−Cl se deduce que a desaparecido el ligando cloro de la esfera de coordinación del metal.

El espectro de RMN de ^1H presenta una señal singlete a 8,44 ppm que corresponde al protón imínico.

A campo más alto se observan dos señales doblete de los protones fenilénicos a 6,99 ppm y 6,54 ppm [^3J(HPh) = 8,3 y 8,4 Hz].

Las señales de los protones del anillo Cp no experimentan un cambio sensible en su posición con respecto al compuesto **2t**: se observan señales anchas a 4,80 ppm (H2), 4,59 ppm (H3) y 4,53 ppm (H4). La señal asignable a los protones C_5H_5 se observa como un singlete, situada a 4,26 ppm.

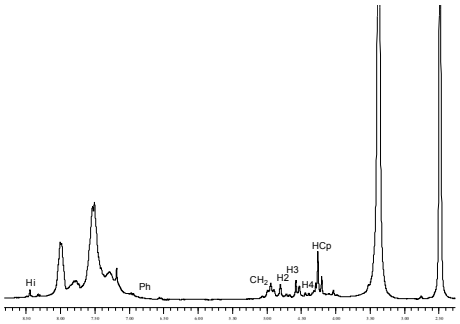


Fig. 4.122 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4t**

El espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ muestra la existencia de dos singletes a 76,71 ppm y 68,52 ppm, de lo que se deduce que los dos átomos de fósforo no son equivalentes. También se observa en estos espectros un heptuplete que corresponde al contraión PF_6 a −141ppm.

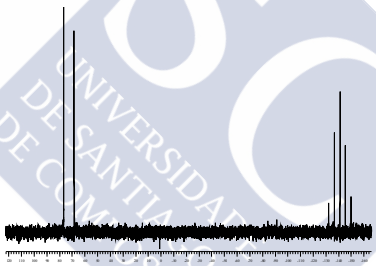


Fig. 4.124 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **4t**

Debido a que un ligando con mayor influencia *trans* desplaza la resonancia de un átomo de fósforo a campo más alto, la señal singlete a campo más alto corresponde al átomo de fósforo en *trans* al carbono C5 del anillo ciclopentadienilo, mientras que la señal singlete a campo más bajo corresponde al átomo de fósforo *trans* al nitrógeno imínico.

4.14.1.3. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDO TRIFENILFOSFINA (5t−7t)

La reacción de los compuestos **1t** y **2t** con trifenilfosfina en relación molar 1:1 y 1:2, conduce a la formación de los compuestos **5t**, **6t** y **7t** respectivamente.

En el espectro IR se observan bandas asignables a νPd−Cl.

Los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos **5t**, **6t** y **7t**. son similares. Así, la señal singlete que se encuentra a 8,45 ppm se asigna al protón imínico (**5t**) , en el compuesto **7t** el protón imínico se encuentra solapado con las señales de los protones de la fosfina.

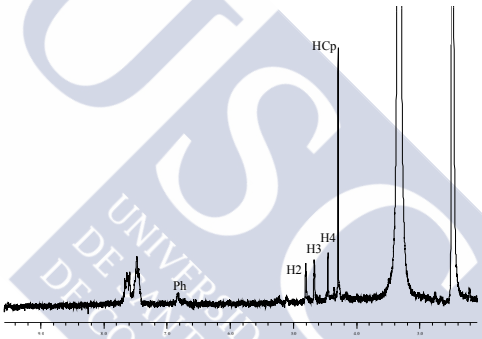


Fig. 4.125 Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7t**

En los tres espectros se observan las señales de los seis protones de los anillos Cp como señales anchas en el intervalo 4,81−4,46 para el compuesto **6t** y **7t** (las señales son menos anchas en el caso de la trifenifosfina deuterada) en el intervalo 4,85−4,35 para el compuesto **5t**. Se observa una señal a *ca* .4,3 ppm que se asigna a los anillos no sustituidos.

La señal de los protones fenilénicos se puede observar a 7,2 ppm para el compuesto **5t** y *ca.* 6,8 ppm en los otros dos casos; los espectros de RMN ^{31}P−{^{1}H} presentan señales singlete a 27,4 ppm, 28,6 ppm y 29,2 ppm respectivamente.

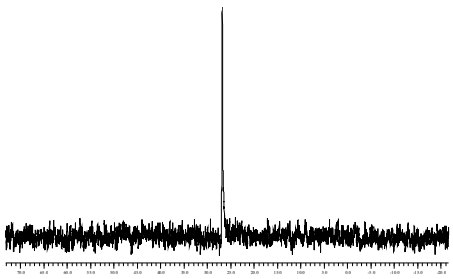


Fig. 4.126 Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **5t**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

5 CONCLUSIONES

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

5.1. CONCLUSIONES

1.- Se han preparado compuestos ciclometalados y no ciclometalados de Pd(II), con ligandos tiosemicarbazona y bases de Schiff, derivados de ferroceno.

2.- Los compuestos han sido caracterizados analíticamente mediante la determinación de su contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre; los análisis confirman las formulaciones propuestas para todos los compuestos.

3.- El estudio de los espectros IR permite la asignación coherente de las bandas de vibración más significativas: νC=N, νN-H, νC=S, νCOO y νPd-Cl.

4.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos **a**, **b**, **n**, **k** y **l**, la magnitud y el sentido del desplazamiento de la señal del protón HC=N respecto a su posición en el espectro del ligando libre confirma que la unión del grupo imino al átomo de paladio se produce a través del par de electrones libre del átomo de nitrógeno.

5.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos ciclometalados derivados de los ligandos **a**, **b, e-g** y **i-t**, las modificaciones que se producen en la zona aromática permiten confirmar la formación del enlace σPd-C.

6.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos derivados de los ligandos **c**, **d** y **h**, el número de señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido es el mismo que el de los ligandos precursores, lo que indica que dichos compuestos son no ciclometalados; el centro metálico se halla unido a los átomos de nitrógeno imínico y de azufre de dos ligandos tiosemicarbazona.

7.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos derivados de los ligandos **a**-**u**, con ligandos mono o difosfina, los acoplamientos del protón en posición *orto* al átomo metálico y del protón HC=N, así como el desplazamiento de las señales respecto a su posición en el ligando libre, confirman las estructuras propuestas.

8.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos derivados de los ligandos **a**-**b**, con ligandos mono o difosfina, se observa que si hay presencia de trazas de ácido en los disolventes se porduce la ruptura de enlace σPd-C; se observa muy claramente en los compuestos **12a**, **12b** en comparación con los compuestos **7a**, **9b**. Esta posibilidad también en el caso de los compuestos derivados de la base de Schiff **o**.

9.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos derivados de los ligandos **c, d, h**, se observa que un grupo voluminoso en NHR^2 desfavorece la formación de compuesto ciclometalado, favoreciendo a su vez la formación del compuesto coordinado. Este efecto es mayor para las tiosemicarbazonas con un R^1 = H; no se observa en las tiosemicarbazonas derivadas de anillos fenílicos, sino cuando el anillo fenílico presenta un grupo voluminoso como el Br. Por lo tanto, posiblemente se debe al impedimento estérico de los compuestos ciclometalados.

10.- En los espectros de RMN de ^{1}H de los compuestos derivados de los ligandos **q** y **r**, a la hora de obtener el ciclometalado, se comportan de una forma similar a las tiosemicarbazonas debido al átomo de fósforo presente en el ligando que le da la posibilidad de ser un ligando tridentado. Del mismo modo que el mejor agente metalante es el $K_2[PdCl_4]$ cuando se trata de ligandos tiosemicarbazonas, en el caso de las bases de schiff que es el $Li_2[PdCl_4]$.

11.- Los espectros de RMN de ^{1}H del compuesto **23l** confirman la obtención, por primera vez, de una doble metalación de un anillo Cp.

12.- Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{31}P-{^{1}H} de los compuestos **9f-12f** confirman la obtención de compuestos trimetálicos, donde un átomo de Pd(II) presenta un enlace σM−C y otro Pd(II) o Pt(II) sólo presenta enlaces covalentes.

13.- Los espectros de RMN de ^{31}P-{^{1}H} de los compuestos con ligando monofosfina muestran una señal singlete, al igual que los de los compuestos con ligando difosfina actuando como bidentado puente entre los dos átomos de paladio; en el segundo caso, esto es indicativo de la equivalencia existente entre los dos núcleos de fósforo.

14.- Los espectros de RMN de ^{31}P-{^{1}H} de los compuestos con ligando difosfina actuando como bidentado quelato presentan dos señales doblete, de acuerdo con la no equivalencia de los dos núcleos de fósforo.

15.- Los espectros de RMN de ^{31}P-{^{1}H} de los compuestos con ligando difosfina terminal muestran dos señales doblete, una a campo bajo para el átomo de fósforo coordinado al centro metálico, y otra a campo más alto, a valores de δ próximos a la señal del ligando difosfina libre debido al ^{31}P sin coordinar, lo que está de acuerdo con la actuación de dicho ligando como monodentado.

16.- Se han resuelto las estructuras cristalinas de los ligandos **a** y **m**, y de los compuestos **6a**, **7a**, **1c**, **5f**, **11m**, **9n**, **10n**, **11n**, **14n** y **12k'**. Se trata de compuestos con el Pd^{2+} en un entorno plano cuadrado ligeramente distorsionado.

17.- La estructura del ligando **a** muestra que la cadena –C(H)=NN(H)C(=S)NH_2 es plana.

18.- Las estructuras de los compuestos **6a** y **7a** muestran, en ambos casos, que se trata de compuestos no ciclometalados en los que el

átomo de paladio se enlaza a cuatro átomos diferentes, dos pertenecientes al ligando tiosemicarbazona: nitrógeno imínico y azufre tioamídico; un tercer átomo corresponde al fósforo del ligando difosfina, y un cuarto átomo que corresponde a un cloro en *trans* al azufre.

19.- La estructura del compuesto **1c** muestra un compuesto no ciclometalado en el que la esfera de coordinación del átomo de paladio la constituyen dos átomos de nitrógeno y dos átomos de azufre de cada uno de los dos ligandos tiosemicarbazona, situándose en posición *trans* los átomos de nitrógeno y de azufre.

20.- La estructura del compuesto ciclometalado **5f** muestra que el átomo de paladio forma parte de dos anillos fusionados de cinco miembros: uno, el metalociclo con el metal unido al ligando tiosemicarbazona a través del átomo de nitrógeno imínico y del carbono del anillo ciclopentadienilo en posición *orto* al grupo C=N; y otro, donde el metal se une a los átomos de azufre y de nitrógeno del ligando tiosemicarbazona. El ligando trifenilfosfina se sitúa en posición *trans* al átomo de nitrógeno imínico.

21.- La estructura del compuesto **11m** muestra un compuesto ciclometalado con cuatro anillos fusionados: dos anillos aromáticos de cinco y seis miembros, el metalociclo y el anillo de coordinación; estos dos últimos comparten el átomo metálico. El ligando trifenilfosfina se sitúa en posición *trans* al átomo de nitrógeno imínico.

22.- Las estructuras de los compuestos **9n**, **10n**, **11n** y **14n** suponen las primeras estructuras descritas de ciclopaladados de ferroceniliminas con ligandos difosfina actuando como ligandos bidentado quelato.

23.- La estructura del compuesto **12k'** muestra que en el proceso de recristalización del compuesto **12k** se ha producido la apertura del anillo dioxanilo, dando lugar a un grupo $CH(OMe)_2$ sobre el anillo ciclopentadienilo metalado.

TABLA R1.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **a**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
a	naranja	91,42	287,16	$C_{12}H_{13}N_3FeS$
1a	granate	23,32	1566,27	$C_{48}H_{44}N_{12}Fe_4Pd_4S_4$
2a	rojo	23,80	1167,52	$C_{49}H_{44}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
3a	rojo	49,02	1181,55	$C_{50}H46N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
4a	rojo	62,79	1195,58	$C_{51}H_{48}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
5a	rojo	57,23	1179,53	$C_{50}H_{44}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
6a	rojo	36,97	1282,52	$C_{52}H_{52}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
7a	naranja	52,08	690,31	$C_{30}H_{27}N_3ClFePPdS$
8a	rojo	46,94	642,27	$C_{26}H_{27}N_3ClFePPdS$
9a	rojo	28,09	705,40	$C_{30}H_{12}D_{15}N_3ClFePPdS$
10a	rojo	61,48	775,96	$C_{37}H_{33}N_3FeP_2PdS$
11a	rojo	63,37	787,97	$C_{38}H_{33}N_3FeP_2PdS$
12a	rojo	73,10	653,85	$C_{30}H_{26}N_3FePPdS$

TABLA R2.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **b**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
b	naranja	93,54	301,89	$C_{13}H_{15}N_3FeS$
1b	granate	26,58	1622,37	$C_{52}H_{52}N_{12}Fe_4Pd_4S_4$
2b	rojo	28,43	1195,58	$C_{51}H_{48}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
3b	rojo	78,57	1209,6	$C_{52}H_{50}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
4b	rojo	64,28	1223,63	$C_{53}H_{52}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
5b	naranja	43,27	1237,66	$C_{54}H_{54}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
6b	rojo	46,28	1207,59	$C_{52}H_{48}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
7b	rojo	31,70	1268,25	$C_{51}H_{50}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
8b	naranja	36,49	1310,58	$C_{54}H_{56}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
9b	naranja	53,47	704,34	$C_{31}H_{29}N_3ClFePPdS$
10b	rojo	43,75	656,30	$C_{27}H_{29}N_3ClFePPdS$
11b	rojo	44,41	719,43	$C_{31}H_{14}D_{15}N_3ClFePPdS$
12b	rojo	56,89	667,88	$C_{31}H_{28}N_3FePPdS$
13b	naranja	48,27	789,88	$C_{38}H_{35}N_3FeP_2PdS$
14b	naranja	53,75	801,99	$C_{39}H_{35}N_3FeP_2PdS$
15b	rojo	42,43	749,34	$C_{38}H_{36}N_3ClFeP_2PdS$

TABLA R3.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **c**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
c	naranja	90,90	315,21	$C_{14}H_{17}N_3FeS$
1c	marrón osc.	26,96	734,84	$C_{28}H_{32}N_6Fe_2PdS_2$
2c	naranja cla.	69,09	1296,55	$C_{53}H_{54}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
3c	rojo	50,17	1310,58	$C_{54}H_{56}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
4c	rojo	52,38	1324,60	$C_{55}H_{58}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
5c	naranja	53,14	1338,63	$C_{56}H_{60}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
6c	rojo	45,48	718,37	$C_{32}H_{31}N_3ClFePPdS$
7c	rojo	11,37	681,90	$C_{32}H_{30}N_3FePPdS$

TABLA R4.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **d**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
d	naranja	87,90	363,26	$C_{18}H_{17}N_3FeS$
1d	marrón	55,65	830,92	$C_{36}H_{32}N_6Fe_2PdS_2$
2d	rojo	60,45	1392,64	$C_{61}H_{54}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
3d	rojo	67,41	1406,66	$C_{62}H_{56}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
4d	rojo	55,88	1420,69	$C_{63}H_{58}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
5d	rojo	72,21	1434,72	$C_{64}H_{60}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$

TABLA R5.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **e**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
e	naranja	88,33	301,89	$C_{13}H_{15}N_3FeS$
1e	marrón osc.	58,74	1622,37	$C_{52}H_{52}N_{12}Fe_4Pd_4S_4$
2e	naranja	64,20	1209,60	$C_{52}H_{50}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
3e	naranaja	68,00	1223,63	$C_{53}H_{52}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
4e	naranja	78,94	1237,65	$C_{54}H_{54}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
5e	naranja oscuro	72,27	667,88	$C_{31}H_{28}N_3FePPdS$
6e	naranja	68,72	605,81	$C_{26}H_{26}N_3FePPdS$
7e	naranja	64,33	619,84	$C_{27}H_{28}N_3FePPdS$

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

TABLA R6.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **f**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
f	naranja	97,39	315,22	$C_{14}H_{17}N_3FeS$
1f	marrón	66,24	1678,48	$C_{56}H_{60}N_{12}Fe_4Pd_4S_4$
2f	naranja	93,19	1237,65	$C_{54}H_{54}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
3f	naranja	72,20	1251,68	$C_{55}H_{56}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
4f	naranja	81,28	1265,71	$C_{56}H_{58}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
5f	naranja	73,27	681,91	$C_{32}H_{30}N_3FePPdS$
6f	naranja	66,23	633,86	$C_{28}H_{30}N_3FePPdS$
7f	naranja	68,27	804,01	$C_{39}H_{37}N_3FeP_2PdS$
8f	naranja	73,55	816,02	$C_{40}H_{37}N_3FeP_2PdS$
9f	naranja	74,25	981,33	$C_{39}H_{37}N_3Cl_2FeP_2Pd_2S$
10f	naranja	62,37	993,35	$C_{40}H_{37}N_3Cl_2FeP_2Pd_2S$
11f	naranja	63,53	1069,99	$C_{39}H_{37}N_3Cl_2FeP_2PdPtS$
12f	naranja	66,83	1082,00	$C_{40}H_{37}N_3Cl_2FeP_2PdPtS$

TABLA R7.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **g**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
g	naranja	93,44	329,34	$C_{15}H_{19}N_3FeS$
1g	marrón	52,66	1734,59	$C_{60}H_{68}N_{12}Fe_4Pd_4S_4$
2g	rojo	60,24	1251,68	$C_{55}H_{56}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
3g	rojo	65,41	1265,71	$C_{56}H_{58}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
4g	rojo	48,58	1279,74	$C_{57}H_{60}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
5g	rojo	36,44	1293,76	$C_{58}H_{62}N_6Fe_2P_2Pd_2S_2$
6g	rojo	68,88	695,93	$C_{33}H_{32}N_3FePPdS$
7g	rojo	66,34	818,04	$C_{40}H_{39}N_3FeP_2PdS$
8g	rojo	63,53	830,05	$C_{41}H_{39}N_3FeP_2PdS$

TABLA R8.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **h**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
h	naranja	97,05	377,28	$C_{19}H_{19}N_3FeS$
1h	marrón osc.	40,35	858,97	$C_{38}H_{36}N_6Fe_2PdS_2$
2h	rojo	42,35	1420,69	$C_{63}H_{58}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
3h	rojo	55,87	1434,72	$C_{64}H_{60}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
4h	rojo	62,23	1448,74	$C_{65}H_{62}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
5h	rojo	58,45	1462,77	$C_{66}H_{64}N_6Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$

TABLA R9.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **i**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
i	salmón	90,93	357,25	$C_{16}H_{19}N_3FeOS$
1i	marrón	65,69	1846,62	$C_{64}H_6N_{12}Fe_4O_4Pd_4S_4$
2i	castaño	73,45	846,05	$C_{41}H_{39}N_3FeOP_2PdS$
3i	castaño	65,38	858,06	$C_{42}H_{39}N_3FeOP_2PdS$
4i	rojo	71,27	723,94	$C_{34}H_{32}N_3FeOPPdS$
5i	rojo	61,94	739,03	$C_{34}H_{17}D_{15}N_3FeOPPdS$

TABLA R10.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **j**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
j	castaño cla.	87,32	444,40	$C_{18}H_{24}FeN_6S_2$
1j	marrón	55,76	2612,83	$C_{72}H_{80}N_{24}Fe_4Pd_8S_8$
2j	castaño	71,43	1421,99	$C_{68}H_{64}N_6FeP_4Pd_2S_2$
3j	castaño	64,25	1446,01	$C_{70}H_{64}N_6FeP_4Pd_2S_2$
4j	castaño	67,11	1177,78	$C_{54}H_{50}N_6FeP_2Pd_2S_2$
5j	castaño	73,28	1207,96	$C_{54}H_{20}D_{30}N_6FeP_2Pd_2S_2$

TABLA R11.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **k**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
k	rojo	82,01	417,32	$C_{24}H_{27}FeNO_2$
1k	marrón	72,25	1116,37	$C_{48}H_{52}N_2Cl_2Fe_2O_4Pd_2$
2k	naranja	65,23	1500,76	$C_{73}H_{74}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
3k	rojo	48,21	1514,79	$C_{74}H_{76}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
4k	rojo	52,97	1528,82	$C_{75}H_{78}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
5k	rojo	47,25	1542,84	$C_{76}H_{80}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
6k	rojo	44,28	1052,09	$C_{49}H_{48}NF_6FeO_2P_3Pd$
7k	marrón cla.	39,45	1066,11	$C_{50}H_{50}NF_6FeO_2P_3Pd$
8k	rojo	54,67	1080,14	$C_{51}H_{52}NF_6FeO_2P_3Pd$
9k	naranja	60,21	1094,17	$C_{52}H_{54}NF_6FeO_2P_3Pd$
10k	rojo	54,35	820,47	$C_{42}H_{41}NClFeO_2PPd$
11k	rojo	42,78	758,40	$C_{37}H_{39}NClFeO_2PPd$
12k	rojo	47,58	772,43	$C_{38}H_{41}NClFeO_2PPd$
13k	amarillo	87,76	1384,60	$C_{67}H_{62}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
14k	amarillo	85,68	1398,63	$C_{68}H_{64}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
15k	amarillo	88,69	1412,66	$C_{69}H_{66}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
16k	amarillo	80,72	1426,68	$C_{70}H_{68}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
17k	amarillo	87,61	994,01	$C_{46}H_{42}NF_6FeOP_3Pd$
18k	naranja	85,93	1008,04	$C_{47}H_{44}NF_6FeOP_3Pd$
19k	naranja cla.	76,83	1022,06	$C_{48}H_{46}NF_6FeOP_3Pd$
20k	naranja cla.	75,25	1036,09	$C_{49}H_{48}NF_6FeOP_3Pd$

TABLA R11.- Continuación.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
21k	amarillo	75,61	762,39	$C_{39}H_{35}NClFeOPPd$
22k	amarillo	80,43	700,32	$C_{34}H_{33}NClFeOPPd$
23k	naranja cla.	81,18	714,35	$C_{35}H_{35}NClFeOPPd$

TABLA R12.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **l**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
l	rojo	94,63	381,29	$C_{21}H_{27}FeNO_2$
1l	marrón	62,25	1044,31	$C_{42}H_{52}N_2Cl_2Fe_2O_4Pd_2$
2l	naranja	47,25	1428,70	$C_{67}H_{74}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
3l	rojo	58,41	1442,73	$C_{68}H_{76}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
4l	rojo	44,56	1456,75	$C_{69}H_{78}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
5l	naranja	55,49	1470,78	$C_{70}H_{80}N_2Cl_2Fe_2O_4P_2Pd_2$
6l	rojo	49,99	1016,06	$C_{46}H_{48}NF_6FeO_2P_3Pd$
7l	naranja	60,01	1030,08	$C_{47}H_{50}NF_6FeO_2P_3Pd$
8l	naranja	52,63	1044,11	$C_{48}H_{52}NF_6FeO_2P_3Pd$
9l	rojo	37,25	1058,14	$C_{49}H_{54}NF_6FeO_2P_3Pd$
10l	rojo	58,24	784,44	$C_{39}H_{41}NClFeO_2PPd$
11l	rojo	32,82	736,40	$C_{35}H_{41}NClFeO_2PPd$

TABLA R12.- Continuación.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
12l	amarillo	89,07	1312,54	$C_{61}H_{62}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
13l	amarillo	91,09	1326,57	$C_{62}H_{64}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
14l	naranja cla.	83,47	1340,59	$C_{63}H_{66}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
15l	amarillo	84,19	1354,62	$C_{64}H_{68}N_2Cl_2Fe_2O_2P_2Pd_2$
16l	amarillo	77,92	957,98	$C_{43}H_{42}NF_6FeOP_3Pd$
17l	naranja	78,76	972,00	$C_{44}H_{44}NF_6FeOP_3Pd$
18l	amarillo	73,42	986,03	$C_{45}H_{46}NF_6FeOP_3Pd$
19l	naranja cla.	70,45	1000,06	$C_{46}H_{48}NF_6FeOP_3Pd$
20l	amarillo	85,13	726,36	$C_{36}H_{35}NClFeOPPd$
21l	amarillo osc.	78,48	678,32	$C_{32}H_{35}NClFeOPPd$
22l	rojo	80,92	1093,19	$C_{51}H_{51}N_2F_6FeP_3PdS$
23l	rojo	52,23	1234,03	$C_{51}H_{50}N_2ClF_6FeP_3PdS$

SIDADE ANTIAGO COMPOSTELA

TABLA R13.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **m**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
m	rojo	96,40	335,25	$C_{18}H_{17}NFeS$
1m	azul	63,29	999,4	$C_{40}H_{38}N_2Fe_2O_4Pd_2S_2$
2m	azul	86,65	952,22	$C_{36}H_{32}N_2Cl_2Fe_2Pd_2S_2$
3m	violeta	65,88	1350,64	$C_{62}H_{56}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
4m	violeta	72,22	1364,66	$C_{63}H_{58}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
5m	rojo	55,34	1378,69	$C_{64}H_{60}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
6m	rojo	50,23	1348,62	$C_{62}H_{54}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2S_2$
7m	violeta	44,36	970,01	$C_{43}H_{38}NF_6FeP_3PdS$
8m	rojo	58,50	984,04	$C_{44}H_{40}NF_6FeP_3PdS$
9m	rojo	65,77	998,06	$C_{45}H_{42}NF_6FeP_3PdS$
10m	violeta	62,23	1012,09	$C_{46}H_{44}NF_6FeP_3PdS$
11m	violeta	65,47	738,40	$C_{36}H_{31}NClFePPdS$
12m	violeta	82,58	741,80	$C_{28}H_{24}N_3F_6FePPdS$
13m	violeta	76,42	765,42	$C_{30}H_{24}N_3F_6FePPdS$

TABLA R14.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **n**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
n	rojo	99,62	331,23	$C_{20}H_{21}NFe$
1n	naranja	45,85	991,38	$C_{44}H_{46}N_2Fe_2O_4Pd_2$
2n	granate	41,60	944,19	$C_{40}H_{40}N_2Cl_2Fe_2Pd_2$
3n	naranja	55,20	1328,58	$C_{65}H_{62}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$
4n	naranja	45,11	1342,61	$C_{66}H_{64}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$
5n	naranja	56,86	1356,64	$C_{67}H_{66}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$
6n	naranja	40,27	1370,66	$C_{68}H_{68}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$
7n	naranja	40,27	1498,57	$C_{74}H_{68}N_2Cl_2Fe_3P_2Pd_2$
8n	naranja	678,32	1340,59	$C_{66}H_{62}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$
9n	naranja	69,72	966,00	$C_{45}H_{42}NF_6FeP_3Pd$
10n	naranja	73,22	980,03	$C_{46}H_{44}NF_6FeP_3Pd$
11n	naranja	88,49	994,05	$C_{47}H_{46}NF_6FeP_3Pd$
12n	naranja	51,87	1008,08	$C_{48}H_{48}NF_6FeP_3Pd$
13n	naranja	89,43	1135,99	$C_{54}H_{48}NF_6Fe_2P_3Pd$
14n	naranja	95,16	978,01	$C_{46}H_{42}NF_6FeP_3Pd$
15n	naranja	78,33	737,79	$C_{30}H_{28}N_3F_6FePPd$
16n	naranja	71,85	761,81	$C_{32}H_{28}N_3F_6FePPd$

TABLA R15.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **o**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
o	marrón	91,33	380,20	$C_{23}H_{20}N_2Fe$
1o	marrón	60,13	1089,44	$C_{50}H_{44}N_4Fe_2O_4Pd_2$
2o	violeta	79,80	1042,26	$C_{46}H_{38}N_4Cl_2Fe_2Pd_2$
3o	violeta	63,21	1526,61	$C_{73}H_{65}N_4Cl_4Fe_2P_2Pd_2$
4o	violeta	72,62	819,87	$C_{41}H_{35}N_2Cl_2FePPd$
5o	marrón	66,21	783,41	$C_{41}H_{34}N_2ClFePPd$
6o	marrón	58,67	917,53	$C_{49}H_{41}N_2ClFeP_2Pd$
7o	marrón	68,24	917,53	$C_{49}H_{41}N_2ClFeP_2Pd$

TABLA R16.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **p**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
p	rojo	95,34	318,19	$C_{19}H_{22}N_2Fe$
1p	castaño	56,42	918,12	$C_{36}H_{34}N_4Cl_2Fe_2Pd_2$
2p	castaño	65,31	721,34	$C_{36}H_{32}N_2ClFePd$

TABLA R17.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **q**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
q	naranja	92,26	425,28	$C_{25}H_{24}NFeP$
1q	castaño	65,28	566,15	$C_{25}H_{23}NClFePPd$
2q	violeta	72,53	792,98	$C_{43}H_{38}NFeP_2Pd$
3q	violeta	63,24	915,09	$C_{50}H_{45}NFeP_3Pd$
4q	violeta	55,92	1445,78	$C_{75}H_{68}N_2Fe_2P_4Pd_2$
5q	castaño	-	1132,30	$C_{50}H_{46}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$

TABLA R18.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **r**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
r	naranja	93,44	439,31	$C_{26}H_{26}NFeP$
1r	violeta	56,23	550,18	$C_{26}H_{25}NClFePPd$
2r	violeta	67,35	807,01	$C_{44}H_{40}NFeP_2Pd$
3r	violeta	57,87	929,11	$C_{51}H_{47}NFeP_3Pd$
4r	violeta	61,54	1473,83	$C_{77}H_{72}N_2Fe_2P_4Pd_2$
5r	castaño	-	1160,35	$C_{52}H_{50}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$

TABLA R19.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **s**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
s	marrón	89,01	514,22	$C_{29}H_{26}N_2Fe$
1s	marrón	84,80	1591,90	$C_{58}H_{48}N_4Cl_4Fe_4Pd_4$
2s	castaño	61,62	1320,52	$C_{65}H_{54}N_2Cl_2Fe_2Pd_2$
3s	castaño	59,71	2360,68	$C_{108}H_{92}N_4Cl_4Fe_4P_4Pd_4$

TABLA R20.- Color, rendimiento, masa molecular y fórmula de los compuestos derivados del ligando **t**.

	Color[a]	Rendimiento[b]	Pm	Fórmula
t	marrón	95,41	500,19	$C_{28}H_{24}N_2Fe_2$
1t	marrón	75,55	1040,24	$C_{46}H_{36}N_4Cl_2Fe_2Pd_2$
2t	violeta	71,54	781,92	$C_{28}H_{22}N_2Cl_2Fe_2Pd_2$
3t	castaño	57,17	1550,70	$C_{78}H_{66}N_2Cl_2Fe_2P_4Pd_2$
4t	marrón	50,03	1769,73	$C_{78}H_{66}N_2F_{12}Fe_2P_6Pd_2$
5t	marrón	47,95	903,34	$C_{46}H_{38}N_2ClFe_2PPd$
6t	castaño	55,01	1306,49	$C_{64}H_{52}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$
7t	marrón	55,26	1336,68	$C_{64}H_{22}D_{30}N_2Cl_2Fe_2P_2Pd_2$

NOTAS A LAS TABLAS R1-R20

a: cla., claro; osc., oscuro.

b: rendimiento en tanto por ciento.

TABLA AE1.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **a**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
a	49,7(50,2)	4,4(4,6)	14,2(14,7)	11,1(11,2)
1a	33,3(36,8)	2,8(2,8)	9,0(10,7)	7,3 (8,2)
2a	43,3(50,4)	3,3(3,8)	6,7(7,2)	5,1(5,5)
3a	48,3(50,8)	3,9(3,9)	6,6(7,1)	4,3(5,4)
4a	48,3(51,2)	4,2(4,1)	5,4(7,0)	4,1(5,4)
5a	50,8(50,9)	3,9(3,8)	6,5(7,1)	4,2(5,4)
6a	47,7(48,7)	4,0(4,1)	5,2(6,6)	3,9(5,0)
7a	54,0(52,2)	3,8(3,9)	5,4(6,1)	3,7(4,6)
8a	47,3(48,6)	4,1(4,2)	5,9(6,5)	4,3(5,0)
9a	50,4(51,1)	5,4(6,0)	5,5(6,0)	3,9(4,6)
10a	57,0(57,3)	3,8(4,3)	5,1(5,4)	3,9(4,1)
11a	57,5(57,9)	4,1(4,2)	5,9(5,3)	4,3(4,1)
12a	54,8(55,1)	3,9(4,0)	5,4(6,4)	4,6(4,9)

TABLA AE2.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **b**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
b	55,1(51,8)	5,0(5,0)	13,0(14,0)	10,1(10,6)
1b	35,1(38,5)	3,1(3,2)	8,5(10,4)	6,5(7,9)
2b	50,0(51,2)	3,8(4,1)	6,6(7,0)	6,2(5,4)
3b	49,3(51,6)	4,1(4,2)	6,5(7,0)	5,0(5,3)
4b	49,3(52,0)	3,7(4,3)	5,5(6,9)	4,8(5,2)
5b	50,7(52,4)	4,3(4,4)	5,8(6,8)	4,4(5,2)
6b	48,8(51,7)	4,1(4,0)	5,7(7,0)	4,1(5,3)
7b	48,0(48,3)	3,2(4,0)	5,8(6,6)	4,1(5,1)
8b	48,1(49,5)	4,0(4,3)	6,4(6,4)	4,2(4,9)
9b	53,5(52,9)	3,7(4,2)	5,6(6,0)	4,3(4,6)
10b	50,0(49,4)	4,7(4,5)	5,1(6,4)	5,1(4,9)
11b	51,8(51,8)	5,9(6,2)	5,6(5,8)	3,9(4,5)
12b	55,1(55,8)	4,0(4,2)	6,4(6,3)	4,6(4,8)
13b	57,5(57,8)	4,3(4,5)	5,2(5,3)	4,0(4,1)
14b	50,0(49,4)	4,7(4,5)	5,9(6,4)	4,7(4,9)
15b	54,2(54,9)	5,0(5,0)	4,7(5,0)	3,8(3,9)

TABLA AE3.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **c**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
c	52,7(53,3)	5,3(5,4)	12,8(13,3)	10,5(10,2)
1c	46,2(45,8)	4,2(4,4)	11,1(11,4)	8,7(8,7)
2c	49,7(49,1)	4,3(4,2)	7,1(6,5)	5,0(4,9)
3c	47,9(49,5)	4,3(4,3)	6,7(6,4)	5,1(4,9)
4c	49,5(49,9)	4,6(4,4)	6,7(6,3)	4,5(4,8)
5c	50,5(50,2)	4,1(4,5)	6,7(6,3)	4,8(4,8)
6c	55,5(53,5)	4,6(4,4)	6,2(5,8)	4,8(4,5)

TABLA AE4.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **d**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
d	60,8(59,1)	5,2(4,7)	11,4(11,6)	9,2(8,8)
1d	52,2(52,0)	3,8(3,9)	11,5(10,1)	7,8(7,7)
2d	52,8(52,6)	4,0(3,9)	5,8(6,0)	4,1(4,6)
3d	52,1(52,9)	4,5(4,0)	5,3(6,0)	4,9(4,6)
4d	51,8(53,3)	4,4(4,1)	5,4(5,9)	4,6(4,5)
5d	53,8(53,6)	3,8(4,2)	6,5(5,9)	5,0(4,5)

TABLA AE5.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **e**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
e	52,2(51,8)	4,9(5,0)	13,6(13,9)	10,5(10,7)
1e	38,3(38,5)	3,1(3,2)	10,2(10,4)	7,7(7,9)
2e	51,5(51,6)	4,2(4,2)	6,9(6,9)	5,5(5,3)
3e	51,9(52,0)	4,0(4,3)	6,7(6,9)	5,3(5,2)
4e	52,3(52,4)	4,3(4,4)	6,5(6,8)	5,1(5,2)
5e	55,5(55,8)	4,1(4,2)	6,2(6,3)	4,8(4,8)
6e	51,4(51,6)	4,1(4,3)	6,8(6,9)	5,2(5,3)
7e	52,3(52,3)	4,2(4,6)	6,7(6,8)	5,1(5,2)

TABLA AE6.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **f**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
f	53,2(53,3)	5,3(5,4)	12,9(13,3)	9,9(10,2)
1f	40,0(40,1)	3,4(3,6)	9,8(10,0)	7,8(7,6)
2f	52,6(52,4)	4,3(4,4)	6,7(6,8)	5,1(5,2)
3f	52,6(52,8)	4,4(4,5)	6,5(6,7)	6,5(5,1)
4f	53,0(53,1)	4,5(4,6)	6,4(6,6)	5,1(5,1)
5f	56,0(56,4)	4,4(4,4)	6,1(6,2)	4,6(4,7)
6f	53,2(53,1)	4,7(4,8)	6,5(6,6)	5,1(5,1)
7f	57,8(58,3)	4,3(4,6)	4,9(5,2)	3,9(3,9)
8f	60,0(58,9)	4,4(4,6)	4,8(5,2)	3,8(3,9)
9f	50,6(47,7)	4,3(3,8)	4,7(4,3)	3,1(3,3)
10f	50,1(48,4)	4,0(3,8)	4,4(4,2)	3,5(3,2)
11f	42,0(43,8)	3,2(3,5)	3,4(3,9)	2,6(3,0)
12f	46,2(44,4)	3,7(3,4)	3,3(3,9)	2,7(3,0)

TABLA AE7.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **g**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
g	54,5(54,7)	5,9(5,8)	13,1(12,8)	9,9(9,7)
1g	41,8(41,5)	3,9(4,0)	9,5(9,7)	7,9(7,4)
2g	52,1(52,8)	4,3(4,5)	6,7(6,7)	5,1(5,1)
3g	52,4(53,1)	4,5(4,6)	6,4(6,6)	5,3(5,1)
4g	52,8(53,5)	4,6(4,7)	6,3(6,6)	5,4(5,0)
5g	53,1(53,9)	4,5(4,8)	6,9(6,5)	5,1(5,0)
6g	57,3(57,0)	4,4(4,6)	5,8(6,0)	4,3(3,9)
7g	56,8(58,7)	4,4(4,8)	4,8(5,1)	3,4(3,9)
8g	57,1(59,3)	4,3(4,7)	4,9(5,1)	3,6(3,9)

TABLA AE8.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **h**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
h	60,9(60,5)	5,9(5,1)	12,0(11,1)	8,3(8,5)
1h	53,2(53,1)	4,2(4,2)	10,2(9,8)	7,8(7,5)
2h	53,8(53,3)	4,3(4,1)	5,7(5,9)	4,3(4,5)
3h	53,4(53,6)	4,3(4,2)	5,6(5,9)	4,2(4,5)
4h	53,6(53,9)	4,5(4,3)	5,6(5,8)	3,7(4,4)
5h	52,3(54,2)	4,9(4,4)	5,9(5,7)	4,8(4,4)

TABLA AE9.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **i**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
i	53,5(53,8)	5,2(5,4)	11,5(11,8)	8,8(9,0)
1i	42,9(41,6)	3,9(3,7)	8,7(9,1)	6,7(7,0)
2i	57,7(58,2)	4,3(4,6)	4,7(5,0)	3,4(3,8)
3i	56,7(58,8)	4,2(4,6)	4,3(4,9)	3,3(3,7)
4i	55,9(56,4)	4,4(4,5)	5,4(5,8)	4,1(4,4)
5i	55,3(55,3)	6,4(6,4)	5,6(5,7)	4,1(4,3)

TABLA AE10.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **j**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
j	48,3(48,6)	5,2(5,4)	18,1(18,9)	13,8(14,4)
1j	32,7(33,1)	2,9(3,1)	12,5(12,9	9,3(9,8)
2j	58,0(57,4)	4,8(4,5)	5,5(5,9)	4,2(4,5)
3j	58,3(58,1)	4,3(4,5)	2,0(5,8)	3,3(4,4)
4j	58,7(55,1)	4,7(4,3)	6,9(7,1)	5,1(5,4)
5j	52,8(53,7)	6,6(6,7)	6,4(6,7)	5,1(5,3)

TABLA AE11.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **k**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
k	69,2(69,1)	6,7(6,5)	3,5(3,4)
1k	51,8(51,6)	4,8(4,7)	2,8(2,5)
2k	58,1(58,4)	4,7(5,0)	1,6(1,9)
3k	58,3(58,7)	4,9(5,1)	1,6(1,8)
4k	58,3(58,9)	4,9(5,1)	1,8(1,8)
5k	59,0(59,2)	5,7(5,2)	1,8(1,8)
6k	55,7(55,9)	4,4(4,6)	1,5(1,3)
7k	56,8(56,3)	4,4(4,7)	1,4(1,3)
8k	56,5(56,7)	4,8(4,9)	1,4(1,3)
9k	56,6(57,1)	4,7(5,0)	1,6(1,3)
10k	61,3(61,5)	4,8(5,0)	1,9(1,7)
11k	58,5(58,6)	5,5(5,2)	2,2(1,8)
12k	58,6(59,1)	5,3(5,4)	1,5(1,8)
13k	57,7(58,1)	4,5(4,5)	2,3(2,0)
14k	58,7(58,4)	4,6(4,6)	2,4(2,0)
15k	59,7(58,7)	4,5(4,7)	2,2(2,0)
16k	59,6(58,9)	4,3(4,8)	1,8(2,0)
17k	56,1(55,6)	4,5(4,3)	1,7(1,4)
18k	56,5(56,0)	4,6(4,4)	1,7(1,4)
19k	55,5(56,4)	4,4(4,5)	1,6(1,4)
20k	56,6(56,8)	4,9(4,7)	1,6(1,4)
21k	61,9(61,4)	4,6(4,6)	1,7(1,8)
22k	57,9(58,3)	4,3(4,7)	2,2(2,0)
23k	58,1(58,8)	5,4(4,9)	2,1(2,0)

TABLA AE12.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **l**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
l	66,6(66,2)	6,9(7,1)	3,6(3,7)
1l	49,5(48,3)	5,8(5,0)	2,4(2,7)
2l	55,1(56,3)	5,3(5,2)	2,2(2,0)
3l	56,1(56,6)	5,5(5,3)	2,1(1,9)
4l	56,5(56,9)	5,6(5,4)	1,7(1,9)
5l	58,8(57,2)	5,4(5,5)	1,9(1,9)
6l	54,0(54,4)	4,9(4,8)	1,6(1,4)
7l	55,3(54,8)	4,8(4,9)	1,5(1,4)
8l	55,1(55,2)	5,3(5,0)	1,4(1,3)
9l	56,0(55,6)	5,5(5,1)	1,5(1,3)
10l	59,1(59,7)	5,6(5,3)	1,7(1,8)
11l	56,7(57,1)	5,5(5,6)	1,8(1,9)
12l	55,1(55,8)	4,7(4,8)	2,2(2,1)
13l	56,7(56,1)	4,8(4,9)	2,5(2,1)
14l	56,5(56,4)	4,6(5,0)	2,2(2,1)
15l	55,9(56,7)	5,2(5,1)	2,3(2,1)
16l	54,7(53,9)	4,3(4,4)	1,8(1,5)
17l	55,1(54,4)	4,5(4,6)	1,7(1,4)
18l	54,4(54,8)	4,6(4,7)	1,3(1,4)
19l	55,9(55,2)	4,4(4,8)	1,4(1,4)
20l	60,2(59,5)	4,7(4,9)	1,7(1,9)
21l	55,8(56,7)	5,4(5,2)	2,2(2,1)
22l	56,1(56,0)	4,6(4,7)	2,6(2,6)
23l	49,4(49,6)	4,2(4,1)	2,2(2,3)

TABLA AE13.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **m**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]	%S[a]
m	63,2(64,5)	5,9(5,1)	4,5(4,2)	9,8(9,6)
1m	47,9(48,1)	3,6(3,8)	2,8(2,8)	6,5(6,4)
2m	46,7(45,4)	3,3(3,4)	2,9(2,9)	6,2(6,7)
3m	55,4(55,1)	4,3(4,2)	2,8(2,1)	5,5(4,7)
4m	55,7(55,4)	4,4(4,3)	2,4(2,1)	4,2(4,7)
5m	55,1(55,8)	4,4(4,4)	2,5(2,0)	5,5(4,7)
6m	56,5(55,2)	4,8(4,0)	2,5(2,1)	5,1(4,8)
7m	53,8(53,2)	3,7(4,0)	1,6(1,4)	3,6(3,3)
8m	54,9(53,7)	4,3(4,1)	2,2(1,4)	3,4(3,3)
9m	54,9(54,2)	4,5(4,2)	0,9(1,4)	3,3(3,2)
10m	56,1(54,6)	4,6(4,4)	1,5(1,4)	3,5(3,2)
11m	59,3(58,6)	4,4(4,2)	2,1(1,9)	4,1(4,3)
12m	43,9(45,3)	2,8(3,3)	5,2(5,7)	3,8(4,3)
13m	45,8(47,0)	3,0(3,2)	4,9(5,5)	3,8(4,2)

TABLA AE14.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **n**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
n	72,6(72,5)	6,2(6,4)	4,4(4,2)
1n	52,9(53,3)	4,3(4,7)	2,5(2,8)
2n	50,7(50,9)	4,8(4,3)	2,9(3,0)
3n	58,3(58,8)	4,3(4,7)	2,0(2,1)
4n	58,7(59,0)	4,7(4,8)	2,0(2,1)
5n	59,1(59,3)	4,8(4,9)	2,0(2,1)
6n	59,4(59,6)	4,9(5,0)	2,0(2,0)
7n	58,9(59,3)	5,0(4,6)	1,9(1,9)
8n	59,4(59,1)	4,5(4,7)	2,0(2,1)
9n	56,2(56,0)	4,9(4,4)	1,5(1,5)
10n	56,5(56,4)	5,2(4,5)	1,5(1,4)
11n	56,7(56,8)	4,4(4,7)	1,6(1,4)
12n	57,3(57,2)	5,0(4,8)	1,5(1,4)
13n	57,2(57,1)	4,4(4,3)	1,3(1,2)
14n	56,7(56,5)	4,5(4,3)	1,2(1,4)

TABLA AE15.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **o**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
o	73,8(72,6)	5,4(5,3)	7,3(7,4)
1o	54,9(55,1)	4,0(4,1)	4,9(5,1)
2o	52,7(53,0)	3,0(3,1)	5,3(5,4)
3o	57,5(57,4)	4,4(4,3)	3,5(3,7)
4o	60,8(60,1)	4,7(4,3)	3,1(3,4)
5o	61,1(62,9)	4,0(4,4)	3,1(3,6)
6o	61,3(64,1)	4,3(4,5)	2,8(3,0)
7o	62,5(64,1)	4,4(4,5)	2,7(3,0)

TABLA AE16.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **p**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
p	68,3(67,9)	5,9(5,7)	8,5(8,8)
1p	49,0(47,1)	4,0(3,7)	5,7(6,1)
2p	58,7(59,9)	4,3(4,5)	3,2(3,9)

TABLA AE17.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **q**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
q	71,7(70,6)	6,0(5,7)	3,0(3,3)
1q	52,9(53,0)	4,1(4,1)	2,4(2,5)
2q	65,7(65,1)	4,8(4,8)	1,7(1,8)
3q	63,7(65,6)	4,5(5,0)	1,3(1,5)
4q	63,0(62,3)	4,8(4,7)	1,9(1,9)
5q	52,6(53,0)	3,9(4,1)	2,1(2,5)

TABLA AE18.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **r**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
r	72,5(71,1)	6,1(6,0)	3,0(3,2)
1r	52,7(53,8)	4,0(4,3)	2,1(2,4)
2r	66,2(65,5)	5,1(5,0)	1,5(1,7)
3r	66,5(65,9)	5,2(5,1)	1,6(1,5)
4r	61,6(62,8)	4,5(4,9)	1,6(1,9)
5r	55,1(53,8)	4,5(4,3)	2,1(2,4)

TABLA AE19.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **s**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
s	67,6(67,7)	5,1(5,1)	5,4(5,4)
1s	41,9(43,8)	2,6(3,0)	3,3(3,5)
2s	58,9(59,1)	4,0(4,1)	2,0(2,1)
3s	55,3(60,0)	4,0(3,9)	2,2(2,4)

TABLA AE20.- Análisis elemental de los compuestos derivados del ligando **t**.

	%C[a]	%H[a]	%N[a]
t	65,1(67,2)	4,8(4,8)	5,4(5,6)
1t	52,2(53,1)	3,7(3,5)	4,9(5,4)
2t	44,3(43,0)	2,9(2,8)	3,4(3,6)
3t	59,260,4)	4,1(4,3)	1,6(1,8)
4t	54,8(52,9)	4,1(3,8)	1,6(1,6)
5t	61,4(61,2)	4,2(4,2)	3,0(3,1)
6t	60,2(58,8)	4,3(4,0)	2,0(2,1)
7t	58,7(57,5)	5,9(6,2)	1,9(2,1)

NOTA A LAS TABLAS AE1-AE20

a: contenido del elemento en tanto por ciento (entre paréntesis valores teóricos).

TABLA IR1.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S, νN-H y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **a**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νPd-Cl
a	1592m		876m	3431m 3151d	-
1a	1525d	67	-	3428m	-
2a	1526d	66	-	3441f	-
3a	1528f	64	-	3449m	-
4a	1539f	53	-	3445f	-
5a	1530m	62	-	3444m	-
6a	1533f	59	-	3457m	305m
7a	1533f	59	-	3449f	304m
8a	1535f	57	-	3437f	303m
9a	1534m	58	-	3445f	302f
10a	1527f	68	-	3448m	-
11a	1528f	69	-	3452m	-
12a	1527f	68	-	3448f	-

TABLA IR2.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S, νN-H y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **b**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νPd-Cl
b	1609d		873m	3430d 3143d	-
1b	1601f	8	-	3417m	-
2b	1595m	14	-	3440f	-
3b	1595f	14	-	3440m	-
4b	1595m	14	-	3440m	-
5b	1595m	14	-	3440m	-
6b	1593f	16	-	3425m	-
7b	1595m	14	-	3440f	302m
8b	1596m	13	-	3417d	323f
9b	1596m	13	-	3422m	324m
10b	1592f	17	-	3423m	299f
11b	1593m	16	-	3428f	278d
12b	1596m	13	-	3441m	-
13b	1594m	15	-	3440m	-
14b	1597f	12	-	3442m	-
15b	1594m	15	-	3436m	-

TABLA IR3.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S, νN-H y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **c**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νPd-Cl
c	1608m		819m	3364m 3153m	-
1c	1598f	10	-	3417a	
2c	1595f	13	-	3426f	311m
3c	1596m	12	-	3417m	311m
4c	1593d	15	-	3423a	304f
5c	1598m	10	-	3426f	306m
6c	1597m	11	-	3419m	307d

TABLA IR4.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S, νN-H y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **d**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νPd-Cl
d	1607d		823m	3343d 3127d	-
1d	1595f	12	-	3423a	-
2d	1598m	9	-	3423m	312m
3d	1595f	12	-	3428m	290m
4d	1597d	10	-	3432m	288m
5d	1598m	9	-	3423a	289f

TABLA IR5.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S y νN-H correspondientes a los compuestos derivados del ligando **e**[a].

	νC=N	**Δ[b]**	**νC=S**	**νN-H**
e	1590f		819m	3406f 3222f
1e	1569d	21	-	3435f
2e	1572h	18	-	3428f
3e	1570h	20	-	3443f
4e	1570m	20	-	3439m
5e	1574m	16	-	3346f
6e	1564m	26	-	3409m
7e	1579m	11	-	3367m

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

TABLA IR6.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S y νN-H correspondientes a los compuestos derivados del ligando **f**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νPd-Cl
f	1663d		897m	3361f 3235m	-
1f	1638f	25	-	3402m	-
2f	1628h	35	-	3377m	-
3f	1626d	37	-	3418m	-
4f	1629d	34	-	3434f	-
5f	1625d	38	-	3352m	-
6f	1625d	38	-	3345f	-
7f	1628d	35	-	3380m	-
8f	1626d	37	-	3391m	-
9f	1631d	32	-	3380m	301m 295m
10f	1629d	34	-	3372m	303m 296m
11f	1627h	36	-	3398m	322m 304m
12f	1626d	37	-	3376m	327m 305m

TABLA IR7.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S y νN-H correspondientes a los compuestos derivados del ligando **g**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H
g	1601d		814m	3434a 3279m
1g	1585f	16	-	3423a
2g	1570m	31	-	3428a
3g	1571m	30	-	3431a
4g	1573m	28	-	3429a
5g	1572m	29	-	3430a
6g	1574m	27	-	3420a
7g	1579m	22	-	3431a
8g	1581m	20	-	3428a

TABLA IR8.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S, νN-H y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **h**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νPd-Cl
h	1620d		819m	3328m 3270d	-
1h	1577f	43	-	3417a	-
2h	1601m	19	-	3397m	289m
3h	1599d	21	-	3420a	287f
4h	1598d	22	-	3418a	293m
5h	1599m	21		3395d	288m

TABLA IR9.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S, νN-H y νC=O correspondientes a los compuestos derivados del ligando **i**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H	νC=O
i	1673d		891m	3363f 3235m	1692m
1i	1644f	29	-	3405m	1698f
2i	1635d	38	-	3382m	1695m
3i	1639d	34	-	3393m	1693m
4i	1638d	35	-	3352m	1695m
5i	1634d	39	-	3355m	1698m

TABLA IR10.- Asignación de las bandas νC=N, νC=S y νN-H correspondientes a los compuestos derivados del ligando **j**[a].

	νC=N	Δ[b]	νC=S	νN-H
j	1681a		899a	3373a 3248a
1j	1655a	26	-	3412a
2j	1653a	28	-	3395a
3j	1659a	21	-	3396a
4j	1660a	21	-	3357a
5j	1657a	24	-	3359a

TABLA IR11.- Asignación de las bandas νC=N, νPd-Cl y νC=O correspondientes a los compuestos derivados del ligando **k**[a].

	νC=N	Δ[b]	νPd-Cl	νC=O
k	1630f		-	-
1k	1577f	53	334f 267m	-
2k	1579d	51	290d	-
3k	1577f	53	280a	-
4k	1578f	52	295m	-
5k	1579m	51	297f	-
6k	1575m	55	-	-
7k	1572d	58	-	-
8k	1572m	58	-	-
9k	1581d	49	-	-
10k	1598m	32	308a	-
11k	1601m	29	297a	-
12k	1589h	41	305f	-

TABLA IR11.- Continuación.

	νC=N	Δ^b	νPd-Cl	νC=O
13k	1602m	28	302m	1735m
14k	1603m	27	288m	1736m
15k	1603d	27	304f	1736m
16k	1604m	26	303h	1735m
17k	1591h	39	-	1726d
18k	1601d	29	-	1667m
19k	1603d	27	-	1727h
20k	1603d	27	-	1737m
21k	1602f	28	306f	1735d
22k	1598d	32	291d	1737m
23k	1605d	25	306m	1737d

TABLA IR12.- Asignación de las bandas νC=N, νPd-Cl y νC=O correspondientes a los compuestos derivados del ligando **I**[a].

	νC=N	Δ[b]	νPd-Cl	νC=O
I	1636f		-	-
1I	1578f	58	250f 331f	-
2I	1592h	44	302f	-
3I	1587m	49	297m	-
4I	1599f	37	305m	-
5I	1591d	45	303m	-
6I	1590d	46	-	-
7I	1591d	45	-	-
8I	1592d	44	-	-
9I	1591h	45	-	-
10I	1590h	46	293f	-
11I	1591h	45	308f	-

TABLA IR12.- Continuación.

	νC=N	Δ^b	νPd-Cl	νC=O
12l	1612d	24	289f	1728d
13l	1603d	33	290a	1730m
14l	1599m	37	290a	1733d
15l	1600d	36	299m	1736m
16l	1590m	46	-	1721d
17l	1601m	35	-	1719m
18l	1617d	19	-	1720d
19l	1601d	35	-	1722d
20l	1603m	33	298m	1738m
21l	1601d	35	300m	1737d
22l	1624m 1601m	-12 35	-	-
23l	1605m 1601m	19 35	298m	-

TABLA IR13.- Asignación de las bandas νC=N y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **m**[a].

	νC=N	**Δ[b]**	**νPd-Cl**
m	1615f		-
1m	1583d	32	294d 374f
2m	1583d	32	294d 374f
3m	1584h	31	-
4m	1578d	37	-
5m	1585d	30	-
6m	1576m	39	-
7m	1576m	39	-
8m	1562m	53	-
9m	1589h	26	-
10m	1582m	33	-
11m	1584d	31	-
12m	1591m	24	-
13m	1595d	20	-

TABLA IR14.- Asignación de las bandas νC=N, νPd-Cl, νCOO_{as} y νCOO_s correspondientes a los compuestos derivados del ligando **n**[a].

	νC=N	Δ^b	νPd-Cl	νCOO_{as}	νCOO_s
n	1627f		-	-	-
1n	1565m	62	-	1565m	1412m
2n	1563f	64	351m 262f	-	-
3n	1581f	46	282m	-	-
4n	1582f	45	284m	-	-
5n	1584f	43	283m	-	-
6n	1582f	45	283m	-	-
7n	1583f	44	305f	-	-
8n	1578f	49	280m	-	-
9n	1568m	59	-	-	-
10n	1570m	57	-	-	-
11n	1573m	54	-	-	-
12n	1581m	46	-	-	-
13n	1580m	47	-	-	-
14n	1570m	57	-	-	-
15n	1590m	37	-	-	-
16n	1596m	31	-	-	-

TABLA IR15.- Asignación de las bandas νC=N, νPd-Cl, νCOO_{as} y νCOO_s correspondientes a los compuestos derivados del ligando **o**[a].

	νC=N	**Δ^b**	**νPd-Cl**	**νCOO_{as}**	**νCOO_s**
o	1643f		-	-	-
1o	1612f	31	-	1572m	1425m
2o	1615f	28	349m 272d	-	-
3o	1620f	23	321a	-	-
4o	1619f	24	331a	-	-
5o	1611f	32	347f	-	-
6o	1628f	25	347m	-	-
7o	1632f	11	335f	-	-

TABLA IR16.- Asignación de las bandas νC=N y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **p**[a].

	νC=N	**Δ^b**	**νPd-Cl**
p	1631f		-
1p	1603d	28	293d 331m
2p	1609h	22	326m

TABLA IR17.- Asignación de las bandas νC=N y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **q**[a].

	νC=N	Δ[b]	νPd-Cl
q	1600f		-
1q	1567d	33	339m
2q	1571d	29	-
3q	1577d	33	-
4q	1578d	32	-

TABLA IR18.- Asignación de las bandas νC=N y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **r**[a].

	νC=N	Δ[b]	νPd-Cl
r	1596f		-
1r	1565d	31	336f
2r	1575h	21	-
3r	1573h	23	-
4r	1578d	18	-

TABLA IR19.- Asignación de las bandas νC=N y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **s**[a].

	νC=N	Δ[b]	νPd-Cl
s	1596a		-
1s	1571a	25	295d 371a
2s	1570a	26	366f
3s	1567a	27	364a

TABLA IR20.- Asignación de las bandas νC=N y νPd-Cl correspondientes a los compuestos derivados del ligando **t**[a].

	νC=N	Δ[b]	νPd-Cl
t	1614f		-
1t	1605m	9	289d 327d
2t	1601d	13	286d 325f
3t	1592d	12	331a
4t	1599d	15	-
5t	1598d	16	333m
6t	1593m	21	334a
7t	1596m	18	345a

NOTAS A LAS TABLAS IR1-IR20

a: valores en cm^{-1}; f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro, a: ancha.
b: desplazamiento de la banda a números de onda menores respecto del ligando.

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

TABLA RMN1.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **a**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(NH2)	δ(P)
a	7,80 s	4,58 ta		4,32 ta		4,20 s	9,79 s	7,10 s, 6,33s	
1a	7,59 s	4,35 a		4,23 a	3,88 a	4,06 s		5,34 s	
2a	7,36 s	4,75 a		4,44 a	3,95 d	4,15 s		5,38 s	60,0 s
3a	7,35 s	4,44 a		4,31 a	3,96 a	4,15 s		4,69 s	58,5 s
4a	oc	4,47 a		4,34 a	3,96 a	4,17 s		5,34 s	18,4 s
5a	7,35 s	4,78a		4,43 a	3,45 d	4,15 s		4,96 a	30,3 d
6a	8,31 d	4,93 da		4,45 a		4,22 s		4,68 s	19,1 s
7a	8,41 d	4,96 ta		4,46 ta		4,24 s		4,63 s	26,2 s
8a	8,34 d	4,95 ta		4,45 ta		4,22 s		4,65 s	26,5 s
9a	8,41 a		4,96 a		4,46 a	4,24 s		4,69 a	26,0 s
10a	7,36 a	4,77 a		4,40 a	3,96 a	4,15 s		4,36 a	18,6 d, -16,7 d
11a	7,38 a	4,79 a		4,37 a	3,98 a	4,16 s		4,31 a	43,1 d, -12,8 d
12a	7,34 d	4,81 a		4,33 a	3,95 a	4,13 s		4,26 a	29,6 s

TABLA RMN2.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **b**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(N*H*Me)	δ(NH*Me*)	δ(P)
b	7,69 s	4,57 ta		4,40 ta		4,20 s	9,41 s	7,34 a	3,24 d	
1b	7,63 s	4,40 a		4,33 a	3,90 d	4,08 s		5,37 a	2,95 d	
2b	oc	4,49 a		4,33 a	3,98 a	4,17 s		5,33 m	2,98 a	oc
3b	7,41 s	4,39 a		4,28 a	3,94 d	4,14 s		5,41 m	2,93 d	58,5 s
4b	oc	4,47 a		4,32 a	3,97 a	4,17 s		5,34 a	2,98 a	18,5 s
5b	oc	4,52 a		4,38 a	3,98 a	4,18 s		5,31 a	3,00 a	19,1 s
6b	oc	4,54 a		4,33 a	3,94 a	4,21 s		5,04 a	2,85 d	23,5 s
7b	oc	4,40 a		4,19 a		4,14 s		5,39 s	2,94 d	-60,1 s
8b	8,33 d	5,04 a		4,87 a		4,23 s		oc	2,97 a	23,7 s
9b	8,41 d	5,00 m		4,45 m		4,22 s		3,95 a	2,97 d	23,3 s
10b	8,34 d	4,99 ta		4,44 ta		4,20 s		3,88 a	3,00 d	26,5 s
11b	8,78 d	4,53 a		4,31 a		4,21 s		5,02 a	2,85 d	oc
12b	8,20 d	5,03 a		4,54 a	4,13 a	4,20 s		2,65 a	2,77 a	28,0 s
13b	7,70 a	4,64 a		4,42 a	3,82 a	4,12 s		2,94 d	2,99 d	26,5 d, -28,1 d
14b	8,07 a	4,41 a		4,22 a	3,67 a	3,91 s		2,62 a	2,97 a	46,0 d, -12,8 d
15b	8,40 d	5,00 a		4,55 a		4,13 s		3,26 a	3,09 a	15,3 d, -13,4 d

TABLA RMN3.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **c**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(N*H*Et)	δ(NH*Et*)	δ(P)
c	7,68 s	4,58 ta		4,41 ta		4,20 s	9,24 s	7,46 a	3,75 dc, 1,31 t	
1c	8,32 s	4,85m		4,42 m		4,18 s		5,36 s	3,35 m, 1,26 m	
2c	7,34 s	4,85 ta		4,43 ta		4,23 s		5,40 a	3,40 m, 1,28 t	58,6 s
3c	7,34 s	4,85 ta		4,43 ta		4,22 s		5,40 a	3,40m, 1,27 t	58,6 s
4c	7,34 s	4,85 a		4,43 a		4,23 s		oc	3,39 m, 1,26 m	18,5 s
5c	8,29 d	4,97 ta		4,43 ta		4,20 s		oc	3,40 dc, 1,23 t	19,1 s
6c	8,18 d	4,99 a		4,53 a		4,19 s		7,17 a	3,20 a, 1,11 t	30,8 s
7c	8,56 a	5,09 a		4,37 a	3,85 a	4,25 s		6,83	3,04 a, 0,81 a	19,1 s

TABLA RMN4.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **d**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(N*H*Ph)	δ(P)
d	7,83 s	4,62 ta		4,44 ta		4,23 s	9,95 s	9,09 s	
1d	8,40 s	4,89 a		4,49 a		4,24 s		oc	
2d	8,35 d	4,96 ta		4,49 ta		4,23 s		6,45 a	17,2 s
3d	oc	4,85 ta		4,45 ta		4,24 s		6,62 a	52,1 s
4d	8,41 d	4,86 ta		4,45 ta		4,23 s		6,45 a	18,7 s
5d	8,41 d	4,94 ta		4,45 ta		4,20 s		6,65 a	19,4 s

TABLA RMN5.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **e**.

	δ(Me)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(NH2)	δ(P)
e	2,18 s	4,57 da		4,39 a		4,16 s	8,54 a	7,38 a, 6,20 a	
1e	2,13 s	4,45 a		4,32 a	4,12 a	4,22 s		6,50 a	
2e	2,01 s	4,54 d		4,40 a	4,01 a	4,14 s		5,78 s	58,7 s
3e	2,29 s	4,46 d		4,35 a	3,83 m	4,12 s		5,81 a	5,8 s
4e	2,20 s	4,25 d		4,12 a	3,49 d	3,81 s		4,82 a	27,0 s
5e	2,25 s	4,29 a		4,11 m	3,30 d	3,90 s		5,05 a	30,6 s
6e	2,32 s	4,28 d		4,13 m	3,51 d	3,97 s		4,83 a	29,3 s
7e	2,37 s	4,58 a		4,38 a	3,86 a	4,15 s		oc	33,6 s

TABLA RMN6.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **f**.

	δ(Me)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(N*H*Me)	δ(NH*Me*)	δ(P)
f	2,26 s	4,55 a		4,37 a		4,14 s	8,23 a	7,64 a	3,34 d	
1f	2,16 s	4,45 d		4,33 a	4,11 a	4,22 s		6,78 a	2,73 d	
2f	2,38 s	4,61 d		4,13 a	3,99 a	4,06 s		5,81 a	2,87 d	62,9 s
3f	2,16 s	4,67 d		4,31 a	3,81 a	4,17 s		6,01 a	2,99 d	3,71 s
4f	2,24 s	4,25 a		4,10 a	3,48 m	3,82 s		4,67 a	2,97 d	24,7 s
5f	2,26 s	4,28 d		4,07 t	3,27 d	3,89 s		4,63 a	2,93 d	30,7 s
6f	2,25 s	4,26 a		4,12 a	3,52 a	3,84 s		4,70 a	2,98 d	27,8 s
7f	2,20 s	4,21 d		4,06 t	3,41 d	3,81 s		4,58 a	2,96 d	26,8 d, -26,7 d
8f	2,23 s	4,59 a		4,32 a	4,00 a	4,05 s		3,85 a	2,90d	38,5 d, -9,2 d
9f	2,19 s	4,20 a		4,05 a	3,43 a	3,79 s		4,61 a	2,94 d	18,1 d, 16,3d
10f	2,25 s	4,67a		4,39 a	4,03 a	4,08 s		3,91 a	2,93 d	38,1d, 29,3d
11f	2,24 s	4,25 a		4,07 a	3,36 a	3,87 s		3,83 a	2,91d	22,6 d, 16,3 d
12f	2,09s	4,64 a		4,39 a	3,99 a	4,06 s		4,50 a	2,92 d	35,7 d, 11,4d

TABLA RMN7.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **g**.

	δ(Me)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(N*H*Et)	δ(NH*Et*)	δ(P)
g	2,40s	4,58 ta		4,39 a		4,16 s	8,47 a	7,45 m	3,74 dc, 1,30 t	
1g	2,16 s	5,08 m		4,52 m	4,29 m	4,22 s		5,51 a	3,19 m, 1,08 t	
2g	1,86 s	4,38 d		4,16 dd	3,66 d	4,08 s		5,83 m	3,30 dc, 1,20 t	5,3 s
3g	1,86 s	4,29 m		4,24 m	3,64 d	4,08 s		5,83 m	3,29 m, 1,19 t	62,8 s
4g	1,87 s	4,33 m		oc	3,82 m	4,11 s		5,75 m	3,37 m, 0,85 m	10,5 s
5g	1,88 s	4,39 a		4,28 a	4,01 a	4,13 s		5,75 a	3,40 m, 0,87 t	27,9 s
6g	1,88 s	4,39 a		4,28 a	4,01 a	4,13 s		5,75 a	3,40 m, 0,87 t	29,9 s
7g	1,88 s	4,39 a		4,28 a	4,01 a	4,13 s		5,75 a	3,40 m, 0,87 t	26,7 d, 19,2d
8g	1,88 s	4,39 a		4,28 a	4,01 a	4,13 s		5,75 a	3,40 m, 0,87 t	38,6 d,- 6,9 d

TABLA RMN8.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **h**.

	δ(Me)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NH)	δ(N*H*Ph)	δ(P)
h	2,22 s	4,62 ta		4,42 ta		4,19 s	9,31 a	8,66 s	
1h	2,17 s	4,50 m		4,19 m		4,16 s		5,81 a	
2h	1,99 s	4,35 m		4,20 m		4,08 s		5,84 a	21,3 s
3h	1,99 s	4,35 m		4,20 m		4,08 s		5,85 m	62,9 s
4h	1,99 s	4,35 m		4,19 m		4,09 s		5,85 m	27,2 s
5h	2,01 s	4,35m		4,20 m		4,09 s		5,86 m	29,2 s

TABLA RMN9.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **i**.

	δ(Me)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(H2H5, H3H4)	δ(NH)	δ(N*H*Me)	δ(NH*Me*)	δ(P)
i	2,09 s	4,60a		4,39a		4,72a, 4,47a	8,57 a	7,54 a	3,25 d	
i*	2,12 s	4,73a		4,40a		4,90a, 4,54a	10,02	8,27 a	2,99 d	
1i	2,12 s	4,81 a		4,47 a	4,36 a	4,84a, 4,56a		3,00 a	2,76 a	
2i	2,08 s	4,69 a		4,60 a	4,23 a	4,42a, 4,37a		3,04 a	3,24 d	-23,1d, 30,8d
3i	2,12 s	4,71 a		4,38 a	3,98 a	4,29a, 4,05a		3,10 a	2,96 d	-12,8 d, 45,7d
4i	2,07 s	4,60 a		4,43 a	4,35 a	4,02a, 3,98a		2,96 a	2,67 a	36,8 s
5i	2,06 s	4,54 a		4,41 a	4,31 a	4,03a, 3,99a		2,91 a	2,69 d	38,2 s

1) La señal para –CO*Me* se observa entre 2,31-2,17ppm. 2) * en dmso 3) **2i** CH_2 a 2,31 ppm

4) **3i** vinil entre 5,9-6,65

TABLA RMN10.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **j**.

	δ(Me)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(NH)	δ(N*H*Me)	δ(NH*Me*)	δ(P)
j	2,10 s	4,81 a		4,35 a		8,23 a	9,96 a	3,00 d	
1j	2,09 s	4,80 a		4,48 a	4,32 a		2,91 a	2,72 a	
2j	2,28 s	4,61 a		4,43 a	4,13 a		3,05 a	2,99 a	-24,7d, 33,2d
3j	2,25 s	4,50 a		4,39 a	4,06 a		3,01 a	2,97 a	-3,8d, 62,3d
4j	2,23 s	4,9 m		4,4 m	4,1 m		3,31 a, 3,24a	3,02 d, 2,95d	32,3 s
5j	2,26 s	4,8 m		4,4 t	4,0 d		3,3 a	2,9 a	30,7 s

TABLA RMN11.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **k**.

	δ(Hi)	δ(H3)	δ(H4)	δ(H5)	δ(C5H5)	δ(C6H2)	δ(Me)	δ(P)
k	8,35 s	4,96 dd	4,44 t	4,64 dd	4,28 s	6,91 s, 6,78 s	2,30 s, 2,22 s, 2,18 s	
1k	7,99 s	4,64 m	4,59 m		4,33 s	6,96 s, 6,66 s	2,95 s, 2,30 s, 2,24 s	
2k	8,23 d	4,16 d	3,37 d		3,83 s	6,96 s, 6,88 s	2,50 s, 2,10 s, 1,88 s	30,1 s
3k	8,33 d	4,62 a	3,76 a		4,09 s	6,45 s, 6,19 s	2,27 s, 2,16 s, 1,83 s	33,5 s
4k	8,27 d	4,50 m	3,55 m		4,00 s	6,37 s, 6,07 s	2,32 s, 2,06 s, 1,85 s	31,6 s
5k	8,33 d	4,28 d	3,53 d		3,83 s	6,93 s, 6,89 s	2,33 s, 2,29 s	31,3 s
6k	8,34 d	4,27 a	3,72 a		4,15 s	6,68 s	2,38 s, 2,30 s, 2,06 s	51,3 d, 27,2 a
7k	8,34 d	4,59 a	3,73 a		4,04 s	6,43 s, 6,20 s	2,21 s, 2,11 s, 1,78 s	56,7 d, 42,3 d
8k	8,27 d	4,51 a	3,59 a		3,95 s	6,39 s, 6,04 s	2,29 s, 2,06 s, 1,84 s	18,6 d, -6,7 d
9k	8,26 d	4,99 a	3,70 a		3,95 s	6,43 s, 6,23 s	2,22 s, 2,13 s, 1,84 s	24,5 d, 17,5 d
10k	8,39 d	4,28 d	3,35 d		3,98 s	6,88 a	2,46 s, 2,28 s, 2,26 s	36,4 s
11k	oc	4,80 a	3,98 a		4,29 s	6,82 s	2,42 s, 2,21 s, 2,07 s	16,3 s
12k	8,34 d	4,30 a	3,56 a		3,91 s	6,92s, 6,89 s	2,46 s, 2,30 s, 2,28 s	34,1 s

TABLA RMN11.- Continuación.

	δ(Hi)	δ(H3)	δ(H4)	δ(H5)	δ(C5H5)	δ(C6H2)	δ(Me)	δ(P)
13k	8,46 d	4,57 d	3,79 d		3,93 s	6,95 s, 6,87 s	2,35 s, 2,32 s, 2,06 s	29,2 s
14k	8,54 m	4,65 d	3,82 d		3,92 s	6,89 s	2,34 s, 2,30 s, 2,19 s	33,8 s
15k	8,50 a	4,43 a	3,69 a		3,90 s	6,96 s	2,35 s, 2,31 s, 2,05 s	31,6 s
16k	8,61 d	4,40 a	3,89 a		4,11 s	6,95 s	2,35 s, 2,31 s, 2,11 s	32,0 s
17k	8,59 d	4,46 m	4,06 m		4,20 s	6,69 s, 6,60 s	2,35 s, 2,32 s, 2,25 s	54,4 d, 27,5 d
18k	8,59 d	5,03 a	4,17 a		4,10 s	6,37 s, 6,23 s	2,16 s, 2,11 s, 1,81 s	57,6 d, 44,3 d
19k	8,49 d	4,90 a	3,92 a		4,10 s	6,39 s, 5,98 s	2,23 s, 2,05 s, 1,89 s	17,4 d, -6,2 d
20k	8,55 m	4,40 a	3,87 a		4,16 s	6,94 s	2,38 s, 2,35 s, 2,31 s	31,3 d, 21,3 d
21k	8,62 d	4,71 d	3,70 d		4,07 s	6,86 s	2,42 s, 2,27 s, 2,25 s	36,3 s
22k	8,57 d	4,38 a	3,92 a		4,06 s	oc	oc	14,6 s
23k	8,57 d	4,72 d	3,94 d		3,98 s	6,91 s, 6,88 s	2,41 s, 2,30 s, 2,78 s	34,1 s

TABLA RMN11.- Continuación: otras

	δ(CHO2)	δ(CH2)		δ(COH)
k	5,63 s	4,19 m, 3,92 m, 2,11 m, 1,38 m		
1k	5,59 s	4,12 m, 3,83 m, 2,52 m, 1,37 m		
2k	5,59 s	4,28-4,06 m	**13k**	9,83 s
3k	5,44 s	4,17 m, 3,90 m, 1,43 m	**14k**	9,89 s
4k	5,43 s	4,15 m, 3,89 m	**15k**	9,51 s
5k	5,36 s	4,12 m, 3,88 m, 2,00 m, 1,52 m	**16k**	10,00 s
6k	5,45 s	4,32 m, 3,88 m	**17k**	9,99 s
7k	5,44 s	4,17 m, 3,88 m, 1,42 m	**18k**	9,99 s
8k	5,43 s	4,13 m, 3,87 m, 1,25 m	**19k**	9,97 s
9k	5,41 s	4,14 m, 3,85 m, 2,29 m, 1,24 m	**20k**	9,91 s
10k	5,41 s	4,14 m, 3,86 m, 2,08m, 1,34 m	**21k**	9,95 s
11k	5,71 s	4,54 m, 4,23 m, 1,25 m	**22k**	9,91 s
12k	5,39 s	4,14 m, 3,85 m, 2,08 m, 1,37 m	**23k**	9,92 s

TABLA RMN12.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **I**.

	δ(Hi)	δ(H3)	δ(H4)	δ(H5)	δ(C5H5)	δ(*H*-Cy)	δ(P)
I	8,34 s	4,77 dd	4,29 t	4,51 dd	4,14 s	3,05 m	
1I	8,04 s	4,64 a	4,50 a		4,28 s	3,43 m	
2I	8,35 d	4,64 a	3,50 a		3,80 s	3,10 m	24,2 s
3I	8,52 d	4,45 a	3,60 a		3,92 s	3,39 m	55,1 s
4I	8,45 d	4,79 a	3,35 a		3,96 s	oc	29,2 s
5I	8,30 d	4,13 d	3,43 d		3,70 s	3,00 m	31,5 s
6I	8,47 d	4,51 a	3,85 a		4,04 s	3,31 m	30,4 d, -4,7 d
7I	8,52 d	4,45 a	3,61 a		3,93 s	2,90 m	57,2 d, 44,5 d
8I	8,41 d	4,35 a	3,34 a		3,93 s	oc	20,3 d, -1,3 d
9I	8,38 d	4,35 a	3,59 a		3,83 s	oc	15,9 d, 34,7 d
10I	8,50 d	4,66 a	3,43 a		4,19 s	oc	29,2 s
11I	8,49 d	4,45 a	3,74 a		4,29 s	3,36 m	20,9 s

TABLA RMN12.- Continuación.

	δ(Hi)	δ(H3)	δ(H4)	δ(H5)	δ(C5H5)	δ(*H*-Cy)	δ(P)
12l	8,56 d	5,22 d	4,52 d		4,41 s	oc	24,1 s
13l	oc	4,68 a	3,70 a		4,18 s	3,10 m	62,8 s
14l	8,57 a	4,55 a	3,76 a		3,83 s	3,46 m	10,5 s
15l	oc	4,62 a	3,75 a		3,80 s	3,42 m	31,3 s
16l	oc	5,21 d	4,28 d		4,41 s	oc	28,4 d, -2,2 d
17l	oc	5,22 d	3,97 a		4,40 s	oc	57,4 d, 42,3 d
18l	9,41 a	5,21 d	4,09 d		4,40 s	3,64 m	25,7 d, 8,9 d
19l	oc	5,21 d	4,30 d		4,41 s	oc	-
20l	oc	5,15 a	4,19 a		4,40 s	oc	28,6 s
21l	9,27 a	5,05 a	4,40 a		4,56 s	oc	20,8 s
22l	8,37 s 8,15 d	5,28 a	4,01 a		4,38 s	oc	57,2 d, 42,5 d
23l	8,17 a		3,91 a		4,43 s	oc	57,0 d, 42,1 d

TABLA RMN12.- Continuación: otras señales.

	δ(CHO2)	δ(CH2)
I	5,62 s	4,22 m, 3,94 m, 2,19 m, 1,33 m
1I	5,70 s	4,21 m, 3,90 m, 2,41 m, 0,88 m
2I	5,37 s	4,33 m, 3,89 m, 0,85 m
3I	5,41 s	4,21 m
4I	5,40 s	4,37 m, 4,20 m
5I	5,36 s	4,20 m, 3,89 m
6I	5,29 s	3,95 m, 3,57 m
7I	5,42 s	4,20 m
8I	5,39 s	4,16 m
9I	5,50 s	4,19 m, 3,93 m, 2,01 m, 0,99 m
10I	5,40 s	4,21 m, 4,00 m
11I	5,48 s	4,21 m, 3,98 m

	δ(COH)
12I	9,85 s
13I	9,99 s
14I	9,87 s
15I	9,42 s
16I	9,91 s
17I	10,36 s
18I	10,36 s
19I	10,37 s
20I	10,24 s
21I	10,10 s

TABLA RMN13.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **m**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(SMe)	δ(C6H4)	δ(P)
m	8,33 s	4,92 ta		4,57 ta		4,35 s	2,55 s	7,37 a-6,86 a	
1m	8,82 s	5,38 dd		4,76 t	4,63 dd	4,41 s	2,80 s	7,79 m , 7,61 m	
2m	8,82 s	5,38 dd		4,76 t	4,63 dd	4,41 s	2,80 s	7,79 m , 7,61 m	
3m	8,90 d	5,22 d		4,41 a	3,77 d	4,24 s	2,04 s	oc	28,7 s
4m	8,90 d	4,67 d		4,51 t	3,81 d	4,14 s	1,94 s	oc	21,6 s
5m	8,97 d	4,79 d		4,44 t	3,92 d	4,05 s	2,03 s	oc	24,7 s
6m	9,25 d	4,82 d		4,41 t	3,67 d	4,08 s	2,29 s	oc	25,9 s
7m	8,95 d	4,79 d		4,55 t	3,87 d	4,18 s	2,09 s	oc	22,5 d, -25,7 d
8m	8,23 d	4,70 d		4,51 t	3,83 d	4,14 s	2,08 s	oc	27,5 d, -33,2 d
9m	8,16 d	4,71 d		4,39 t	3,62 d	4,00 s	2,37 s	oc	16,6 a, -12,1 a
10m	9,04 d	4,81 d		4,62 t	4,09 d	4,15 s	2,06 s	oc	20,7 a, -15,4 a
11m	8,53 d	5,13 d		4,56 t	3,74 d	4,25 s	2,00 s	oc	29,5 s
12m	9,51 d	5,21 a		4,70 a	4,57 a	4,49 s	2,46 s	oc	-146,8 h
13m	8,34 d	5,02 a		4,77 a	4,74 a	4,46 s	2,39 s	oc	-146,8 h

TABLA RMN14.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **n**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(C6H2)	δ(Me)	δ(P)
n	8,06 s	4,79 ta		4,47 ta		4,26 s	6,87 s	2,28 s, 2,15 s	
1n	7,84 s	4,90 a		4,52 a	4,20 a	4,39 s	6,81 s, 6,79 s	2,43 s, 2,25 s, 2,17 s	
2n	7,75 s	4,65 a		4,50 a	4,21 a	4,42 s	6,91 s, 6,90 s	2,52 s, 2,24 s, 2,17 s	
3n	7,85 d	4,30 d		4,04 t	3,41 m	3,57 s	6,93 s, 6,86 s	2,50 s, 2,29 s, 2,09 s	25,1 s
4n	7,95 d	4,39 d		4,15 t	3,45 m	3,89 s	6,88 s, 6,84s	2,40 s, 2,28 s, 2,14 s	29,2 s
5n	7,96 d	4,40 d		4,15 m	3,40 dd	3,85 s	6,90 s, 6,86 s	2,36 s, 2,29 s, 2,08 s	26,2 s
6n	7,96 d	4,39 d		4,14 m	3,46 dd	3,86 s	6,88 s, 6,83s	2,40 s, 2,27 s, 2,17 s	27,2 s
7n	8,02 d	4,76 m		4,76 m	4,41 dd	4,14 s	6,87 s, 6,85 s	2,48 s, 2,27 s, 2,17 s	22,4 s
8n	7,98 d	4,42 m		4,15 m	3,41 m	3,90 s	6,91 s, 6,85 s	2,47 s, 2,44 s, 2,29 s	26,5 s

TABLA RMN14.- Continuación.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(C6H2)	δ(Me)	δ(P)
9n	8,05 d	4,67 d		4,62 m	4,17 m	4,13 s	6,66 a	2,30s, 2,23 s, 2,01 s	38,2 d , -11,4 d
10n	8,00 d	4,64 d		4,48 m	3,77 m	4,01 s	6,36 s, 6,15 s	2,15 s, 2,06 s, 1,74 s	52,6 d, 37,9 d
11n	7,94 d	4,66 d		4,40 m	3,61 m	3,99 s	6,36 s, 6,02 s	2,26 s, 2,04 s, 1,84 s	14,5 d, -11,2 d
12n	7,95 d	4,67 d		4,39 m	3,74 m	3,98 s	6,40 s, 6,18 s	2,15 s, 2,11 s, 1,84 s	20,5 d , 13,2 d
13n	8,02 d	4,75 a		4,48 a	4,15 a	4,13 s	6,32 s, 6,19 s	2,49 s, 2,27 s, 1,96 s	30,0 d, 22,3 d
14n	8,05 d	4,69 d		4,59 m	4,21 a	3,86 s	6,48 s, 6,43 s	2,19 s, 2,01 s, 1,76 s	57,1 d, 47,3 d
15n	9,14 a	5,19 a		4,87 a	4,81 a	4,52 s	6,84 s, 6,61 s	2,36 s, 2,20 s, 1,97 s	-141,6 h
16n	9,51 a	5,21 a		4,70 a	4,58 a	4,49 s	6,70 s, 6,97 s	2,39 s, 2,21 s, 1,96 s	-141,6 h

Otras señales:

Compuesto **1j**, δ(Me)= 1,7 s. Compuesto **15n,16n**, δ(Ph)= 6,6-7,0 ppm

TABLA RMN15.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **o**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(Ha)	δ(Hb)	δ(Hc)	δ(P)
o	6,95 s	4,57 ta		4,31 ta		4,12 s	7,10 d	7,44 t	7,17 t	
o*	6,99 s	4,58ta		4,30 ta		4,13 s	7,17 d,	7,42 t	7,14 t	
1o		4,90 a		4,68 a	4,30 a	4,09 s	6,8-8,1			
2o	7,65 s	5,15 a		4,38 a	4,32 a	4,16 s	7,1-7,7			
3o	6,92 s	4,54 ta		4,30 ta		4,09 s	7,07 d	7,32 t,	7,15 t	29,9 s
4o	6,94 s	4,457 ta		4,32 ta		4,13 s	7,10 d	7,8-,7,3	7,18 t	27,3 s
5o	6,92 s	4,54 a		4,29 a	4,10 a	4,42 s	7,9-7,0			28,8 s
6o	6,96 s	4,58 a		4,33 a	422 a	4,48 s	8,0-7,0,			28,8 d, -14,8 d
7o	6,96 s	4,58 a		4,33 a	4,18 a	4,14 s	8,0-7,0,			25,3 d, -26,2 d

* dmso

Otras señales:

Compuesto **3o** y **4o**, δ(-CH=CH-)= *ca.* 4,4m. Compuesto **6o**, δ(Ph)= 6,7-6,3

TABLA RMN16.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **p**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(NCH_2)	δ(CH_2)	δ(P)
p	8,07s	4,58 ta		4,33 ta		4,05 s	3,80 d	3,16 a,	
1p	8,14s	4,80 a		4,52 a	4,61 a	4,33s	4,01 a	3,17 a	
2p	8,68 d	4,67 a		4,50 a	4,25 a	4,07 s	4,46 a	3,16 a,	31,62 s

	δ(Ha)	δ(Hb)	δ(Hc)	δ(Hd)
p	7,12 m	7,60 t	7,20 d	8,56 d
1p	8,6-7,3			
2p	8,7-7,2			

TABLA RMN17.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **q**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(Ph)	δ(NCH_2)	δ(CH_2P)	δ(P)
q	8,08 s	4,58 ta		4,37 ta		4,17 s	7,32-7,77	3,49 a	2,37 a	-17,1 s
1q	8,03 s	4,49 a		4,31 a	3,96 a	4,11 s	7,33-7,78	3,11 a	2,67 a	58,3 s
2q	8,05 s	4,54 a		4,33 a	3,97 a	4,13 s	7,34-7,80	2,92 a	2,37 a	59,3 s, 47,0 s
3q	8,08 a	4,58 a		4,37 a	4,07 a	4,17 s	7,13-7,80	3,00 a	2,38 a	56,5 s, 47,3 s
4q	8,10 a	4,67 a		4,15 t	4,26 a	4,15 s	7,10-7,90	2,96 a	2,34 a	59,5 s, 47,0 s
5q	8,29 d	4,78 a		4,62 a	4,09 ad	3,96 s	7,10-7,90s	2,8 a	2,2 a	

TABLA RMN18.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **r**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(Ph)	δ(NCH_2)	δ(CH_2P)	δ(P)
r	8,04 s	4,59 ta		4,33 ta		4,13s	7,20-7,82	2,34 a	2,18 a	-17,1 s
1r	8,43 s	4,77 a		4,65 a	4,03 a	4,25 s	7,55-7,88	3,85 a	2,04 a	59,5 s
2r	oc	4,69 a		4,55 a	4,08 a	4,27 s	7,40-8,00	3,81 a	2,02 a	57,9, 41,6
3r	oc	4,59 a		4,51 a	4,07 a	4,26 s	7,30-7,90	3,80 a	2,01 a	58,2, 46,5
4r	oc	4,61 a		4,50 t	4,06 a	4,24 s	7,20-7,80	3,76 a	2,00 a	58,2, 46,5
5r	oc	4,72 a		4,64 a	4,16 a	4,35 s	6,90-8,80	3,60 a	2,00 a	

TABLA RMN19.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **s**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(Ph_{medio})	δ(Ph_{lados})	δ(Me)	δ(P)
s	8,24 s	4,83 ta		4,49 ta		4,25s	7,21 a	6,71 d	2,31 s	
1s	8,26 s	4,82 a		4,53 a	4,44 a	4,26 s	7,40 a	6,80 a	2,76 s	
2s	8,26 a	4,82 a		4,53 a	4,03a	4,26 s	7,22 a	6,74 d	2,07s	28,7 s
3s	8,27 a	4,82 a		4,53 a	4,06 a	4,26 s		6,76 d	2,04 s	26,8 s

TABLA RMN20.- Datos de RMN ^{1}H y ^{31}P-{^{1}H} para los compuestos derivados del ligando **t**.

	δ(Hi)	δ(H2)	δ(H5)	δ(H3)	δ(H4)	δ(C5H5)	δ(C6H2)	δ(P)
t	8,38 s	4,82 ta		4,50 ta		4,26 s	7,18 a	
1t	8,45 s	4,80 a		4,53 a	4,43 a	4,27 s	7,18 a	
2t	8,45 s	4,81 a		4,54 a	4,44 a	4,27 s	7,19 a	
3t	8,44 a	4,80 a		4,59 a	4,53 a	4,26 s	6,57 a	30,8 d, -24,9 d
4t	8,44 a	4,80 a		4,59 a	4,53 a	4,26 s	6,99 d, 6,54 d	76,7 s, 68,5s, -141,6 h
5t	8,45 a	4,75 a		4,52 a	4,35 a	4,37 s	7,18 a	27,4 s
6t	8,45 a	4,81 a		4,67 a	4,46 a	4,29 s	6,,80 a	28,6 s
7t	oc	4,82 a		4,67 a	4,47 a	4,30 s	6,80 a	29,2 s

TABLA RMN21.- Constantes de acoplamiento para los compuestos derivados de los ligandos **a-v**.

	^3J(H2H3)	^3J(H3H4)	^4J(HiP)	^3J(HMe)	^3J(CH3CH2)	^3J(HEt)
a	N= 3,4					
2a		1,3				
5a		2,2				
6a	N= 3,6		4,2			
7a	N= 3,6		4,0			
8a	N= 3,6		4,3			
b	N= 3,8			4,8		
1b		1,2		4,8		
3b		1,2		5,0		
6b				5,1		
7b				4,9		
8b			3,3			
9b			3,9	4,9		
10b	N= 3,6		3,7	4,6		
11b			2,2	5,1		

TABLA RMN21.- Continuación.

	^3J(H2H3)	^3J(H3H4)	^4J(HiP)	^3J(HMe)	^3J(CH3CH2)	^3J(HEt)
c	N= 3,8				7,4	12,9
2c	N= 3,8				7,4	
3c	N= 2,8				7,4	
5c	N= 3,8		3,7		7,4	12,0
d	N= 3,8					
2d	N= 3,8		4,0			
3d	N= 3,8					
4d	N= 3,8		4,0			
5d	N= 3,2		4,0			
e	N= 1,6					
2e	1,7					
3e	0,9					
4e	2,3	1,9				
5e		2,2				
6e	1,9	2,1				

TABLA RMN21.- Continuación.

	^3J(H2H3)	^3J(H3H4)	^4J(HiP)	^3J(HMe)	^3J(CH3CH2)	^3J(HEt)
f				3,9		
1f	1,1			4,6		
2f	3,2			4,5		
3f	3,6			4,6		
4f				4,9		
5f	2,1	2,1		4,9		
6f				4,9		
g	N= 3,8				7,4	13,0
1g					7,1	
2g	2,2	2,9			7,3	12,5
3g		2,7			7,6	
5g					6,1	
h	N= 4,2					

TABLA RMN21.- Continuación.

	^3J(H3H4)	^3J(H4H5)	^4J(H3H5)	^4J(HiP)	J(PP)
k	2,7	2,7	1,4		
2k	2,7			7,4	
3k				8,1	
4k				7,1	
5k	2,4			8,1	
6k				7,9	20,1
7k				8,1	26,8
8k				8,1	55,3
9k				7,8	43,6
10k	2,4			8,8	
12k				8,1	
13k	2,4			9,1	
14k	2,4				
16k				7,9	
17k				8,1	23,1
18k				7,9	25,2
19k				7,4	53,6
20k					41,9

TABLA RMN21.- Continuación.

	^3J(H3H4)	^3J(H4H5)	^4J(H3H5)	^4J(HiP)	J(PP)
21k	2,4			8,4	
22k				8,2	
23k	2,9			8,1	
l	2,6	2,6	1,7		
2l				9,1	
3l				8,8	
4l				8,8	
5l	2,2			9,5	
6l				8,4	52,0
7l				9,4	26,8
8l				8,8	57,0
9l				8,8	45,3
10l				8,9	
11l				9,1	
12l	2,2			9,1	
16l	2,4				52,0
17l	2,7				26,3
18l	3,0				46,9
19l	2,7				

TABLA RMN21.- Continuación.

	^{3}J(H2H3)	^{3}J(H3H4)	^{4}J(H2H4)	^{4}J(HiP)	^{3}J(PP)
m	N= 4,4				
1m	2,3	2,3	0,9		
2m	2,3	2,3	0,9	6,9	
3m	2,3	3,2		8,3	
4m	2,3	2,3		8,8	
5m	2,3	2,3		7,4	
6m	2,3	2,3		6,5	
7m	2,3	2,3		7,2	15,2
8m	2,3	2,3		6,9	9,4
9m	2,3	2,3		5,6	
10m	2,3	2,3		8,3	
11m	2,3	2,3		8,3	

TABLA RMN21.- Continuación.

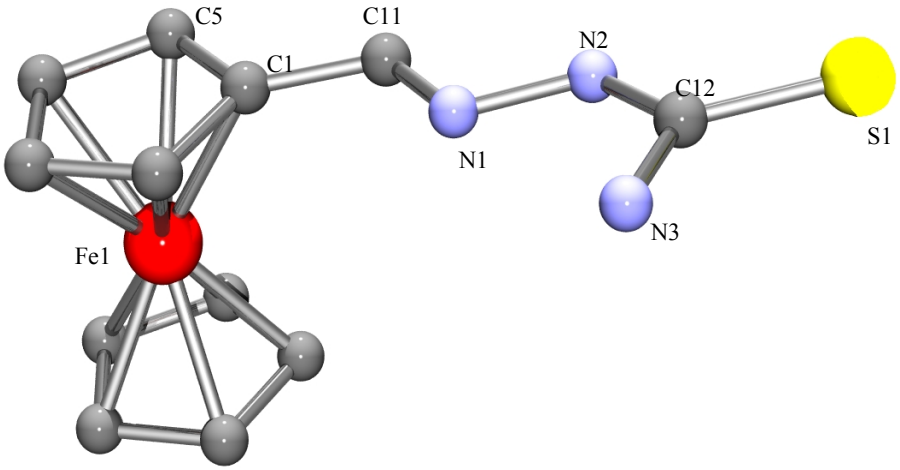
	^{3}J(H2H3)	^{3}J(H3H4)	^{4}J(HiP)	^{4}J(H4P)	^{3}J(PP)
n	N= 3,8				
3n	2,3		7,4		
4n	2,3		7,8		
5n	2,3	2,3	7,4	30,0	
6n	2,3	2,3	7,4	28,6	
7n			7,8	13,4	
9n	2,3		7,8		61,0
10n	2,3	2,3	7,4		18,8
11n	2,7		7,8		18,7
12n	2,3		7,4		19,2
13n			7,8		14,1
14n	1,4		7,9		61,0

TABLA RMN21.- Continuación.

	^3J(Ha)	^3J(Hb)	^4J(Hc)	^4J(Hd)	^3J(PP)
o			8,0		
3o	4,8	4,8	4,50		
4o	7,8		7,5		
6o					69,8
7o					73,8
p	7,6	7,6	7,6		
s	7,5	7,5			
2s	7,8	7,8			
3s	7,8	7,8			
3t					50,1
4t	8,3	8,4			

NOTAS A LAS TABLAS RMN1-RMN21

δ(ppm); J(Hz); s, singlete; d, doblete; dd; doblete de dobletes; t, triplete; dc, doblete de cuadrupletes; ta, triplete aparente; da, doblete aparente; m, multiplete; a, señal ancha; oc, señal ocluida.



Estructura cristalina del ligando **a**

TABLA DC1.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el ligando **a**.

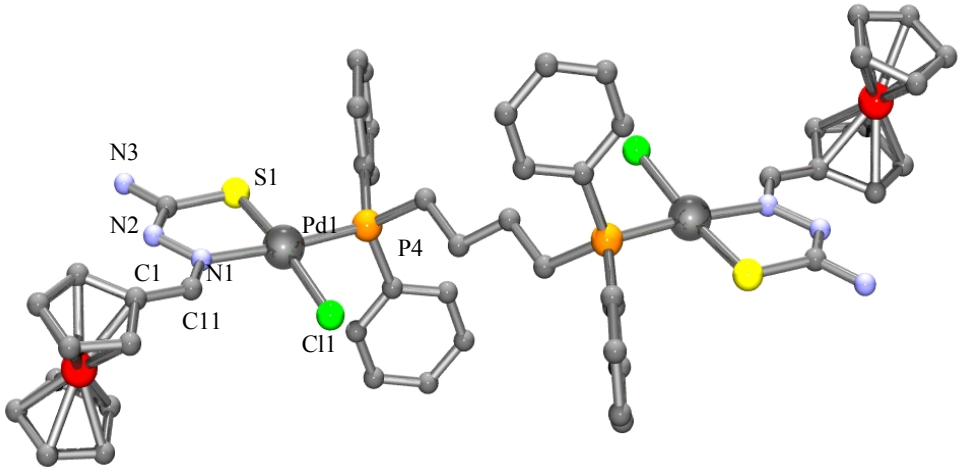
Fórmula empírica	C12H13FeN3S
Masa molecular	287,16
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 5,9143(9) Å, α = 94,999(4)°
	b = 12,7658(19) Å, β = 97,862(4)°
	c = 16,858(3) Å, γ = 97,489(4)°
Volumen	1242,9(3) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,535 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,360 mm^{-1}
F(000)	592
Tamaño del cristal	0,65 x 0,54 x 0,06 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,23 – 30,61°
Intervalo de h, k, l	$-8 \leq h \leq 8$, $-18 \leq k \leq 18$, $-24 \leq l \leq 23$
Reflexiones medidas	19670
Reflexiones independientes	7554 [R(int) = 0,0436]
Datos / restricciones / parámetros	7554 / 0 / 407
Bondad del ajuste según F^2	1,032
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0355, wR2 = 0,0770
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0672, wR2 = 0,0958

TABLA DC2.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el ligando **a**.

Fe(1)-C(3)	2,030(2)
Fe(1)-C(4)	2,031(2)
Fe(1)-C(2)	2,032(2)
S(2)-C(24)	1,694(2)
S(1)-C(12)	1,692(2)
N(1)-C(11)	1,273(3)
N(1)-N(1)	1,384(2)
N(4)-C(23)	1,275(3)
N(4)-N(5)	1,380(2)
C(14)-C(15)	1,421(3)
C(14)-C(13)	1,426(3)
N(2)-C(12)	1,338(3)
N(5)-C(24)	1,337(3)
C(11)-C(1)	1,451(3)
C(24)-N(6)	1,313(3)
C(23)-C(13)	1,444(3)
C(12)-N(3)	1,319(3)
C(7)-C(8)	1,414(4)
C(22)-C(18)	1,375(5)

TABLA DC3.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el ligando **a**.

C(13)-Fe(1)-C(4)	40,52(11)
C(3)-Fe(1)-C(2)	40,74(10)
C(4)-Fe(1)-C(2)	68,62(11)
C(3)-Fe(1)-C(9)	120,33(11)
C(4)-Fe(1)-C(9)	106,20(11)
C(2)-Fe(1)-C(9)	156,18(11)
C(11)-N(1)-N(2)	115,59(18)
C(12)-N(2)-N(1)	120,18(18)
N(1)-C(11)-C(1)	121,0(2)
N(3)-C(12)-N(2)	117,1(2)
N(3)-C(12)-S(1)	123,18(18)
N(2)-C(12)-S(1)	119,64(16)
C(4)-C(5)-C(1)	108,3(2)
C(1)-C(5)-Fe(1)	70,39(12)
C(4)-C(3)-C(2)	108,6(2)
C(4)-C(3)-Fe(1)	69,75(14)
C(2)-C(3)-Fe(1)	69,69(13)



Estructura cristalina del compuesto **6a**

TABLA DC4.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **6a**.

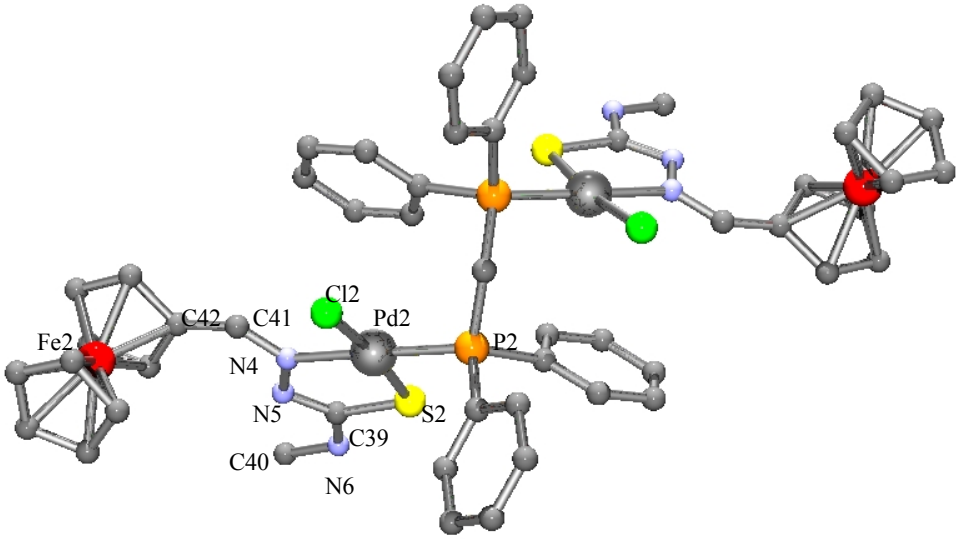
Fórmula empírica	C52H52Cl2Fe2N6P2Pd2S2
Masa molecular	1282,52
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 10,339(3) Å, α = 90°
	b = 17,785(5) Å, β = 93,389(5)°
	c = 13,894(4) Å, γ = 90º
Volumen	2550,4(12) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,670 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,544 mm^{-1}
F(000)	1292
Tamaño del cristal	0,34 x 0,29 x 0,009 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,86 – 26,43°
Intervalo de h, k, l	$5 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 22$, $-17 \leq l \leq 16$
Reflexiones medidas	13790
Reflexiones independientes	5209 [R(int) = 0,0621]
Datos / restricciones / parámetros	5209 / 0 / 307
Bondad del ajuste según F^2	0,955
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0457, wR2 = 0,0762
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1219, wR2 = 0,0883

TABLA DC5.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **6a**.

Pd(1)-N(1)	2,107(5)
Pd(1)-S(1)	2,2436(17)
Pd(1)-P(4)	2,2543(16)
S(1)-C(12)	1,776(6)
N(1)-C(11)	1,281(6)
N(2)-C(12)	1,280(7)
N(1)-N(2)	1,390(6)
Pd(1)-Cl(1)	2,3397(16)
Fe(2)-C(7)	1,995(7)
Fe(2)-C(2)	2,015(6)
P(4)-C(15)	1,775(6)
C(23)-C(22)	1,372(9)
N(3)-C(12)	1,344(7)
C(20)-C(19)	1,375(7)
C(20)-C(15)	1,370(7)
C(5)-C(4)	1,421(8)
C(3)-C(4)	1,372(8)

TABLA DC6.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **6a**.

N(1)-Pd(1)-S(1)	83,37(15)
N(1)-Pd(1)-P(4)	175,04(14)
S(1)-Pd(1)-P(4)	92,54(6)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	94,47(15)
S(1)-Pd(1)-Cl(1)	173,41(6)
P(4)-Pd(1)-Cl(1)	89,90(6)
C(8)-Fe(2)-C(9)	41,1(3)
C(10)-Fe(2)-C(3)	160,5(4)
C(12)-S(1)-Pd(1)	96,6(2)
C(15)-P(4)-C(21)	104,8(3)
C(21)-P(4)-Pd(1)	114,8(2)
C(11)-N(1)-N(2)	115,9(5)
C(11)-N(1)-Pd(1)	124,2(4)
N(2)-N(1)-Pd(1)	119,9(4)
C(12)-N(2)-N(1)	113,3(5)
C(26)-C(21)-P(4)	118,3(5)
C(22)-C(21)-P(4)	122,0(5)
N(3)-C(12)-S(1)	115,2(5)



Estructura cristalina del compuesto **7b**

TABLA DC7.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **7b**.

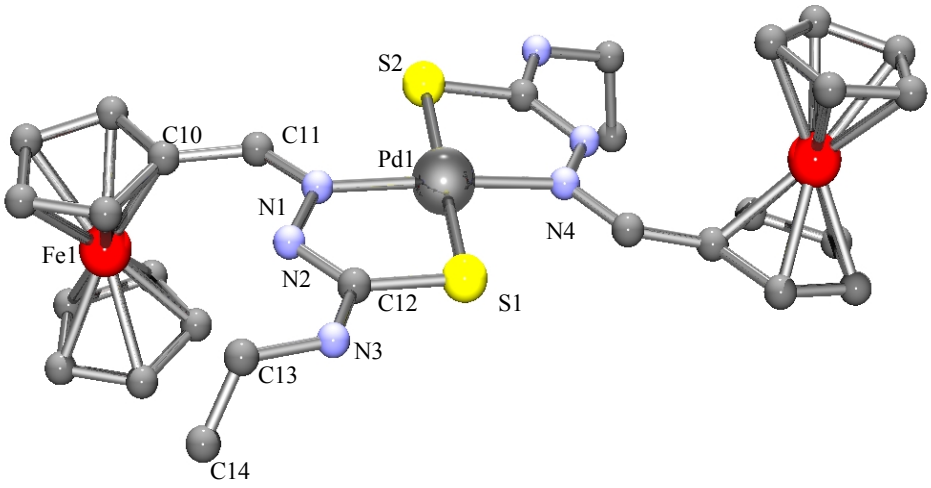
Fórmula empírica	C53H52Cl8Fe2N6P2Pd2S2
Masa molecular	1507,17
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 15,408(4) Å, α = 90°
	b = 8,750(2) Å, β = 94,400(5)°
	c = 22,489(5) Å, γ = 90º
Volumen	3023,0(12) $Å^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1,656 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,572 mm^{-1}
F(000)	1508
Tamaño del cristal	0,36 x 0,33 x 0,31 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,33 – 26,44°
Intervalo de h, k, l	-14 ≤ h ≤ 19, -10 ≤ k ≤ 10, -28≤ l ≤ 28
Reflexiones medidas	16756
Reflexiones independientes	6147 [R(int) = 0,1091]
Datos / restricciones / parámetros	6147 / 0 / 339
Bondad del ajuste según F^2	0,081
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0550, wR2 = 0,1196
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,2005, wR2 = 0,1851

TABLA DC8.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **7b**.

Pd(2)-N(4)	2,079(9)
Pd(2)-S(2)	2,242(3)
Pd(2)-P(2)	2,257(3)
Pd(2)-Cl(2)	2,350(3)
Fe(2)-C(48)	1,990(13)
Fe(2)-C(44)	2,032(13)
P(2)-C(33)	1,808(10)
P(2)-C(26)	1,815(7)
S(2)-C(39)	1,773(11)
Cl(5)-C(52)	1,751(13)
Cl(4)-C(52)	1,666(13)
N(4)-C(41)	1,285(12)
N(4)-N(5)	1,401(10)
N(5)-C(39)	1,296(13)
N(6)-C(39)	1,313(12)
C(33)-C(38)	1,367(12)
C(51)-C(49)	1,390(17)
C(27)-C(32)	1,399(13)
C(29)-C(28)	1,402(14)

TABLA DC9.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **7b**.

N(4)-Pd(2)-S(2)	83,1(3)
N(4)-Pd(2)-P(2)	178,0(3)
S(2)-Pd(2)-P(2)	94,89(11)
N(4)-Pd(2)-Cl(2)	94,2(3)
S(2)-Pd(2)-Cl(2)	171,99(11)
P(2)-Pd(2)-Cl(2)	87,86(10)
C(48)-Fe(2)-C(49)	40,0(5)
C(33)-P(2)-C(26)	104,1(5)
C(33)-P(2)-C(27)	105,0(5)
C(33)-P(2)-Pd(2)	109,3(3)
C(27)-P(2)-Pd(2)	119,5(3)
C(41)-N(4)-Pd(2)	124,1(7)
N(5)-N(4)-Pd(2)	121,0(6)
N(5)-C(39)-N(6)	118,9(10)
N(5)-C(39)-S(2)	125,6(8)
N(4)-C(41)-C(42)	130,0(10)
C(42)-C(46)-Fe(2)	68,7(6)
C(46)-C(45)-C(44)	111,1(127)



Estructura cristalina del compuesto **1c**

TABLA DC10.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **1c**.

Fórmula empírica	C28H32N6Fe2PdS2
Masa molecular	734,84
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
Dimensiones de la celda unidad	a = 11,808(4) Å, α = 90°
	b = 14,095(4) Å, β = 90,801(6)°
	c = 26,830(9) Å, γ = 90º
Volumen	4465(2) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,726 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,570 mm^{-1}
F(000)	2348
Tamaño del cristal	0,32 x 0,16 x 0,11 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,52 – 26,44°
Intervalo de h, k, l	$-8 \leq h \leq 14$, $-10 \leq k \leq 17$, $-33 \leq l \leq 32$
Reflexiones medidas	28562
Reflexiones independientes	9129 [R(int) = 0,1193]
Datos / restricciones / parámetros	9129 / 0 / 529
Bondad del ajuste según F^2	0,800
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0476, wR2 = 0,0836
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,2015, wR2 = 0,1202

TABLA DC11.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **1c**.

C(2)-Fe(1)	2,021(10)
C(11)-N(1)	1,303(9)
C(12)-N(2)	1,310(9)
C(12)-N(3)	1,330(9)
C(12)-S(1)	1,718(9)
C(15)-N(5)	1,312(9)
C(15)-S(2)	1,732(9)
C(16)-N(6)	1,444(10)
C(18)-N(4)	1,291(9)
C(19)-C(23)	1,439(10)
C(21)-Fe(2)	2,015(9)
C(42)-Fe(2)	2,021(9)
N(1)-N(2)	1,367(8)
N(1)-Pd(1)	2,029(7)
N(4)-N(5)	1,375(8)
N(4)-Pd(1)	2,030(7)
S(1)-Pd(1)	2,278(2)
S(2)-Pd(1)	2,291(2)
C(38)-C(39)	1,456(10)

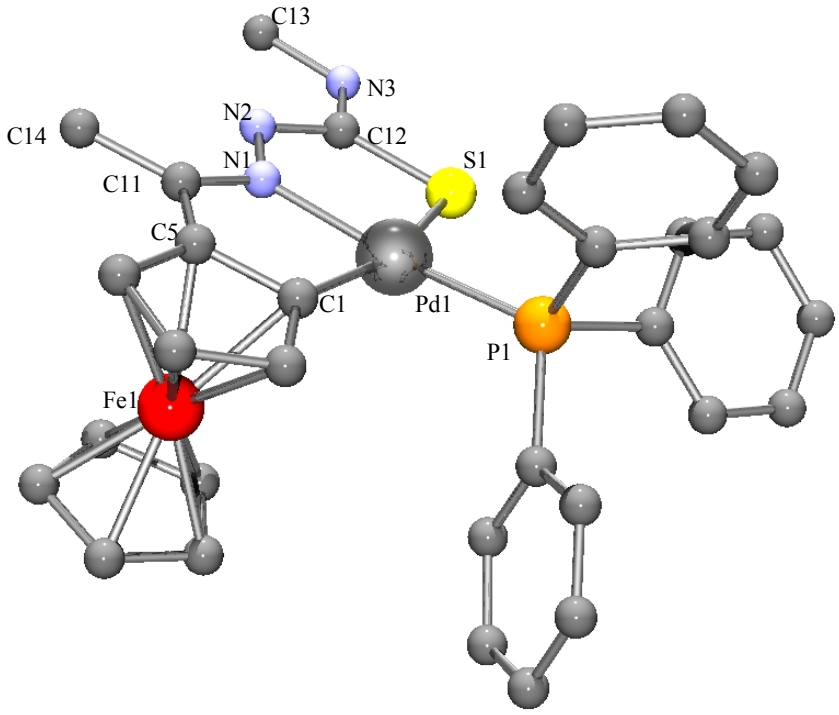
TABLA DC12.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **1c**.

C(2)-C(1)-C(5)	109,5(11)
C(2)-C(1)-Fe(1)	68,9(6)
N(1)-C(11)-C(10)	130,5(8)
N(2)-C(12)-N(3)	118,1(9)
N(3)-C(12)-S(1)	117,7(7)
C(11)-N(1)-N(2)	116,2(8)
C(11)-N(1)-Pd(1)	121,6(6)
N(2)-N(1)-Pd(1)	121,7(5)
C(12)-N(2)-N(1)	114,3(8)
C(12)-N(3)-C(13)	125,4(9)
C(18)-N(4)-N(5)	113,1(7)
C(18)-N(4)-Pd(1)	124,4(6)
N(5)-N(4)-Pd(1)	122,3(5)
C(15)-N(5)-N(4)	112,6(7)
C(15)-N(6)-C(16)	124,0(8)
C(12)-S(1)-Pd(1)	97,3(3)
C(15)-S(2)-Pd(1)	95,9(3)

TABLA DC12.- Continuación.

C(2)-Fe(1)-C(3)	40,7(4)
C(9)-Fe(1)-C(6)	68,8(4)
N(4)-Pd(1)-S(1)	97,9(2)
N(1)-Pd(1)-S(1)	82,4(2)
N(4)-Pd(1)-S(2)	82,8(2)
N(1)-Pd(1)-S(2)	97,2(2)
S(1)-Pd(1)-S(2)	177,53(9)

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Estructura cristalina del compuesto **5f**

TABLA DC13.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **5f**.

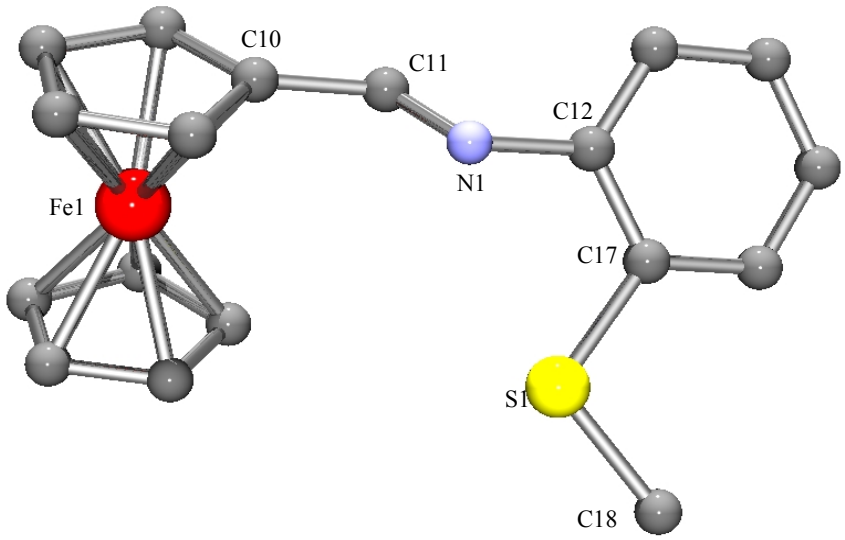
Fórmula empírica	C32H30FeN3PPdS
Masa molecular	681,91
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11,134(2) Å, α = 75,781(19)°
	b = 11,807(3) Å, β = 75,92(2)°
	c = 12,418(4) Å, γ = 70,355(19)º
Volumen	1467,1(7) $Å^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1,544 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,259 mm^{-1}
F(000)	692
Tamaño del cristal	0,40 x 0,12 x 0,04 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	2,28 – 25,87°
Intervalo de h, k, l	-13 ≤ h ≤ 0, -14 ≤ k ≤ 13, -15≤ l ≤14
Reflexiones medidas	5968
Reflexiones independientes	5660 [R(int) = 0,0977]
Datos / restricciones / parámetros	5560 / 0 / 354
Bondad del ajuste según F^2	0,927
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0511, wR2 = 0,088
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,2655, wR2 = 0,1229

TABLA DC14.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **5f**.

Pd(1)-C(1)	2,002(8)
Pd(1)-N(1)	2,067(6)
Pd(1)-P(1)	2,245(2)
Pd(1)-S(1)	2,343(2)
Fe(1)-C(10)	2,024(9)
Fe(1)-C(7)	2,027(8)
Fe(1)-C(1)	2,075(7)
P(1)-C(21)	1,827(8)
P(1)-C(27)	1,832(7)
P(1)-C(15)	1,838(8)
S(1)-C(12)	1,763(8)
N(2)-C(12)	1,304(9)
N(2)-N(1)	1,382(7)
N(1)-C(11)	1,285(8)
N(3)-C(12)	1,349(9)
N(3)-C(13)	1,449(9)
C(16)-C(17)	1,357(11)
C(6)-C(7)	1,377(12)
C(6)-C(10)	1,393(13)

TABLA DC15.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **5f**.

C(1)-Pd(1)-N(1)	81,0(3)
C(1)-Pd(1)-P(1)	94,4(2)
N(1)-Pd(1)-P(1)	170,04(16)
C(1)-Pd(1)-S(1)	162,2(2)
N(1)-Pd(1)-S(1)	81,33(19)
P(1)-Pd(1)-S(1)	103,47(8)
C(10)-Fe(1)-C(7)	66,7(4)
C(21)-P(1)-C(27)	102,0(3)
C(21)-P(1)-Pd(1)	116,3(3)
C(27)-P(1)-Pd(1)	112,8(3)
C(15)-P(1)-Pd(1)	116,8(2)
C(12)-S(1)-Pd(1)	96,0(3)
C(11)-N(1)-N(2)	119,6(6)
C(11)-N(1)-Pd(1)	116,6(5)
N(2)-N(1)-Pd(1)	123,8(5)
N(2)-C(12)-N(3)	117,4(8)
N(2)-C(12)-S(1)	126,2(6)



Estructura cristalina del ligando **m**

TABLA DC16.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el ligando **m**.

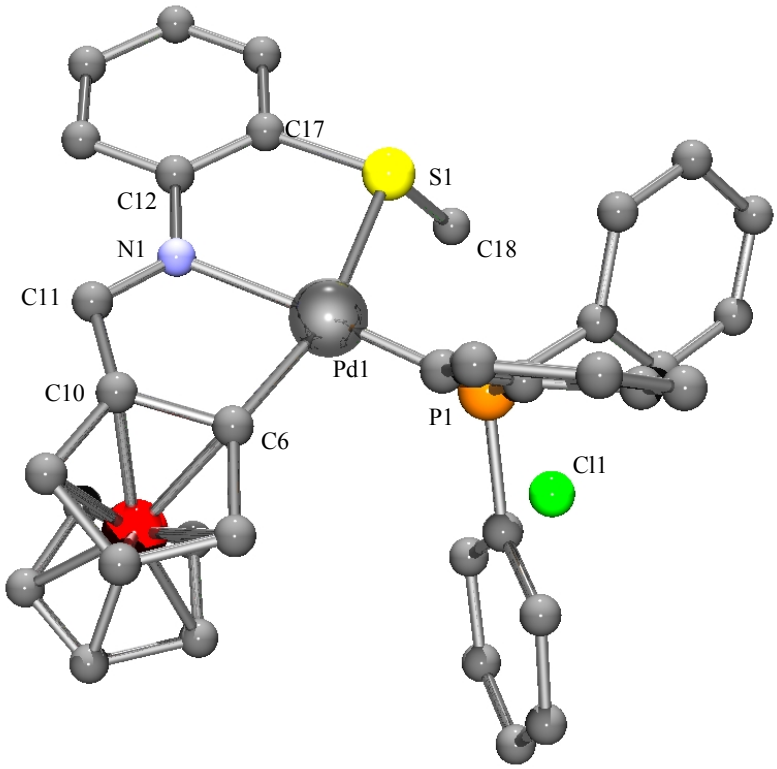
Fórmula empírica	C18H17FeNS
Masa molecular	335,24
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10,587(2) Å, α = 94,910(3)°
	b = 10,756(2) Å, β = 998,864(4)°
	c = 14,033(3) Å, γ = 94,761(4)º
Volumen	1565,7(5) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,422 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,088 mm^{-1}
F(000)	696
Tamaño del cristal	0,30 x 0,29 x 0,27 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,48 – 26,39°
Intervalo de h, k, l	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -0 ≤ l ≤ 17
Reflexiones medidas	6277
Reflexiones independientes	6277 [R(int) = 0,0000]
Datos / restricciones / parámetros	6277 / 0 / 379
Bondad del ajuste según F^2	0,996
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0382, wR2 = 0,0816
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0767, wR2 = 0,0983

TABLA DC17.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el ligando **m**.

Fe(1)-C(1)	2,012(4)
Fe(1)-C(2)	2,023(4)
Fe(1)-C(9)	2,030(3)
Fe(1)-C(8)	2,042(3)
S(1)-C(17)	1,761(3)
S(1)-C(18)	1,789(3)
N(1)-C(1)	1,267(4)
N(1)-C(12)	1,417(4)
C(1)-C(2)	1,336(7)
C(1)-C(5)	1,350(7)
C(2)-C(3)	1,330(6)
C(6)-C(7)	1,415(4)
C(7)-C(8)	1,407(4)
C(12)-C(13)	1,381(4)

TABLA DC18.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el ligando **m**.

C(1)-Fe(1)-C(5)	39,2(2)
C(10)-Fe(1)-C(8)	68,51(12)
C(17)-S(1)-C(18)	68,62(11)
C(3)-Fe(1)-C(9)	104,00(16)
C(11)-N(1)-C(12)	117,8(3)
C(2)-C(1)-C(5)	109,9(5)
C(1)-C(5)-Fe(1)	70,3(2)
C(8)-C(7)-C(6)	108,2(3)
C(9)-C(10)-C(11)	125,3(3)
C(11)-C(10)-Fe(1)	120,2(2)
N(1)-C(11)-C(10)	123,4(3)
C(13)-C(12)-N(1)	122,3(3)
C(17)-C(12)-N(1)	118,0(3)
C(16)-C(17)-S(1)	125,1(3)
C(12)-C(17)-S(1)	116,1(2)



Estructura cristalina del compuesto **11m**

TABLA DC19.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **11m**.

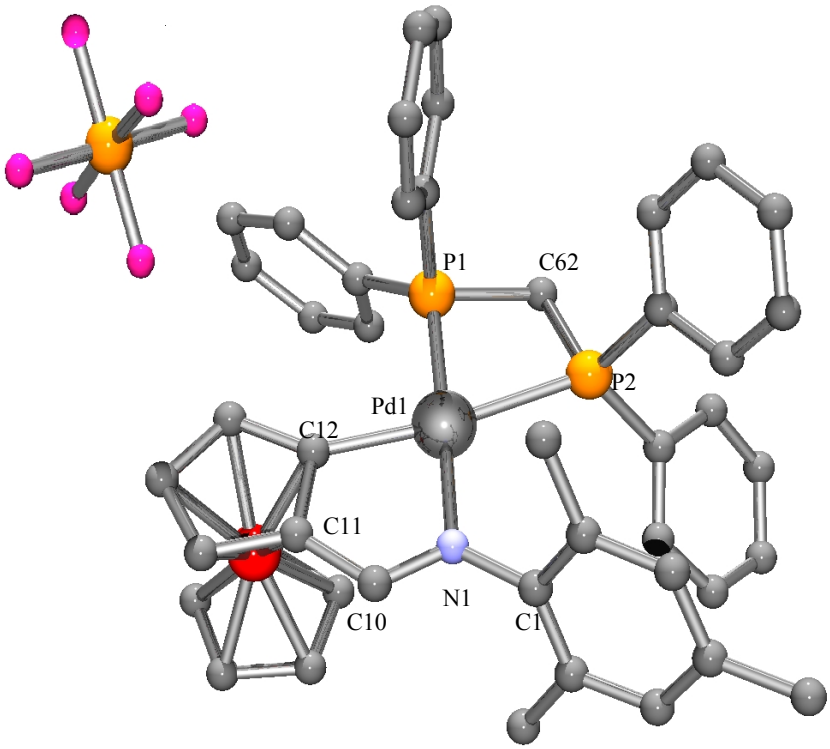
Fórmula empírica	C36H31ClFeNPPdS
Masa molecular	738,35
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10,566(5) Å, α = 81,825(8)°
	b = 12,938(6) Å, β = 78,419(9)°
	c = 13,732(6) Å, γ = 71,738(8)°
Volumen	1740,1(13) $Å^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1,409 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,140 mm^{-1}
F(000)	748
Tamaño del cristal	0,16 x 0,13 x 0,04 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,52 – 23,36°
Intervalo de h, k, l	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -0≤ l ≤ 15
Reflexiones medidas	5010
Reflexiones independientes	5010 [R(int) = 0,0000]
Datos / restricciones / parámetros	5010 / 0 / 379
Bondad del ajuste según F^2	0,997
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0970, wR2 = 0,2762
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1881, wR2 = 0,3534

TABLA DC20.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **11m**.

C(19)-P(1)	1,787(18)
C(5)-C(4)	1,37(4)
C(5)-Fe(1)	2,04(2)
C(31)-P(1)	1,83(2)
C(18)-S(1)	1,84(2)
C(25)-P(1)	1,842(18)
Pd(1)-C(6)	1,997(18)
Pd(1)-N(1)	2,112(15)
Pd(1)-P(1)	2,264(5)
Pd(1)-S(1)	2,378(5)
Fe(1)-C(10)	2,018(18)
Fe(1)-C(7)	2,088(19)
S(1)-C(17)	1,79(2)
N(1)-C(11)	1,27(2)
N(1)-C(12)	1,40(2)
C(13)-C(14)	1,37(3)
C(2)-C(1)	1,39(3)

TABLA DC21.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **11m**.

C(20)-C(19)-P(1)	118,3(13)
C(24)-C(19)-P(1)	122,8(15)
C(1)-C(5)-Fe(1)	71,7(14)
C(32)-C(31)-P(1)	124,9(16)
C(36)-C(31)-P(1)	117,0(15)
C(6)-Pd(1)-N(1)	81,3(7)
C(6)-Pd(1)-P(1)	94,4(6)
N(1)-Pd(1)-P(1)	174,8(4)
C(6)-Pd(1)-S(1)	164,1(6)
N(1)-Pd(1)-S(1)	82,8(4)
P(1)-Pd(1)-S(1)	101,42(18)
C(19)-P(1)-Pd(1)	114,2(6)
C(31)-P(1)-Pd(1)	110,8(6)
C(25)-P(1)-Pd(1)	115,4(6)
C(17)-S(1)-C(18)	101,9(10)
C(17)-S(1)-Pd(1)	98,8(6)
C(18)-S(1)-Pd(1)	109,5(8)
N(1)-C(11)-C(10)	118,0(17)



Estructura cristalina del compuesto **9n**

TABLA DC22.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **9n**.

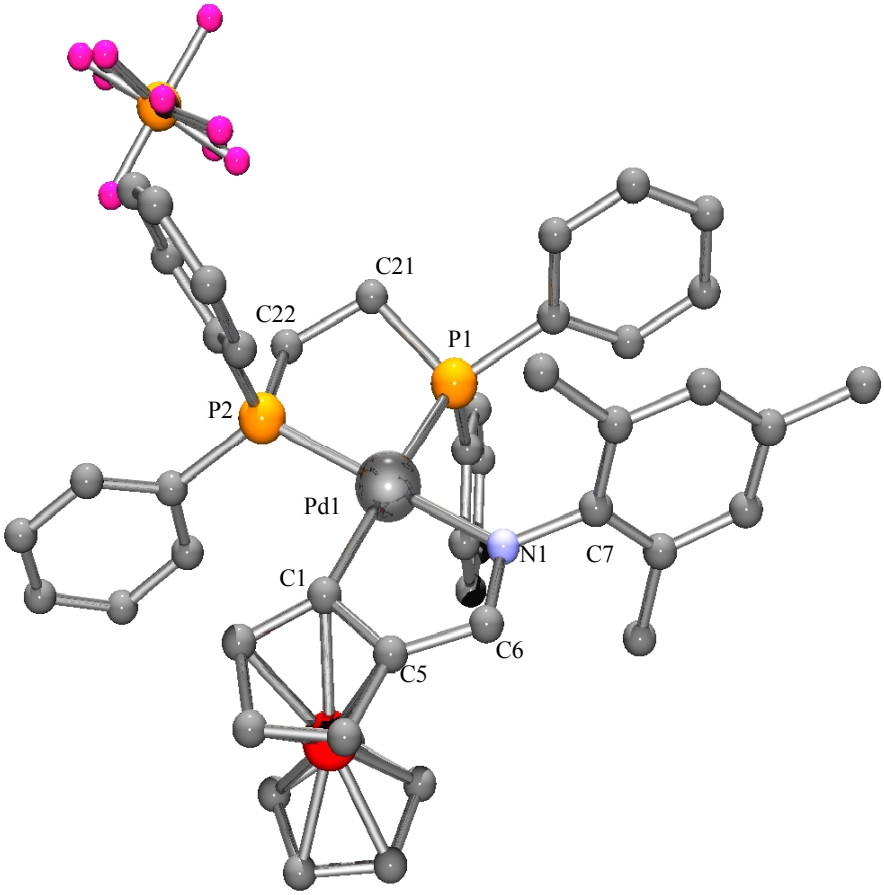
Fórmula empírica	C45H42F6FeNP3Pd
Masa molecular	965,96
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 10,7021(12) Å, α = 77,689(17)°
	b = 11,3405(22) Å, β = 81,046(11)°
	c = 17,9757(20) Å, γ = 84,908(12)º
Volumen	2102,0(5) $Å^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1,526 mg/m^3
Coeficiente de absorción	0,947 mm^{-1}
F(000)	980
Tamaño del cristal	0,40 x 0,32 x 0,20 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	2,56 – 30,41°
Intervalo de h, k, l	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 0, -25≤ l ≤ 25
Reflexiones medidas	13298
Reflexiones independientes	12713 [R(int) = 0,0694]
Datos / restricciones / parámetros	12713 / 0 / 517
Bondad del ajuste según F^2	0,961
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0716, wR2 = 0,1691
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,2372, wR2 = 0,2221

TABLA DC23.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **9n**.

Pd(1)-C(12)	2,023(6)
Pd(1)-N(1)	2,142(5)
Pd(1)-P(1)	2,2359(17)
Pd(1)-P(2)	2,4141(19)
N(1)-C(10)	1,279(8)
N(1)-C(1)	1,431(7)
C(3)-C(4)	1,383(10)
C(12)-Fe(1)	2,036(6)
C(20)-Fe(1)	2,041(9)
P(2)-C(51)	1,810(6)
P(2)-C(41)	1,815(7)
P(2)-C(61)	1,855(6)
C(21)-P(1)	1,799(6)
C(31)-P(1)	1,796(6)
C(61)-P(1)	1,844(7)
P(3)-F(4)	1,532(7)
P(3)-F(1)	1,539(7)

TABLA DC24.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **9n**.

C(12)-Pd(1)-N(1)	80,0(2)
C(12)-Pd(1)-P(1)	98,35(18)
N(1)-Pd(1)-P(1)	172,75(14)
C(12)-Pd(1)-P(1)	170,43(18)
N(1)-Pd(1)-P(2)	109,53(15)
P(1)-Pd(1)-P(2)	72,33(6)
C(10)-N(1)-C(1)	120,4(5)
C(10)-N(1)-Pd(1)	113,7(4)
C(1)-N(1)-Pd(1)	125,8(4)
C(6)-C(1)-N(1)	121,5(6)
C(2)-C(1)-N(1)	117,2(6)
N(1)-C(10)-C(11)	117,2(6)
C(15)-C(11)-C(10)	134,1(6)
C(61)-P(2)-Pd(1)	90,7(2)
C(26)-C(21)-P(1)	121,2(5)
P(1)-C(61)-P(2)	96,0(3)
F(2)-P(3)-F(5)	91,3(7)
C(61)-P(1)-Pd(1)	96,8(2)



Estructura cristalina del compuesto **10n**

TABLA DC25.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **10n**.

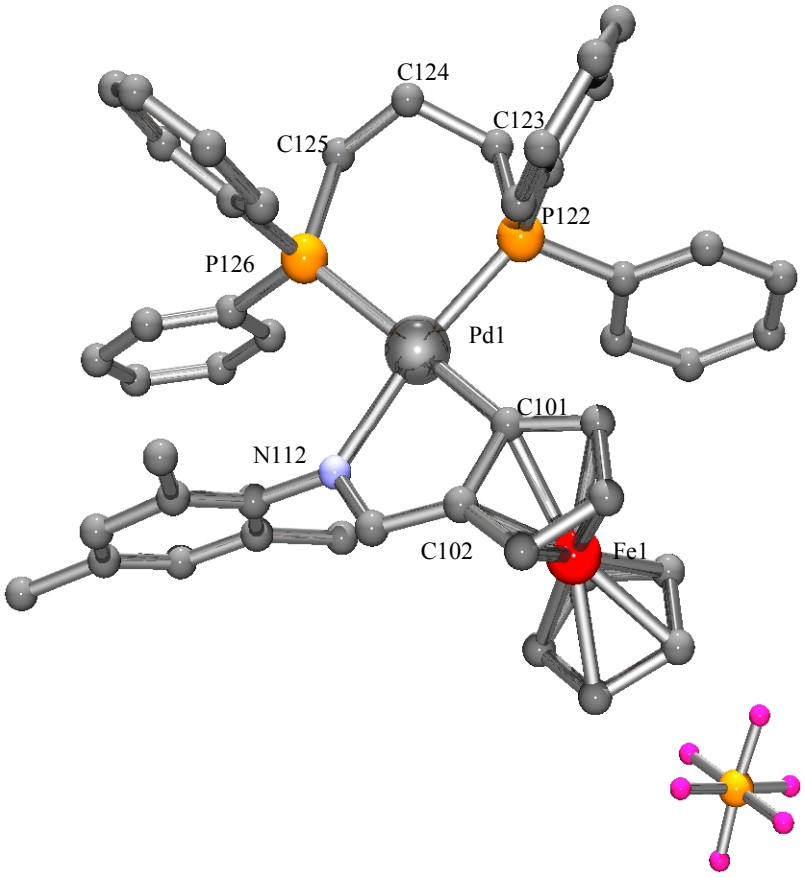
Fórmula empírica	C47H45Cl3F6FeNP3Pd
Masa molecular	1099,35
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensiones de la celda unidad	a= 11,3911(6) Å, α= 90º
	b= 22,2331(12) Å, β=100,7240(10)°
	c= 19,5426(11) Å, γ= 90º
Volumen	4862,9(5) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,502 mg/m^3
Coeficiente de absorción	0,988 mm^{-1}
F(000)	2224
Tamaño del cristal	0,55 x 0,25 x 0,05 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,40 – 25,00°
Intervalo de h, k, l	$-13 \leq h \leq 13$, $-26 \leq k \leq 26$, $-20 \leq l \leq 23$
Reflexiones medidas	25776
Reflexiones independientes	8556 [R(int) = 0,0538]
Datos / restricciones / parámetros	8556 / 70 / 633
Bondad del ajuste según F^2	0,986
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0560, wR2 = 0,1371
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0912 wR2 = 0,1587

TABLA DC26.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **10n**.

Pd(1)-C(1)	2,044(5)
Pd(1)-N(1)	2,129(4)
Pd(1)-P(2)	2,2418(15)
Pd(1)-P(1)	2,3447(14)
Fe(1)-C(5)	2,029(5)
Fe(1)-C(1)	2,086(5)
P(1)-C(29)	1,816(6)
P(1)-C(21)	1,841(6)
P(2)-C(23)	1,808(6)
P(2)-C(22)	1,825(6)
N(1)-C(6)	1,283(7)
N(1)-C(7)	1,454(7)
C(16)-C(17)	1,382(10)
P(3)-F(5)	1,458(9)
P(3)-F(3)	1,501(11)

TABLA DC27.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **10n**.

C(1)-Pd(1)-N(1)	81,09(19)
C(1)-Pd(1)-P(2)	93,88(16)
N(1)-Pd(1)-P(2)	168,93(12)
C(1)-Pd(1)-P(1)	170,89(16)
N(1)-Pd(1)-P(1)	101,25(12)
P(2)-Pd(1)-P(1)	85,26(5)
C(5)-Fe(1)-C(4)	40,8(2)
C(35)-P(1)-C(29)	106,1(3)
C(35)-P(1)-Pd(1)	127,10(19)
C(29)-P(1)-Pd(1)	106,24(19)
C(21)-P(1)-Pd(1)	106,0(2)
C(23)-P(2)-C(41)	107,3(3)
C(22)-P(2)-Pd(1)	108,8(2)
C(6)-N(1)-Pd(1)	113,7(4)
C(7)-N(1)-Pd(1)	127,5(3)
N(1)-C(6)-C(5)	117,2(5)
C(22)-C(21)-Pd(1)	108,3(4)
C(21)-C(22)-P(2)	110,2(4)
F(6)-P(3)-F(1)	90,5(6)



Estructura cristalina del compuesto **11n**

TABLA DC28.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **11n**.

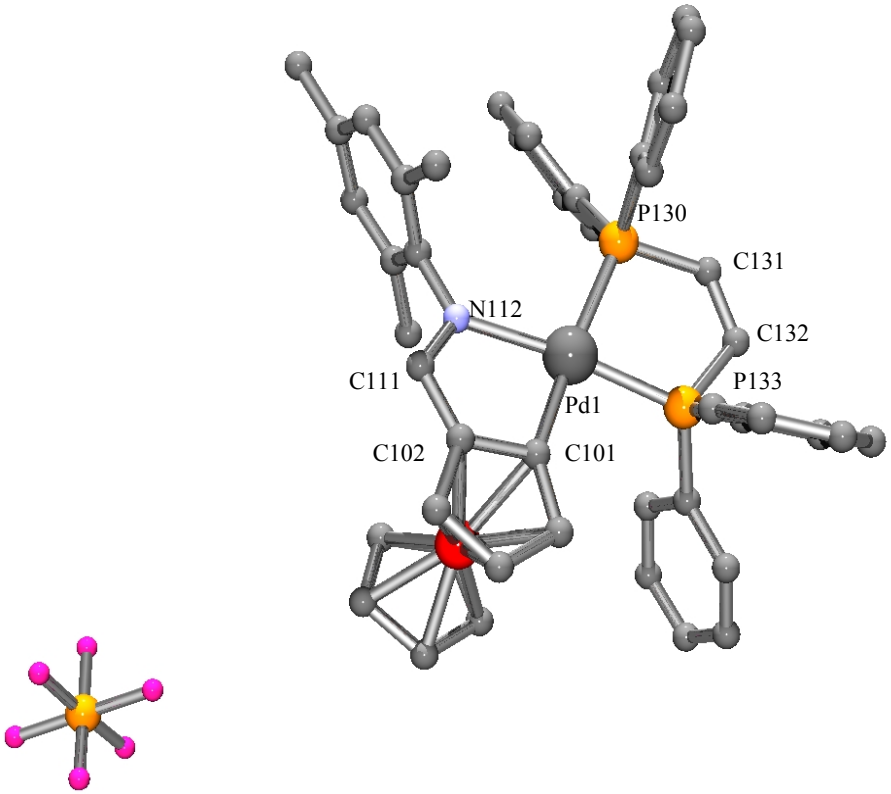
Fórmula empírica	C48H47Cl3F6FeNP3Pd
Masa molecular	1113,43
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 12,763(13) Å, α = 87,84(2)°
	b = 19,874(3) Å, β = 72,43(3)°
	c = 20,354(4) Å, γ = 89,75(5)º
Volumen	4918(5) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,486 mg/m^3
Coeficiente de absorción	0,977 mm^{-1}
F(000)	2228
Tamaño del cristal	0,44 x 0,16 x 0,12 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	2,23 – 26,23°
Intervalo de h, k, l	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 0, -25≤ l ≤ 25
Reflexiones medidas	20137
Reflexiones independientes	19556 [R(int) = 0,0714]
Datos / restricciones / parámetros	19556 / 0 / 1102
Bondad del ajuste según F^2	1,126
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,1128, wR2 = 0,3176
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,3124, wR2 = 0,3895

TABLA DC29.- Distancias de enlace (Å) para el compuesto **11n**.

Pd(1)-C(101)	2,0414
Pd(1)-N(112)	2,1743
Pd(1)-P(122)	2,3670
Pd(1)-P(126)	2,2419
Fe(1)-C(101)	2,0818
C(101)-C(102)	1,4598
C(111)-N(112)	1,2711
N(112)-C(113)	1,4339
P(122)-C(123)	1,8713
P(122)-C(131)	1,8537
P(122)-C(141)	1,8392
C(125)-P(126)	1,8205
P(126)-C(151)	1,8187
P(126)-C(161)	1,8027

TABLA DC30.- Ángulos de enlace (º) para el compuesto **11n**.

C(101)-Pd(1)-N(112)	80,66
C(101)-Pd(1)-P(122)	168,88
C(101)-Pd(1)-P(126)	88,14
N(112)-Pd(1)-P(122)	96,69
N(112)-Pd(1)-P(126)	168,72
P(122)-Pd(1)-P(126)	94,05
C(102)-Fe(1)-C(107)	111,57
Pd(1)-C(101)-C(102)	109,27
Fe(1)-C(103)-C(102)	70,66
C(102)-C(111)-N(112)	119,53
Pd(1)-N(112)-C(111)	111,37
C(111)-N(112)-C(113)	118,89
N(112)-C(113)-C(114)	118,90
Pd(1)-P(122)-C(123)	117,46
Pd(1)-P(122)-C(131)	110,02
P(122)-C(123)-C(124)	114,01
C(123)-C(124)-C(125)	113,24
C(124)-C(125)-P(126)	115,29
Pd(1)-P(126)-C(125)	117,46



Estructura cristalina del compuesto **14n**

TABLA DC31.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **14n**.

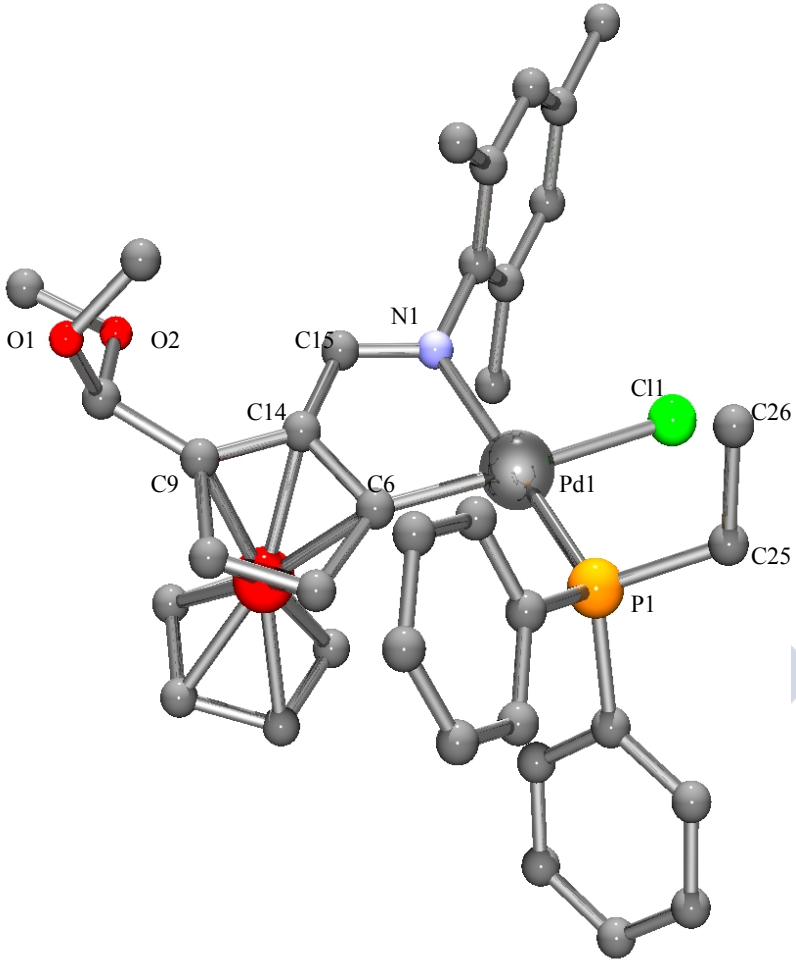
Fórmula empírica	C47H43Cl3F6FeNP3Pd
Masa molecular	1097,39
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 12,637(2) Å, α = 87,455(16)°
	b = 19,167(2) Å, β = 72,180(8)°
	c = 20,960(4) Å, γ = 88,12(2)º
Volumen	4827,5(14) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,500 mg/m^3
Coeficiente de absorción	0,995 mm^{-1}
F(000)	2200
Tamaño del cristal	0,56 x 0,28 x 0,16 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	2,13 – 27,97°
Intervalo de h, k, l	-16 ≤ h ≤ 0, -25 ≤ k ≤ 25, -27≤ l ≤ 26
Reflexiones medidas	24225
Reflexiones independientes	23188 [R(int) = 0,0420]
Datos / restricciones / parámetros	23188 / 0 / 1123
Bondad del ajuste según F^2	1,021
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0577, wR2 = 0,1478
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1835, wR2 = 0,1851

TABLA DC32.- Distancias de enlace (Å) para el compuesto **14n**.

Pd(1)-C(101)	2,0289
Pd(1)-N(112)	2,1418
Pd(1)-P(130)	2,2209
Pd(1)-P(133)	2,3329
Fe(1)-C(101)	2,0901
Fe(1)-C(105)	2,0507
C(101)-C(102)	1,4519
C(111)-N(112)	1,2678
N(112)-C(113)	1,4283
P(130)-C(131)	1,7987
P(130)-C(141)	1,8096
C(132)-P(133)	1,8073
P(133)-C(161)	1,8335
P(133)-C(171)	1,8099
C(141)-C(146)	1,3896
P(10)-F(11)	1,5824
P(10)-F(16)	1,4766

TABLA DC33.- Ángulos de enlace (º) para el compuesto **14n**.

C(101)-Pd(1)-N(112)	81,27
C(101)-Pd(1)-P(130)	91,01
C(101)-Pd(1)-P(133)	172,89
N(112)-Pd(1)-P(130)	172,27
N(112)-Pd(1)-P(133)	101,79
P(130)-Pd(1)-P(133)	85,83
C(101)-Fe(1)-C(108)	163,19
Pd(1)-C(101)-C(102)	109,33
Fe(1)-C(106)-C(107)	70,58
Pd(1)-N(112)-C(111)	113,12
Pd(1)-N(112)-C(113)	128,05
N(112)-C(113)-C(114)	120,30
N(112)-C(113)-C(118)	118,83
Pd(1)-P(130)-C(131)	109,05
Pd(1)-P(130)-C(141)	116,26
P(130)-C(131)-C(132)	118,72
C(131)-C(132)-P(133)	119,86
Pd(1)-P(133)-C(132)	105,29
F(11)-P(10)-F(15)	89,22



Estructura cristalina del compuesto **12k'**

TABLA DC34.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **12k'**.

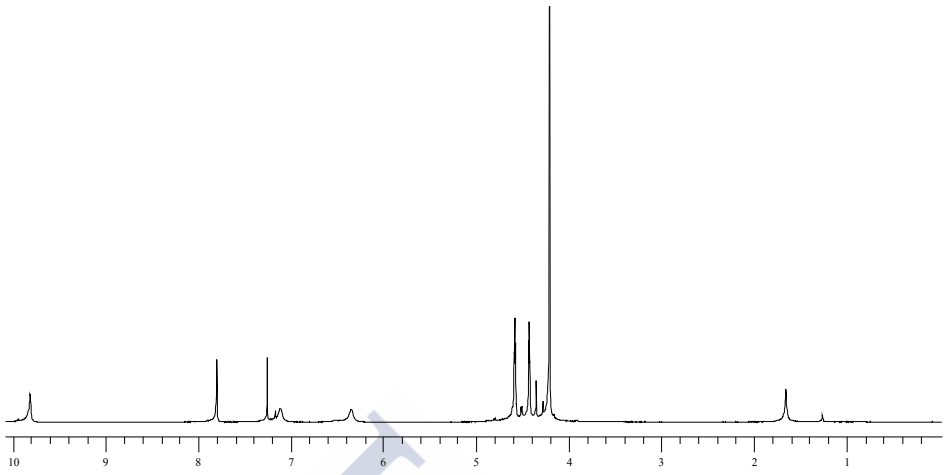
Fórmula empírica	C37H41ClFeNO2PPd
Masa molecular	760,42
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
Dimensiones de la celda unidad	a = 10,4656(4) Å, α = 90°
	b = 16,5292(7) Å, β = 100,791(2)°
	c = 21,0230(8) Å, γ = 90º
Volumen	3572,4(2) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,436 mg/m^3
Coeficiente de absorción	1,062 mm^{-1}
F(000)	1584
Tamaño del cristal	0,23 x 0,13 x 0,11 mm^3
Intervalo de θ para la adquisición de datos	1,58 – 26,41°
Intervalo de h, k, l	$-13 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 26$
Reflexiones medidas	7274
Reflexiones independientes	7274 [R(int) = 0,0000]
Datos / restricciones / parámetros	7274 / 0 / 397
Bondad del ajuste según F^2	1,079
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0458, wR2 = 0,1084
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1252, wR2 = 0,1618

TABLA DC35.- Distancias de enlace (Å) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **12k'**.

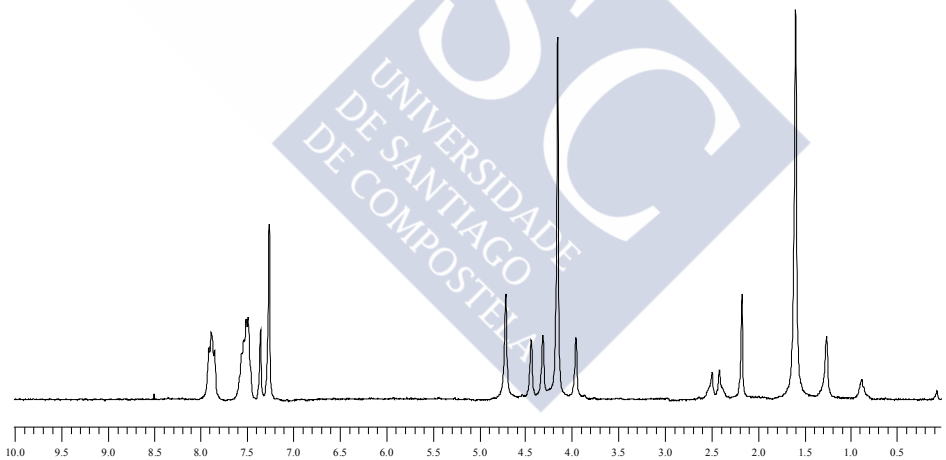
Pd(1)-C(6)	1,984(6)
Pd(1)-N(1)	2,137(5)
Pd(1)-P(1)	2,2448(18)
Pd(1)-Cl(1)	2,3716(16)
Fe(1)-C(14)	2,026(6)
Fe(1)-C(8)	2,027(7)
Fe(1)-C(1)	2,052(7)
P(1)-C(33)	1,811(7)
P(1)-C(25)	1,818(7)
P(1)-C(27)	1,842(7)
O(1)-C(11)	1,411(10)
O(1)-C(10)	1,419(8)
O(2)-C(10)	1,370(9)
O(2)-C(12)	1,427(9)
N(1)-C(15)	1,287(7)
N(1)-C(16)	1,453(7)
C(14)-C(15)	1,429(8)

TABLA DC36.- Ángulos de enlace (º) con sus correspondientes desviaciones estándar entre paréntesis para el compuesto **12k'**.

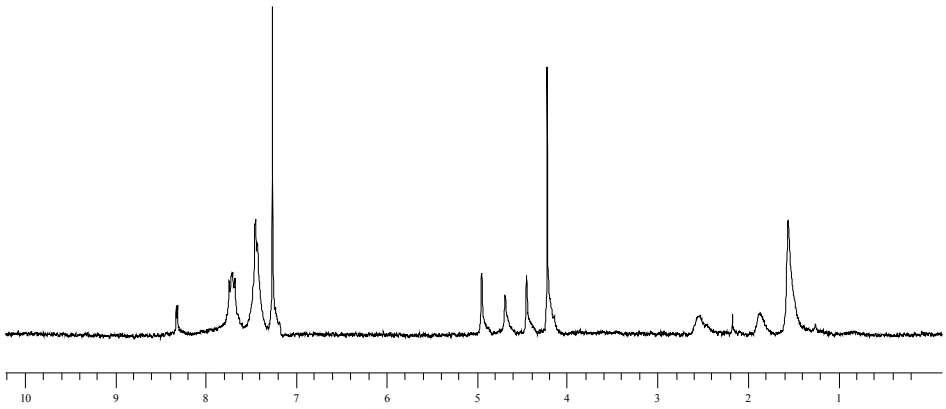
C(6)-Pd(1)-N(1)	80,5(2)
C(6)-Pd(1)-P(1)	94,24(18)
N(1)-Pd(1)-P(1)	169,29(14)
C(6)-Pd(1)-Cl(1)	172,58(19)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	93,65(13)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	92,26(7)
C(14)-Fe(1)-C(9)	41,2(2)
C(33)-P(1)-C(27)	103,5(3)
C(11)-O(1)-C(10)	114,5(6)
C(10)-O(2)-C(12)	112,7(7)
C(15)-N(1)-C(16)	119,2(5)
C(28)-C(27)-P(1)	119,2(6)
O(2)-C(10)-O(1)	113,2(7)
O(2)-C(10)-C(9)	108,7(6)
O(1)-C(10)-C(9)	110,4(6)
N(1)-C(15)-C(14)	116,9(6)
C(21)-C(16)-C(17)	123,1(6)
C(21)-C(16)-N(1)	119,6(5)



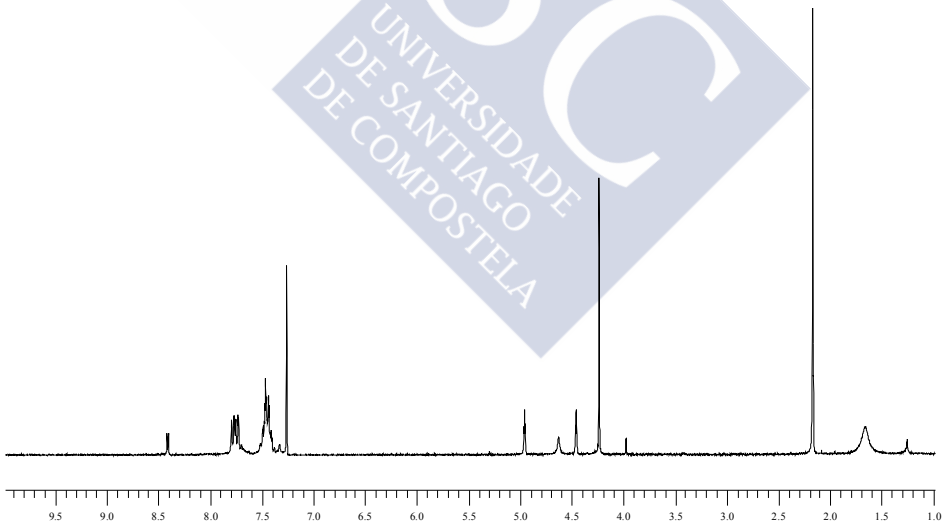
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **a**



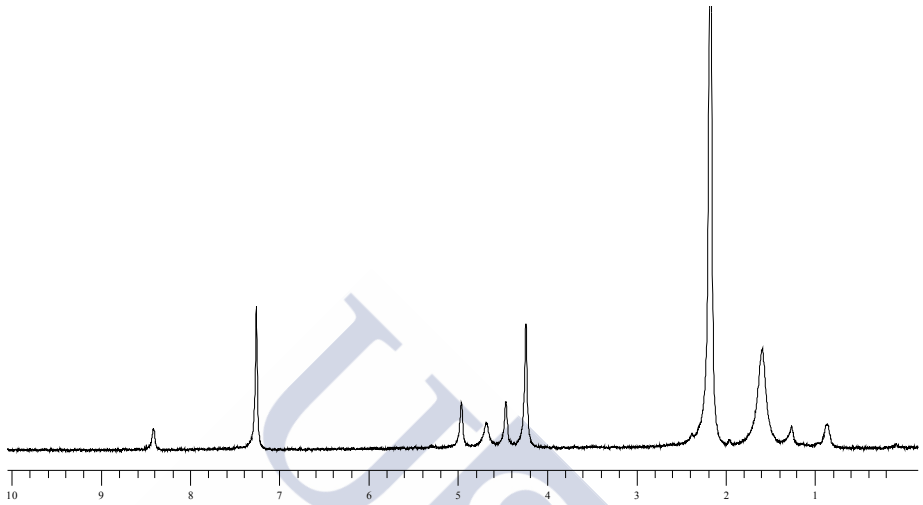
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3a**



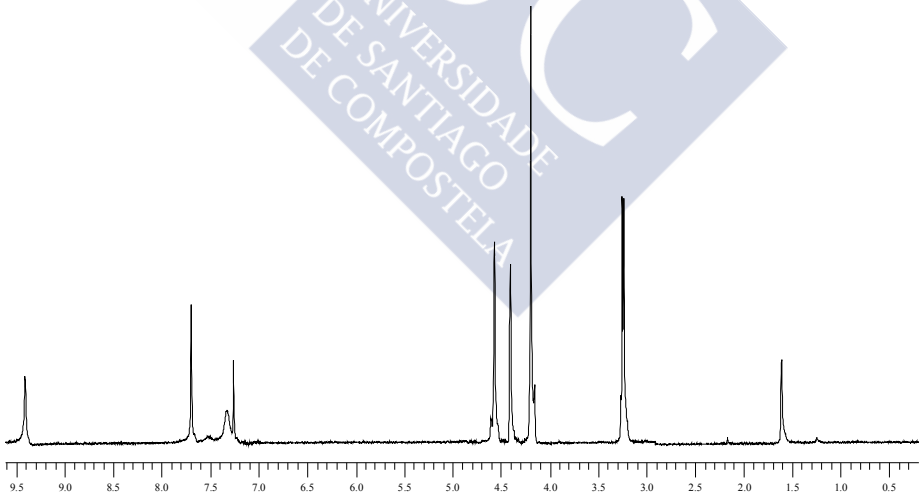
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **6a**



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7a**

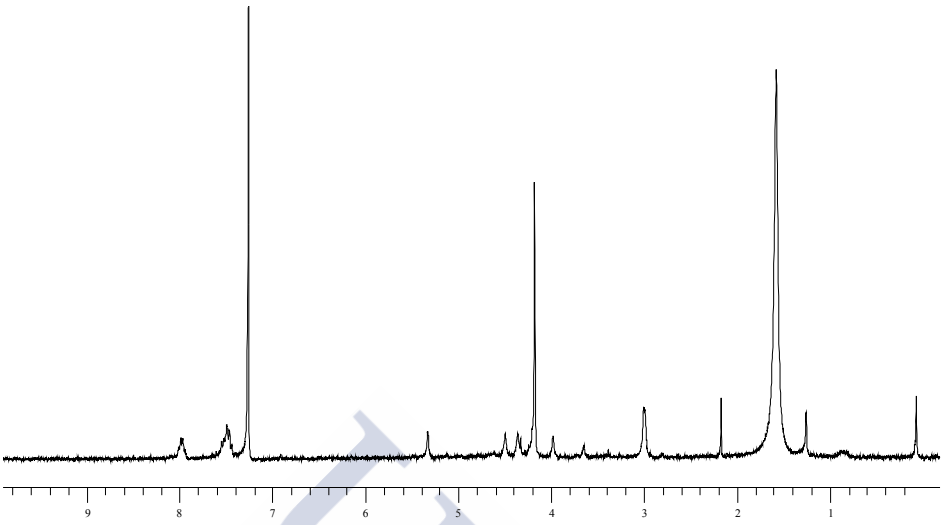


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **9a**

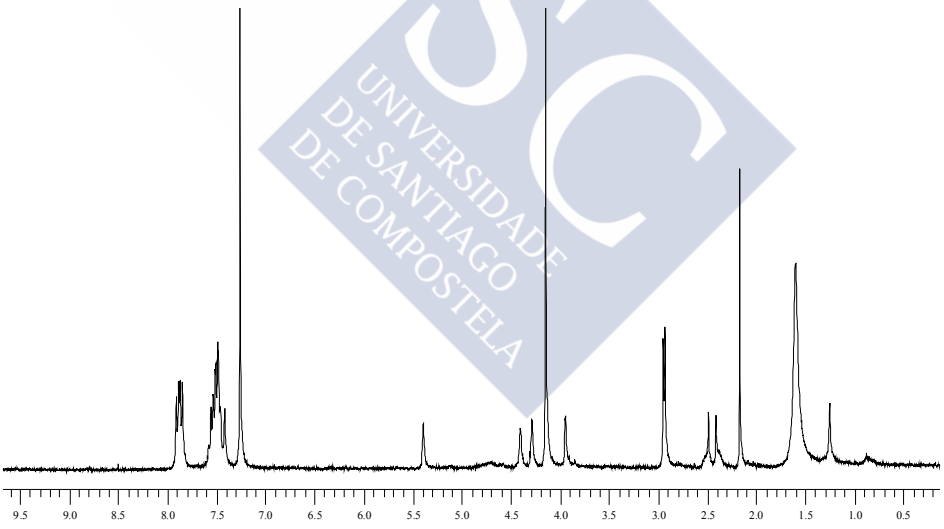


Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **b**

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

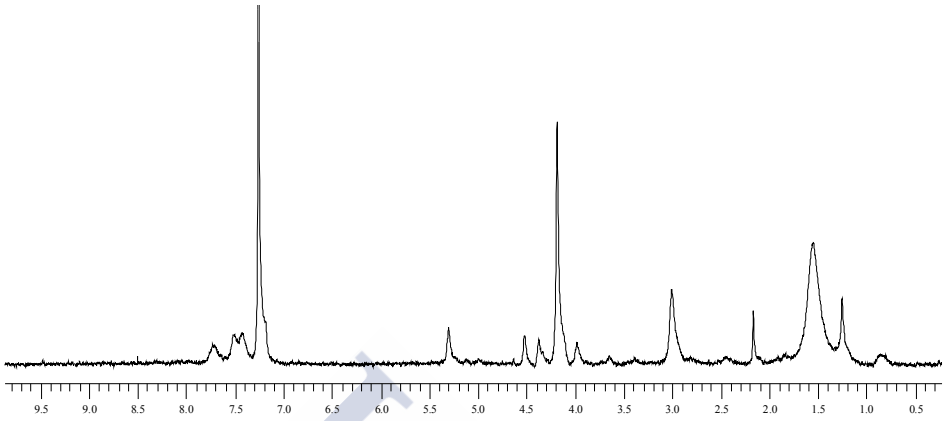


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2b**

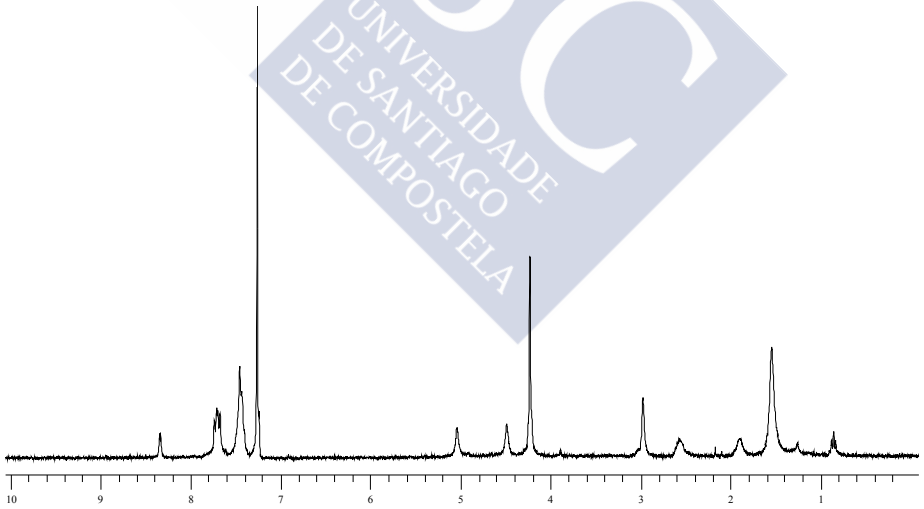


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3b**

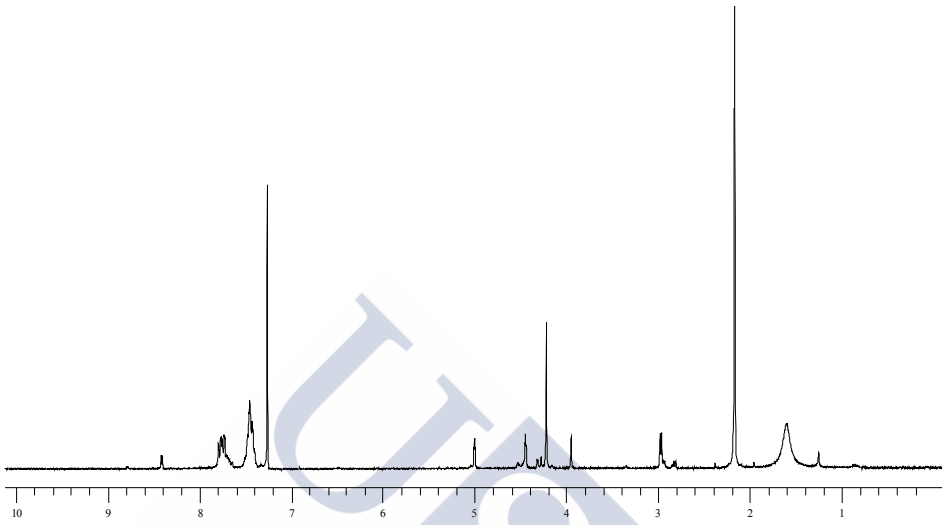
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



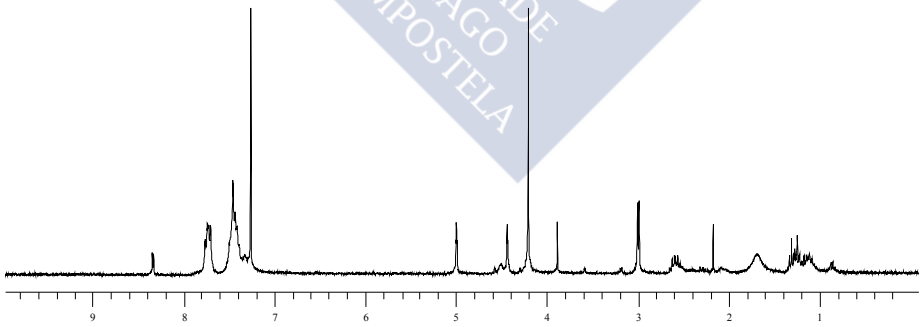
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5b**



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **8b**

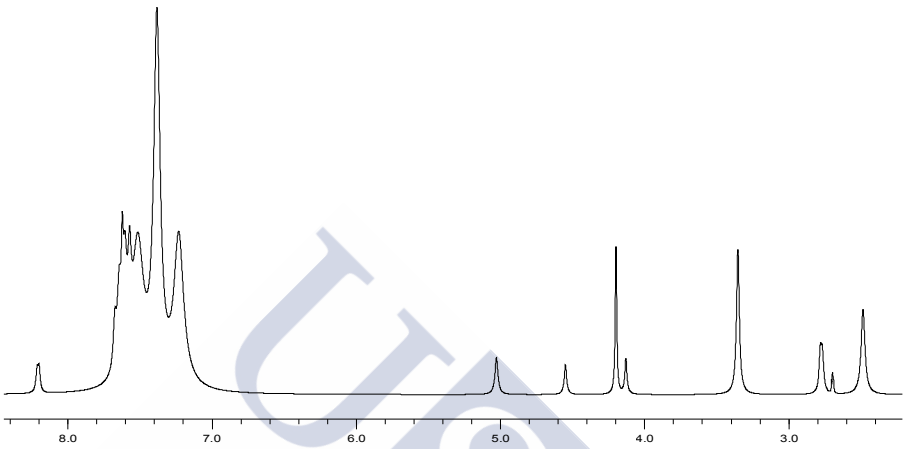


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **9b**

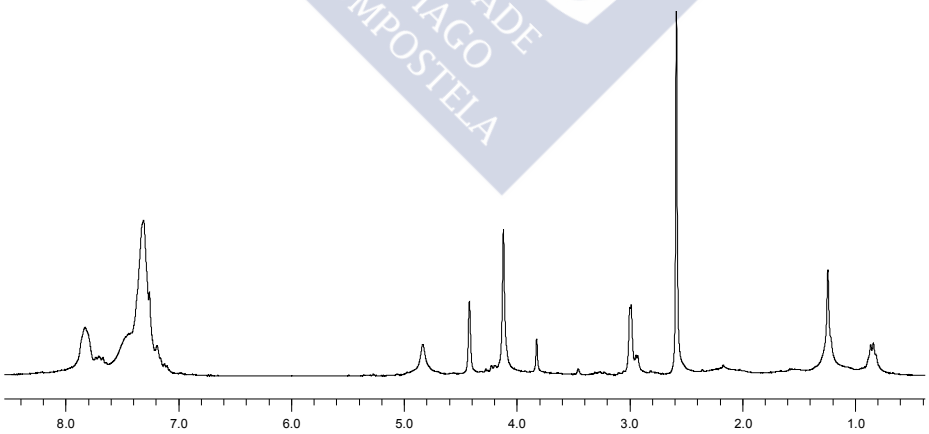


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **10b**

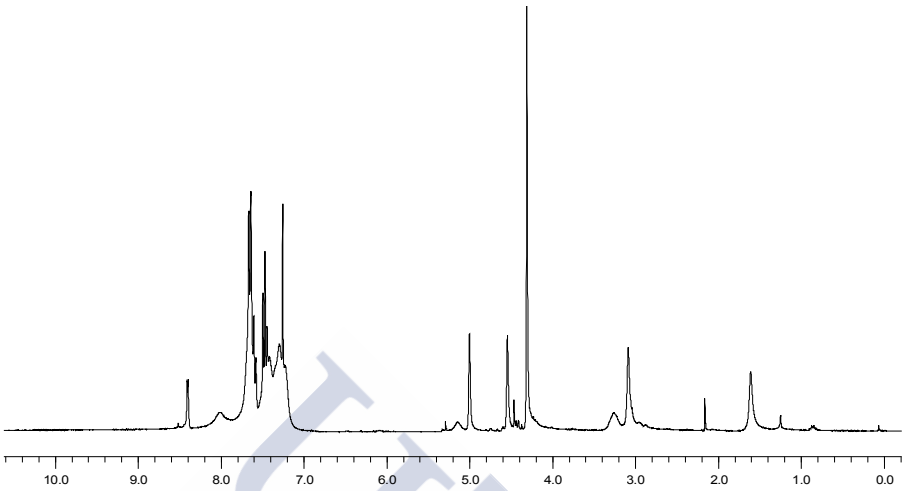
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



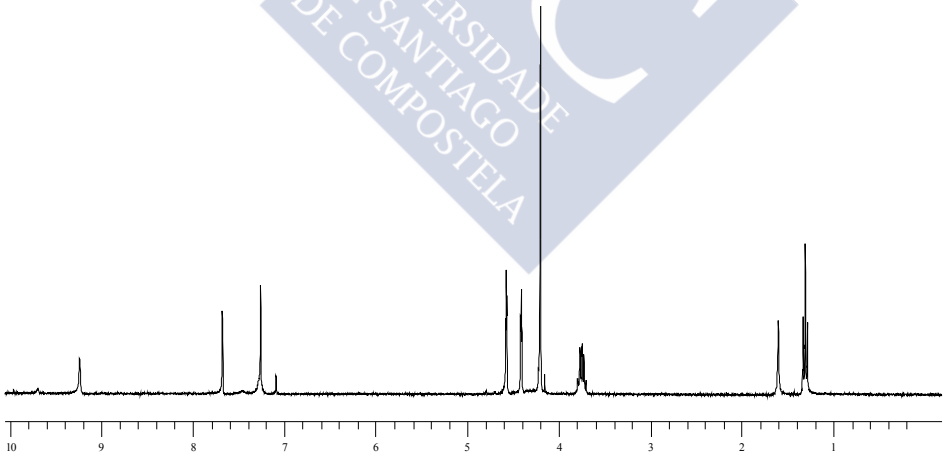
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **12b** (DMSO-d_6)



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **13b**

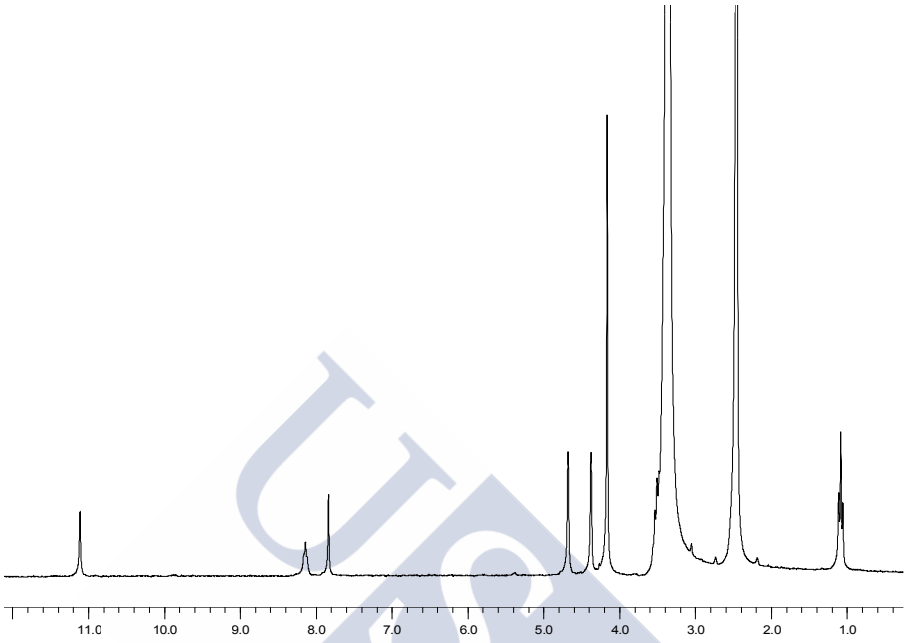


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **15b**

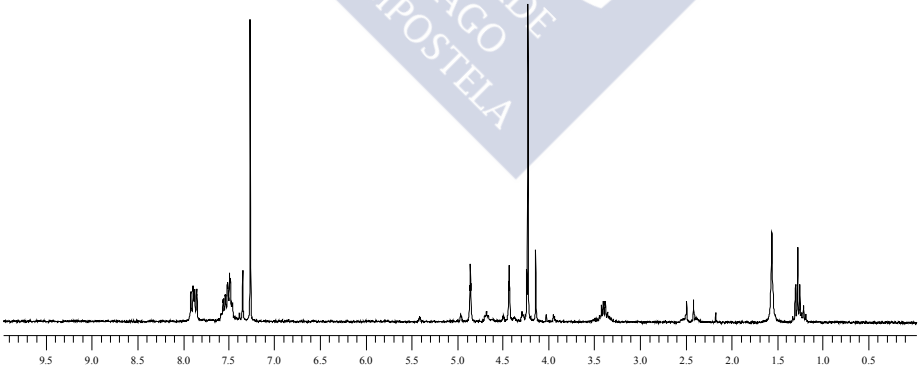


Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **c**

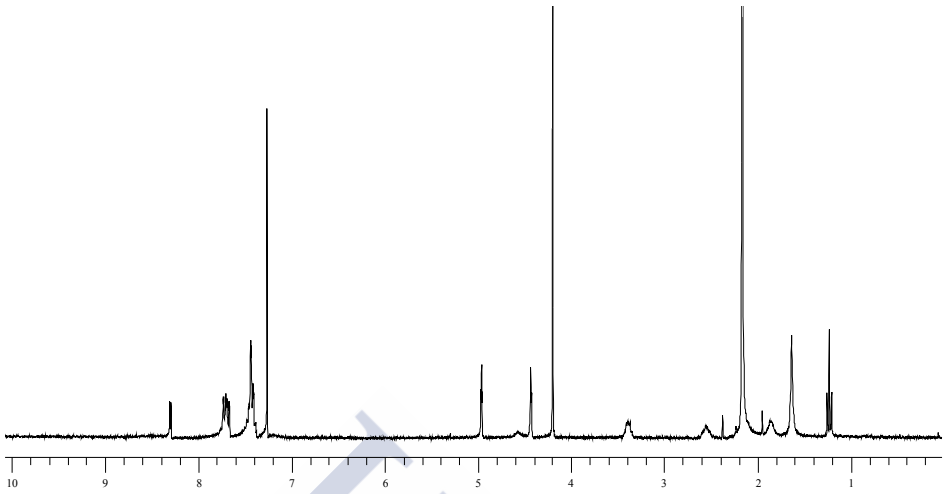
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



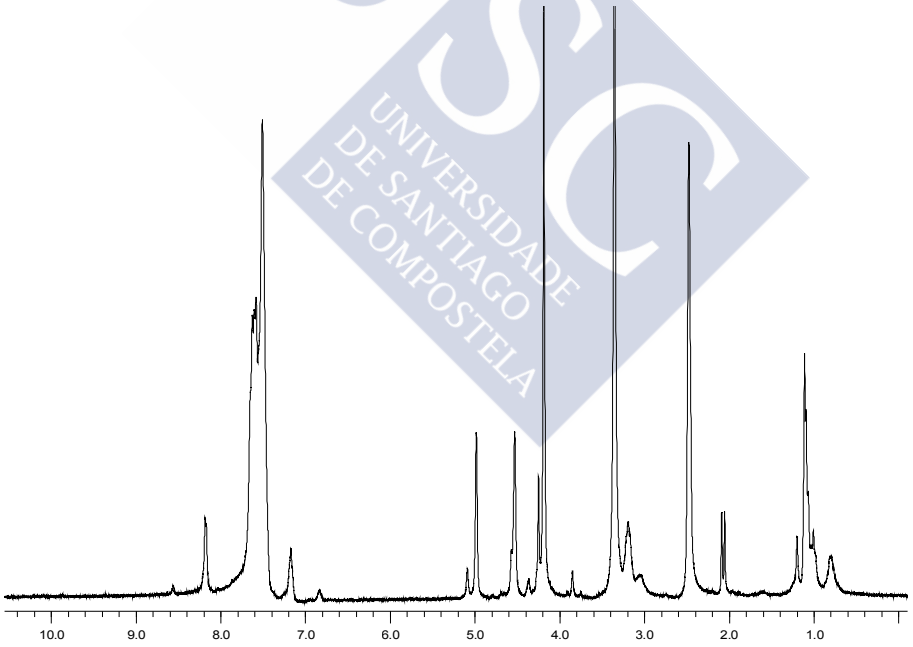
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **c dmso**



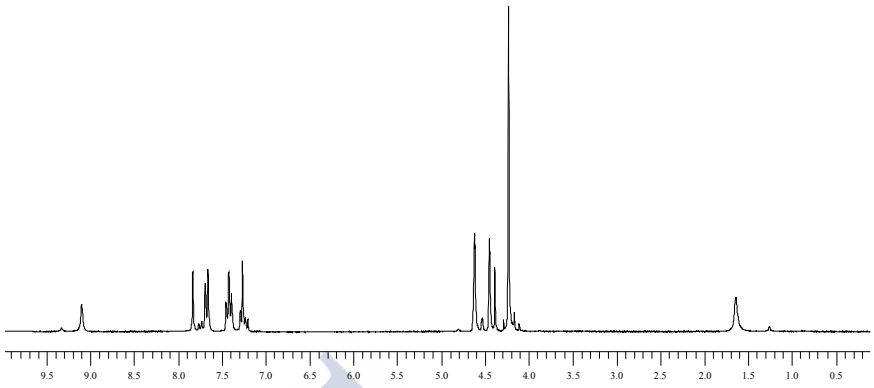
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2c**



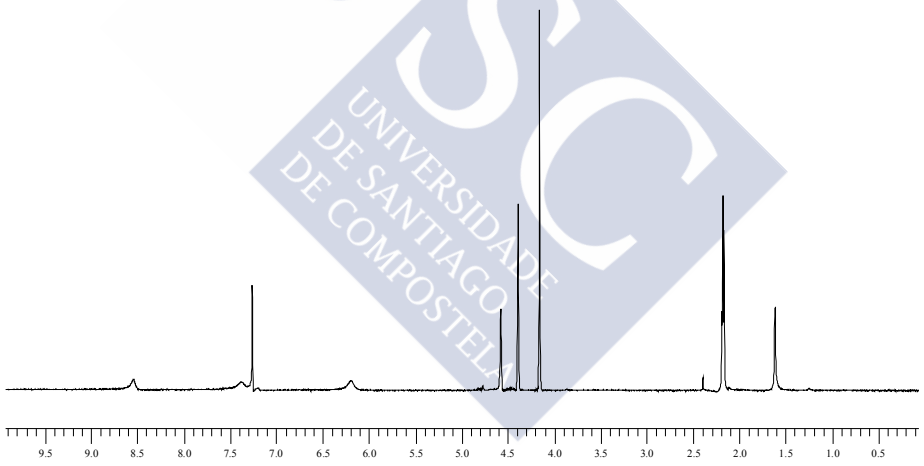
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5c**



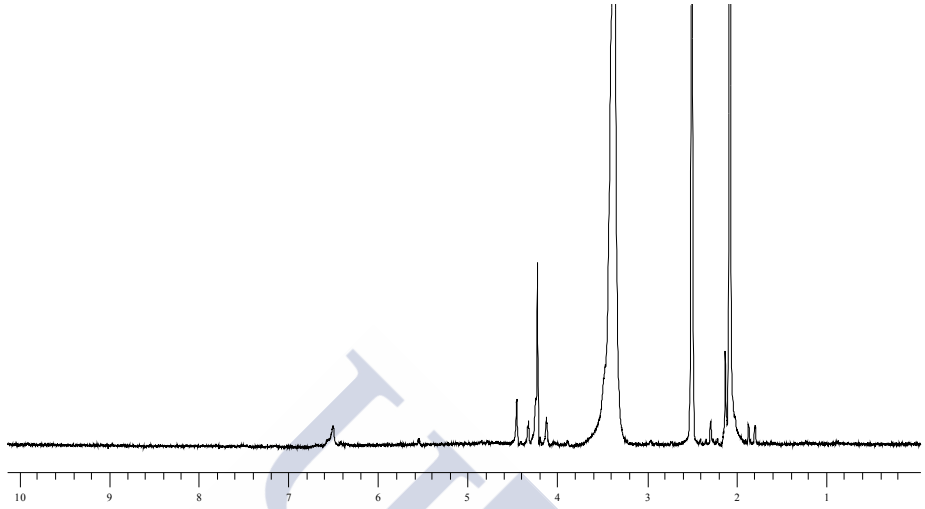
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **6c** y **7c**



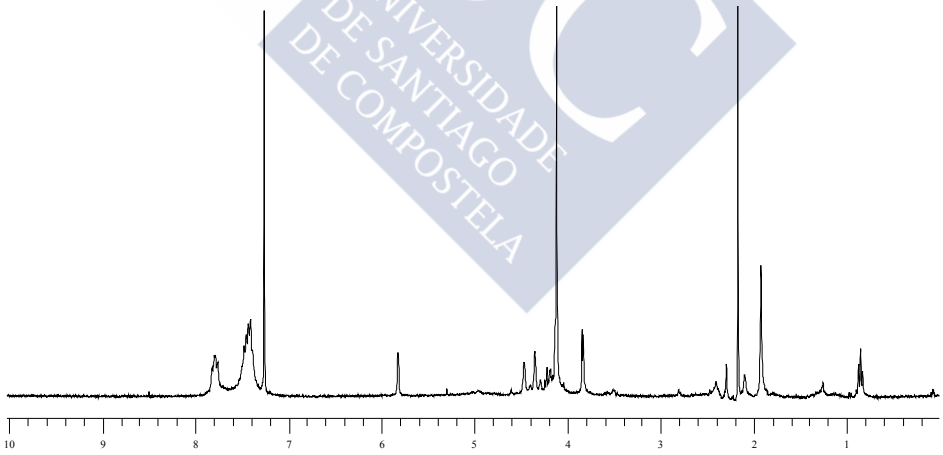
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **d**



Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **e**

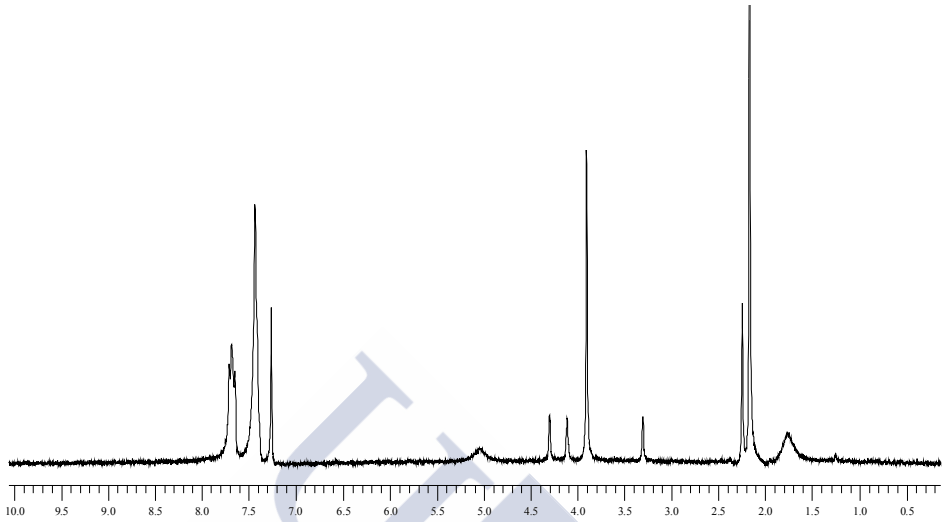


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1e**

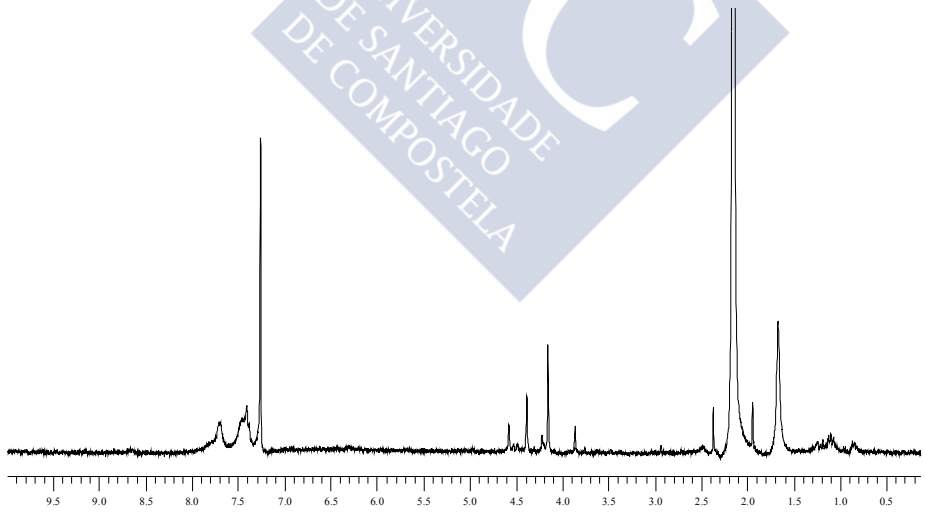


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3e**

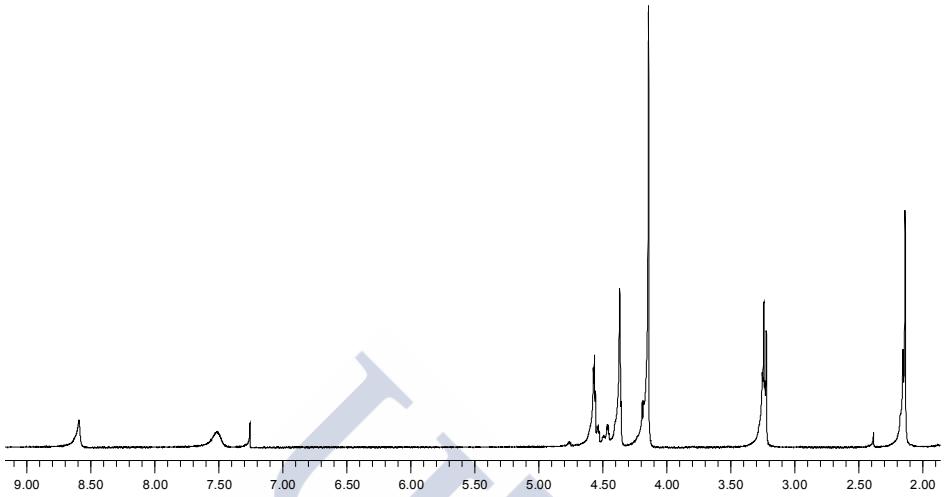
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



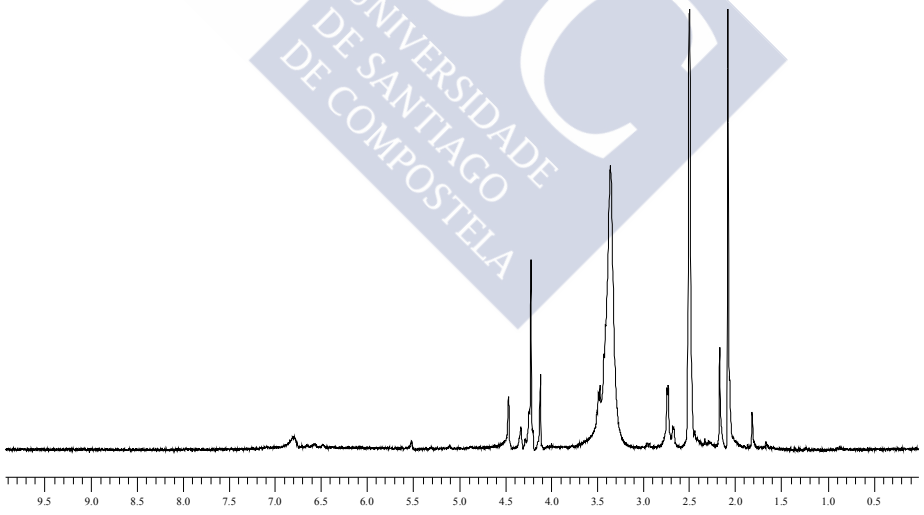
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5e**



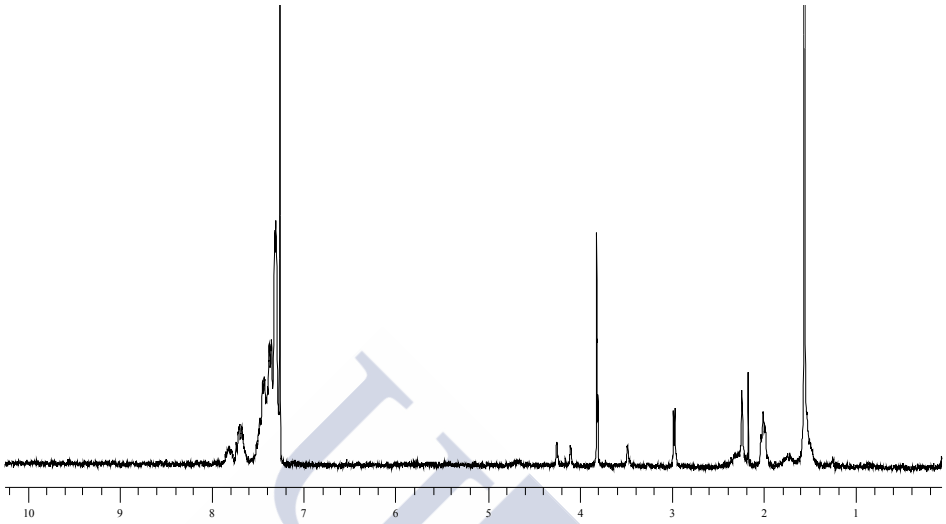
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7e**



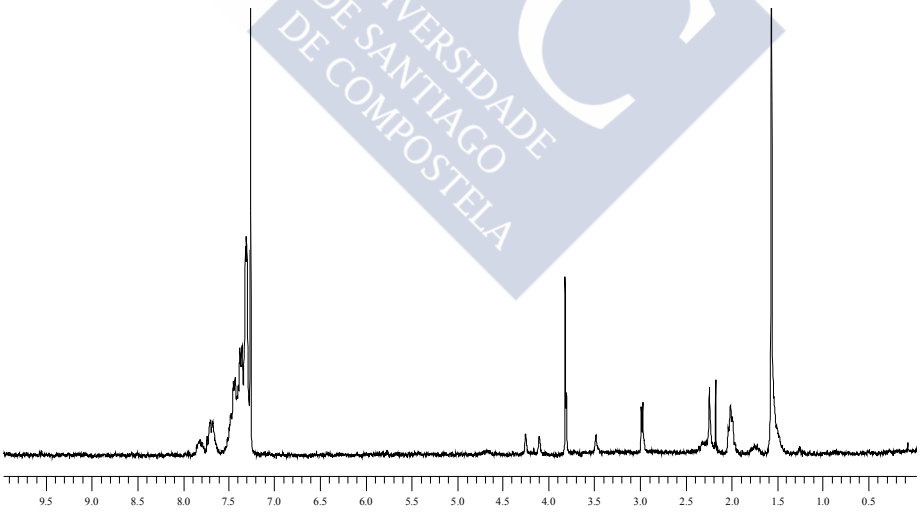
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **f**



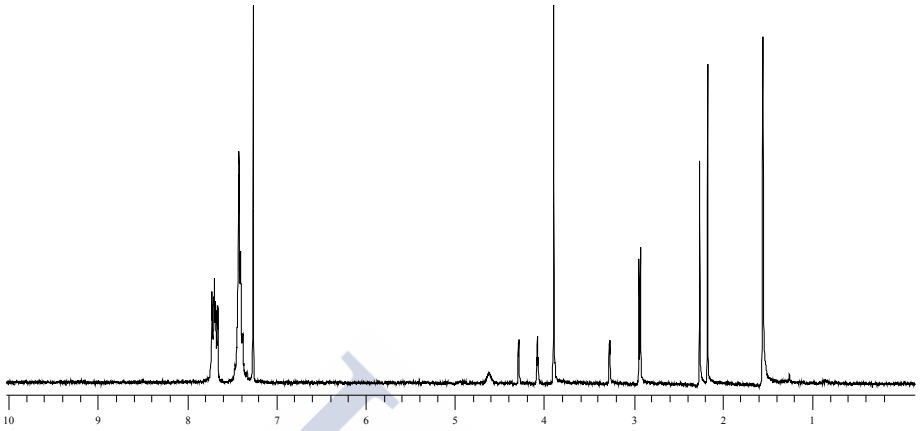
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1f**



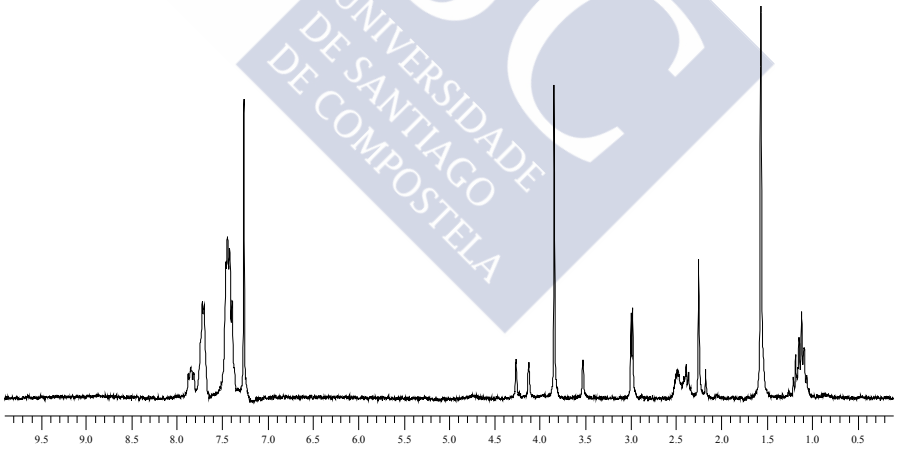
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2f**



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4f**

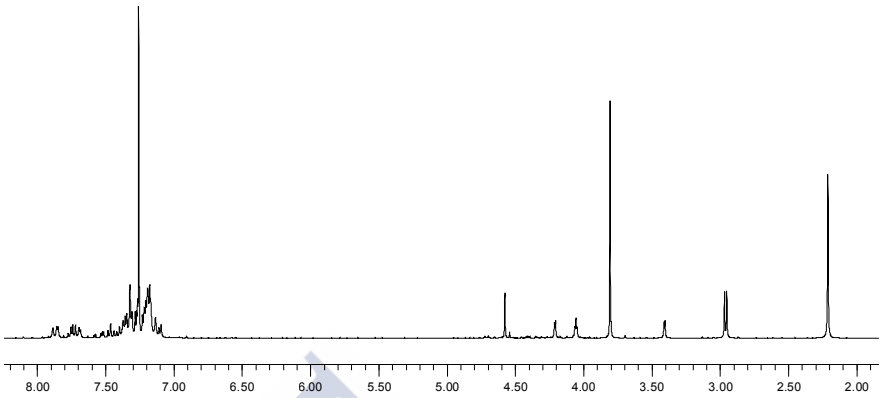


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5f**

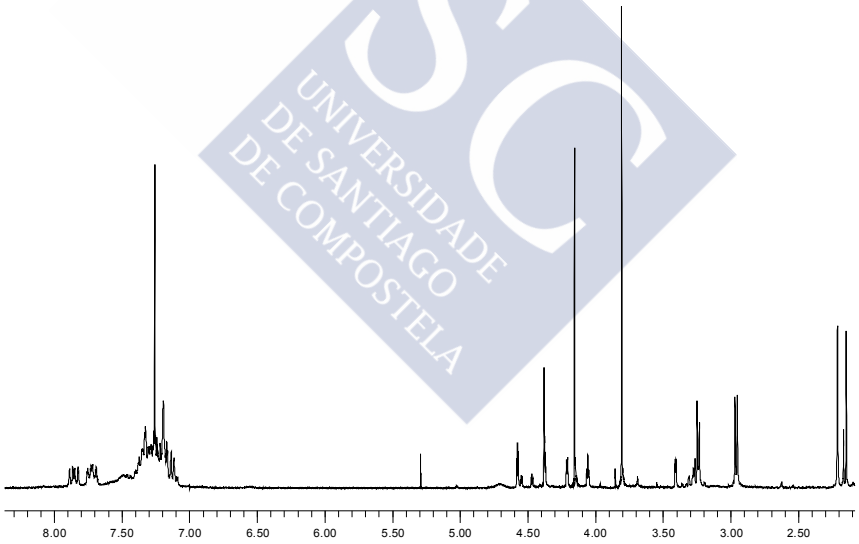


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **6f**

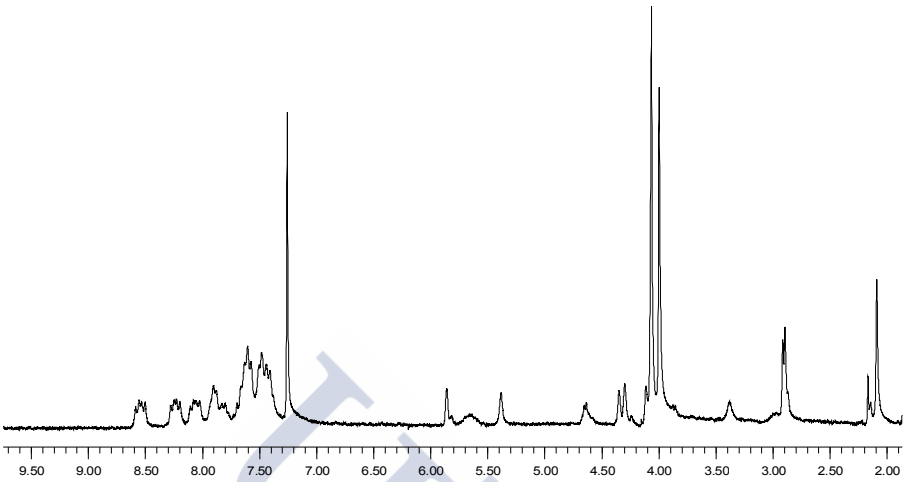
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



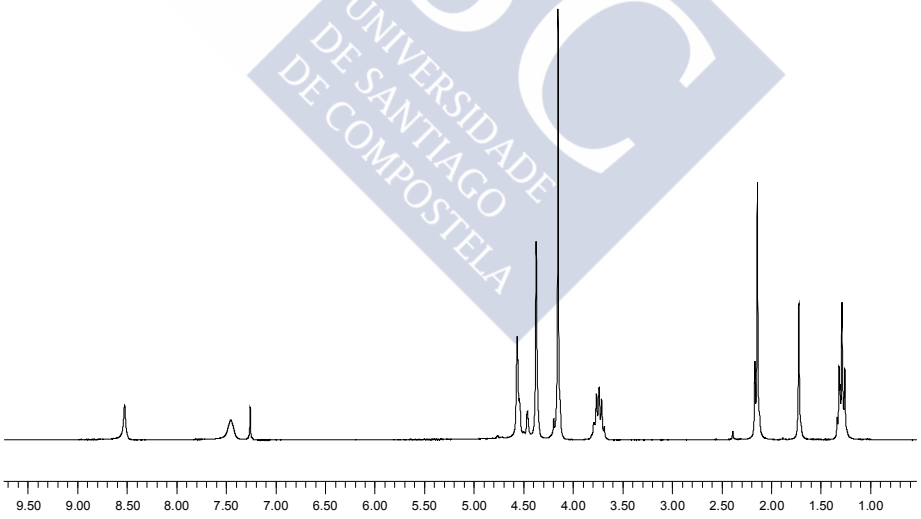
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7f**



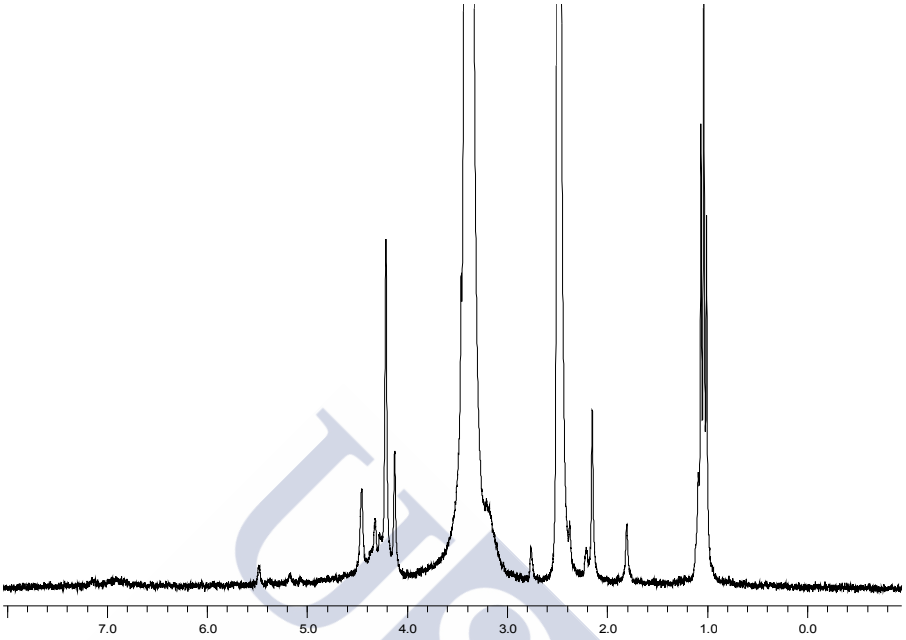
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **9f**



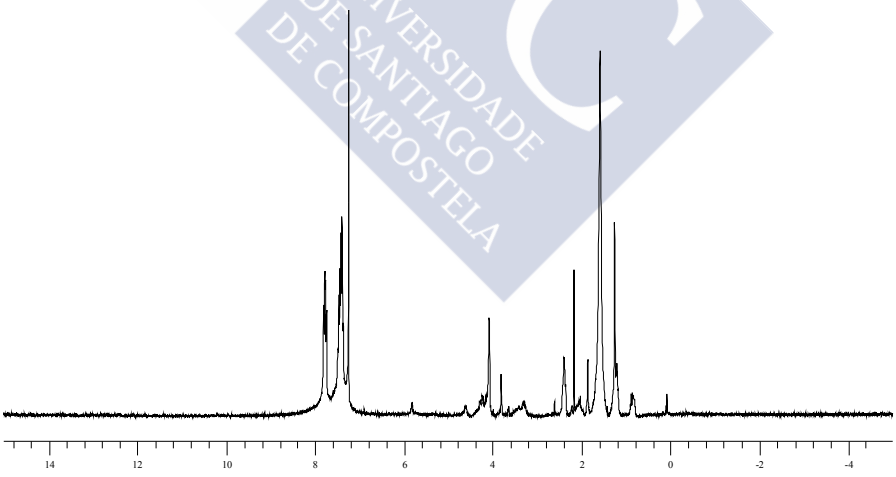
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **12f**



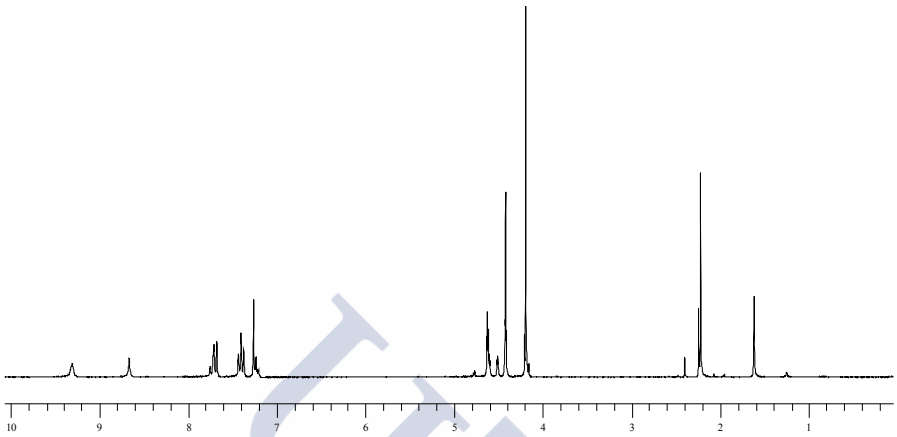
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **g**



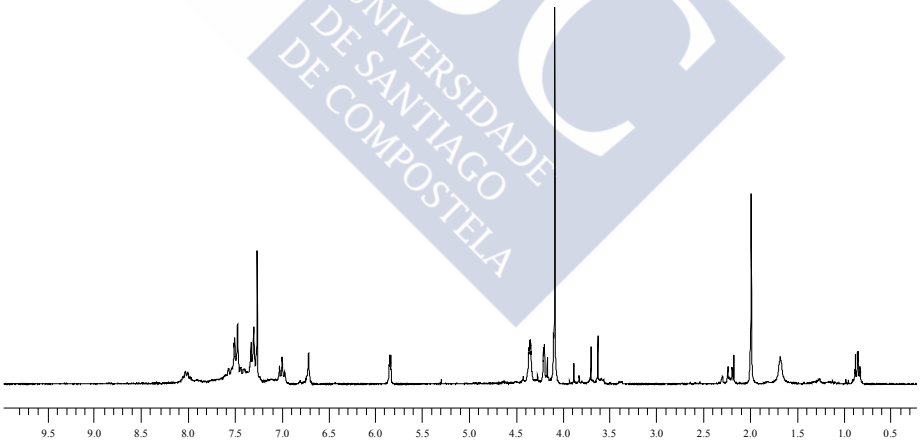
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1g dmso**



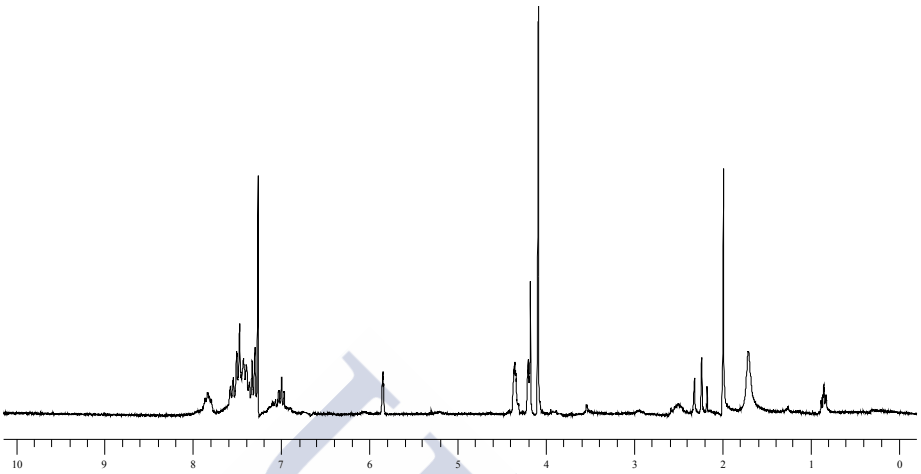
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4g**



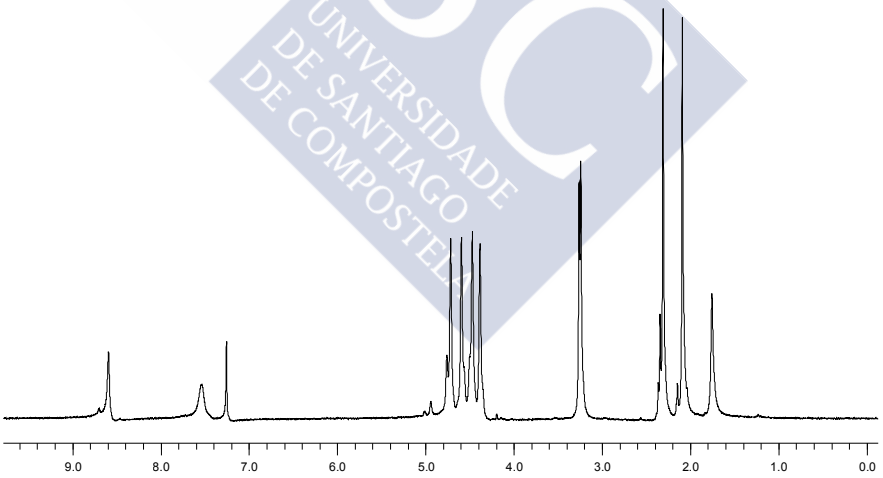
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **h**



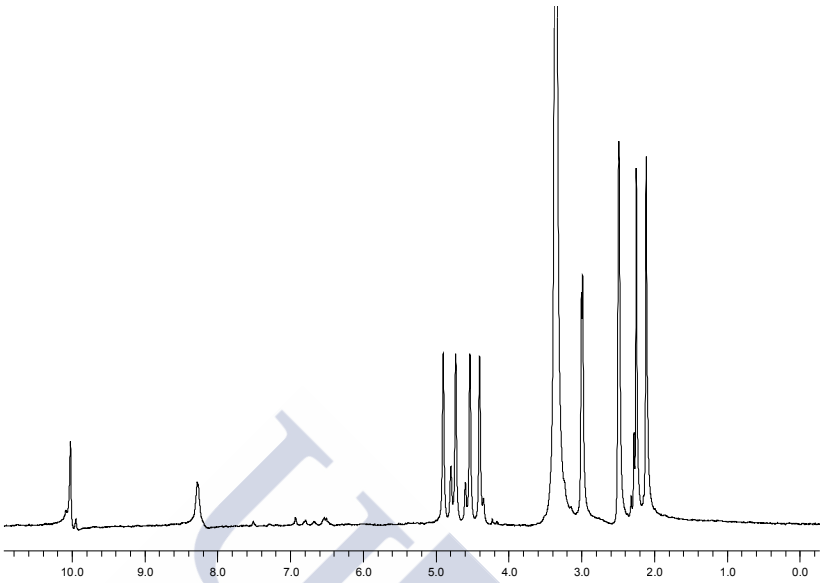
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2h**



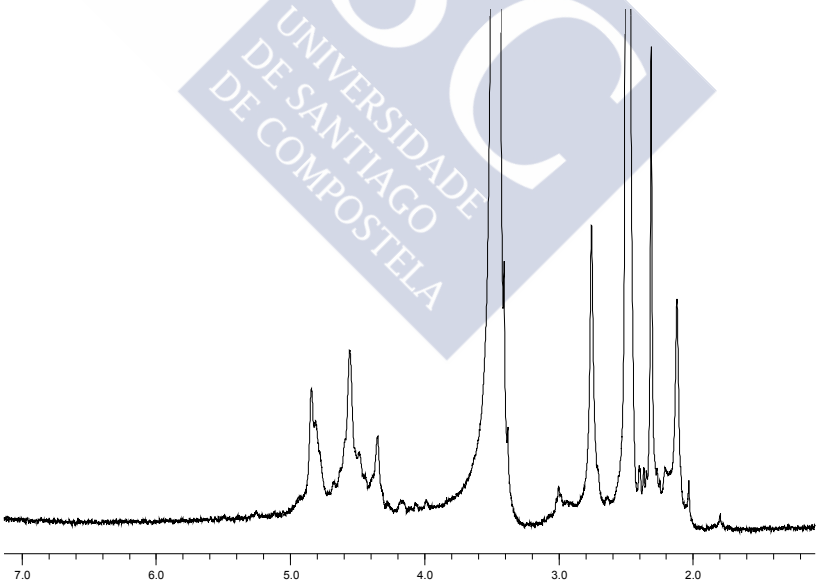
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4h**



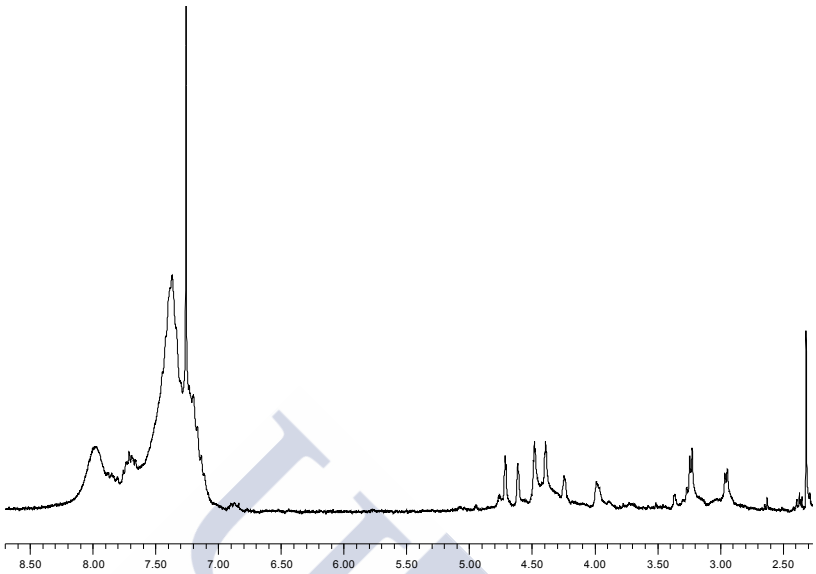
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **i**



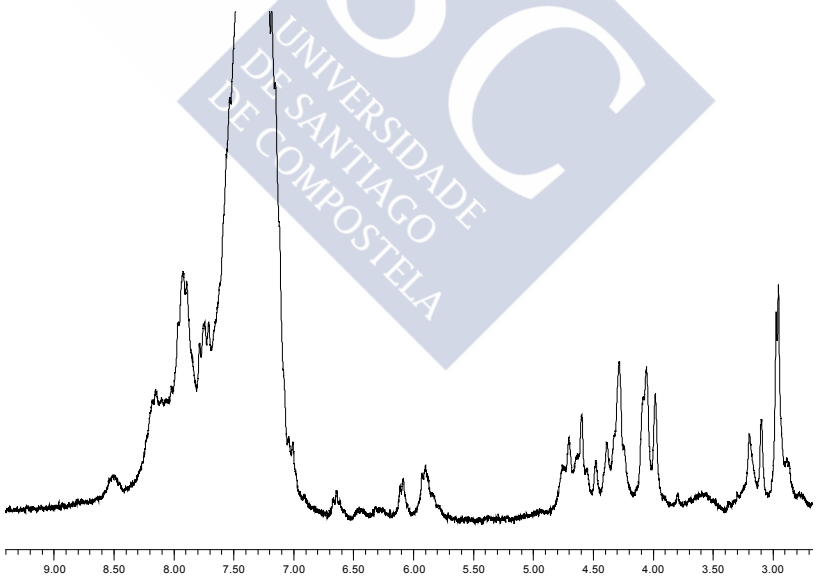
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **i dmso**



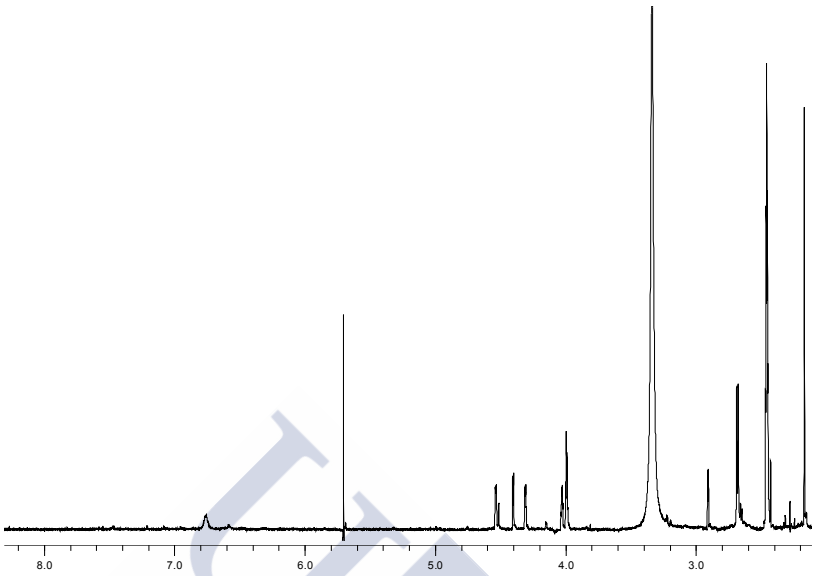
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **1i dmso**



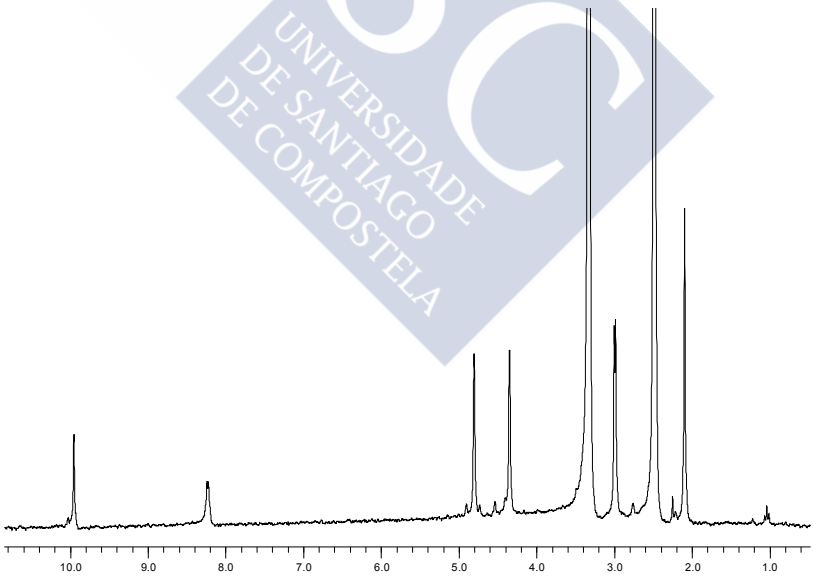
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **2i dmso**



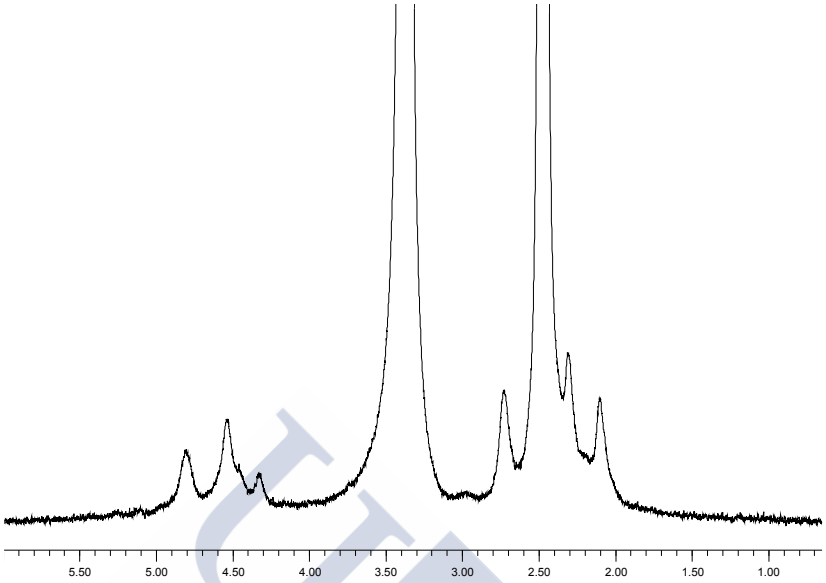
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **3i**



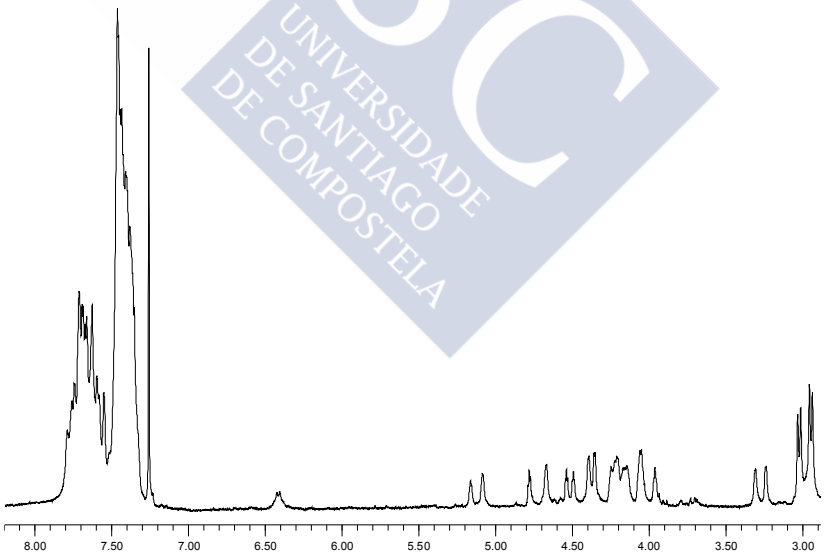
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **5i**



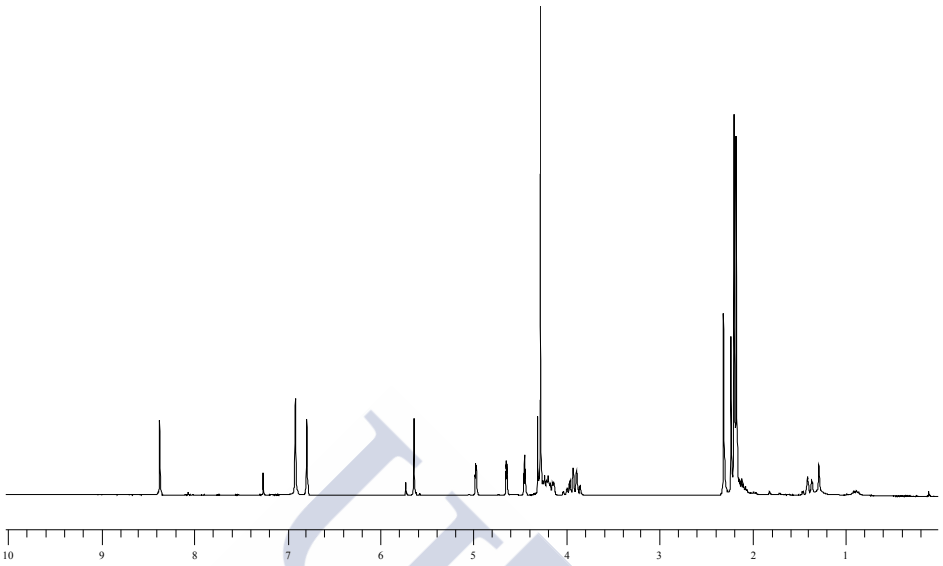
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **j dmso**



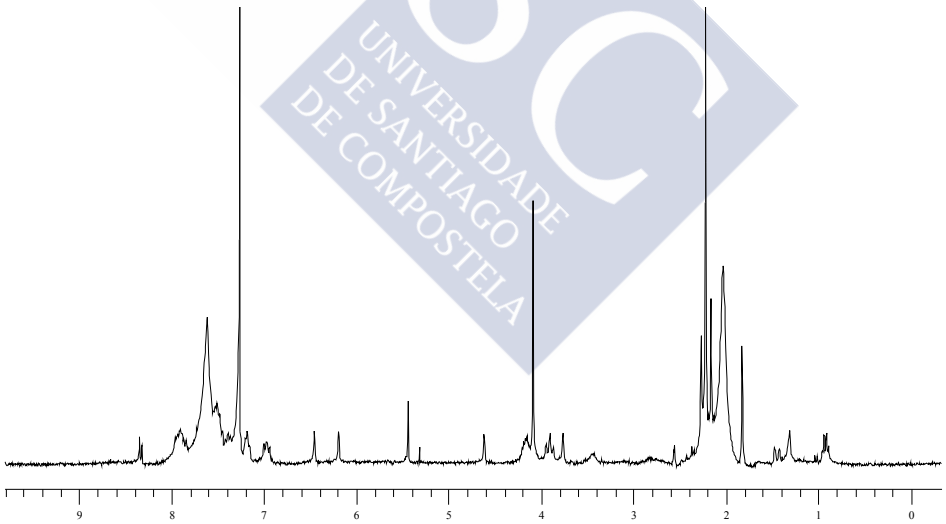
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **1j dmso**



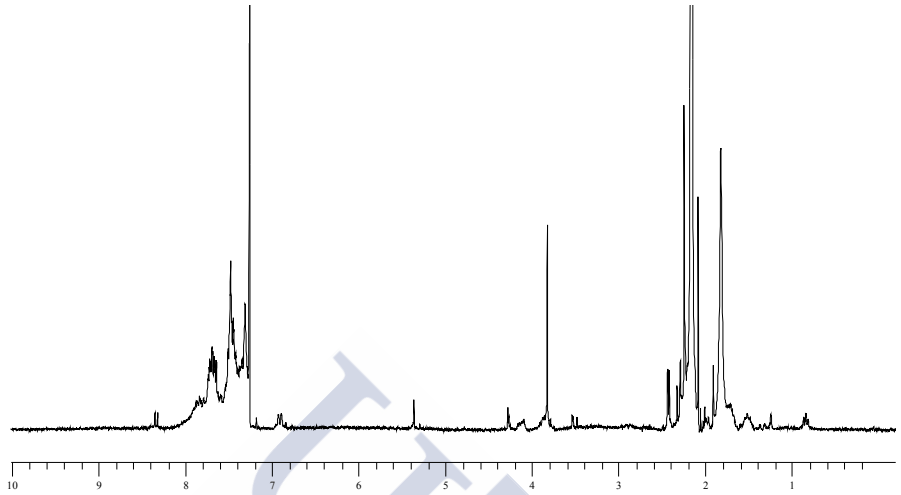
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **4j**



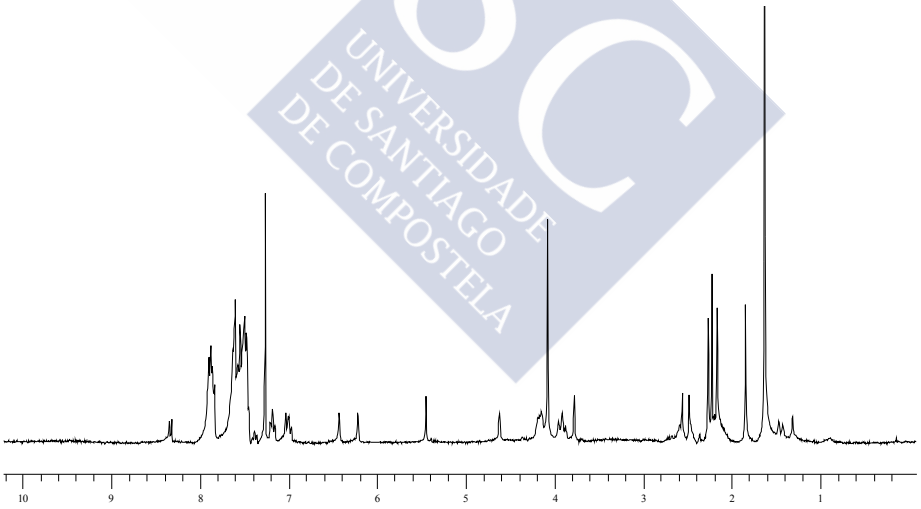
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **k**



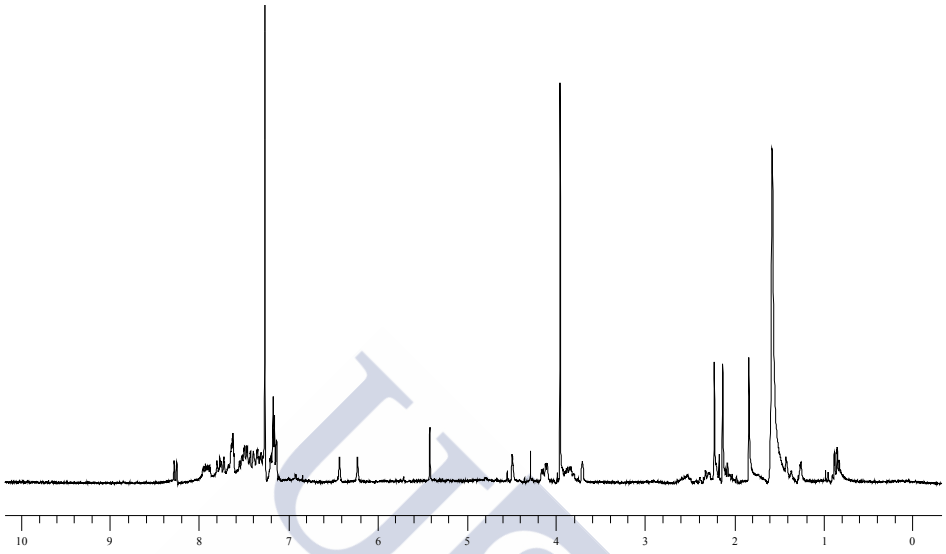
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3k**



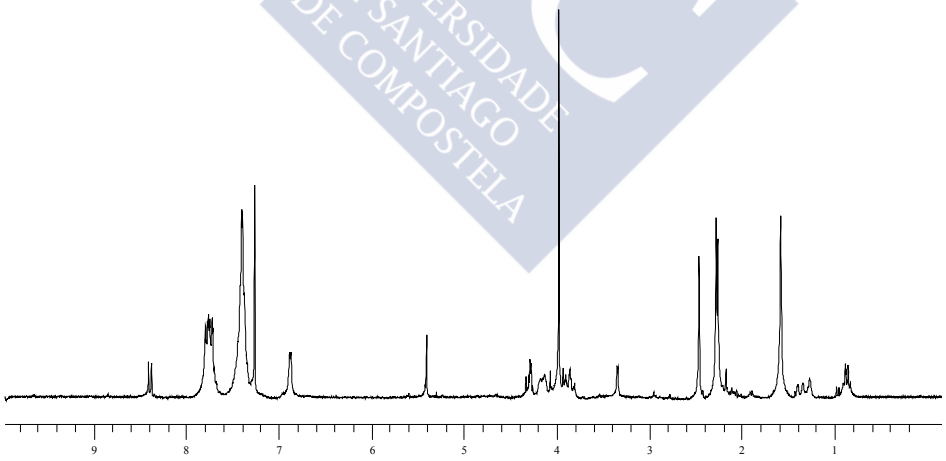
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5k**



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7k**

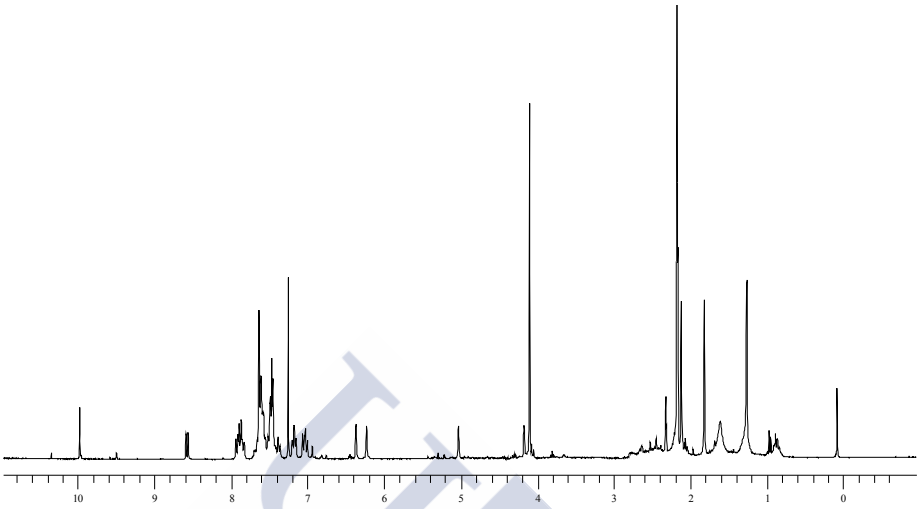


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **9k**

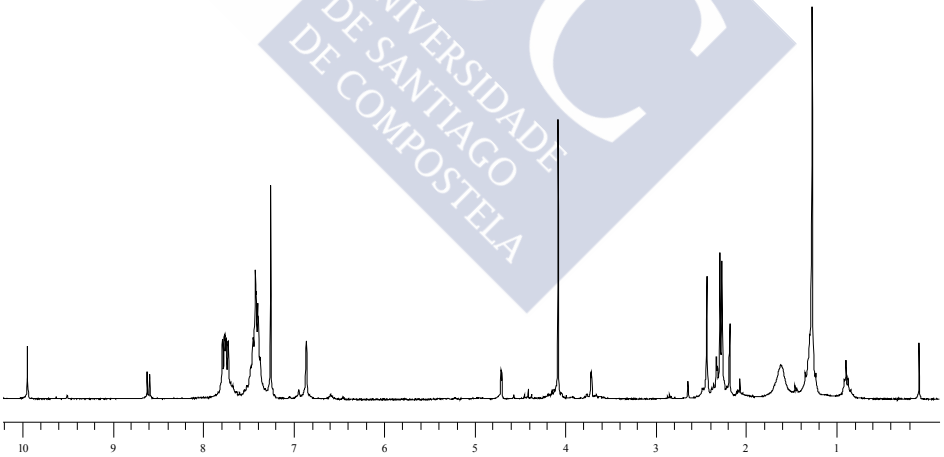


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **10k**

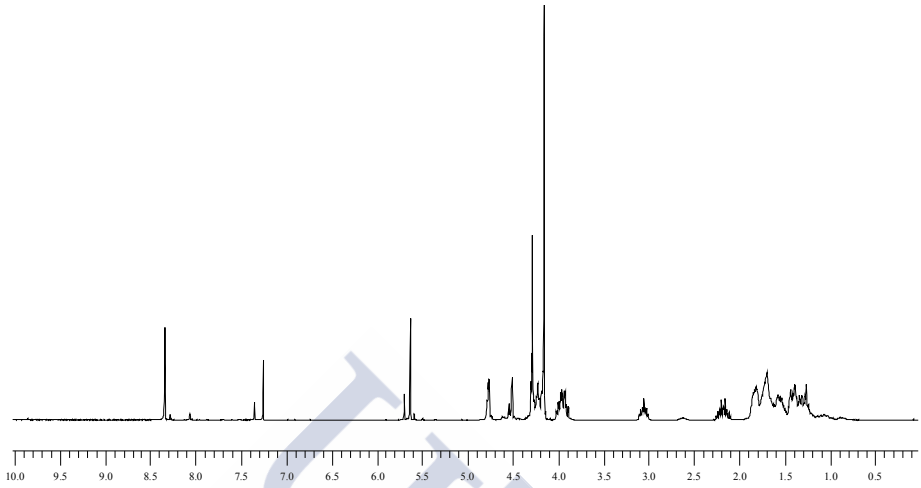
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



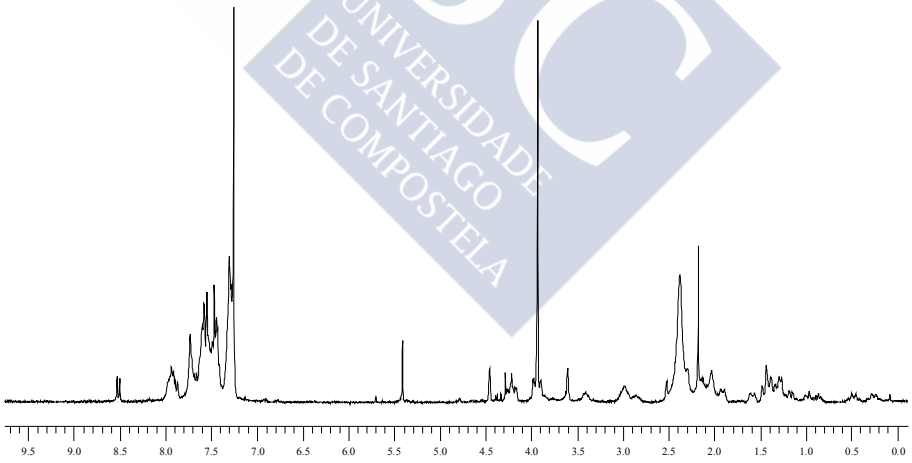
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **18k**



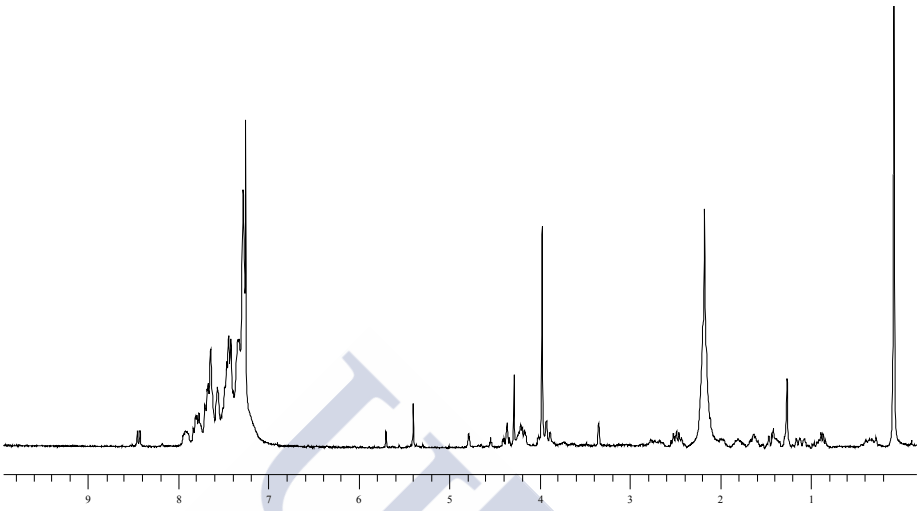
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **21k**



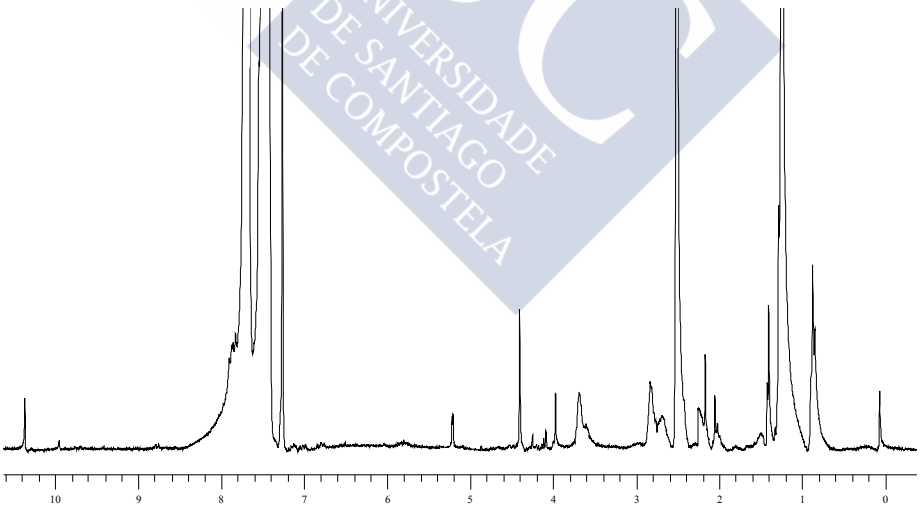
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **I**



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3I**

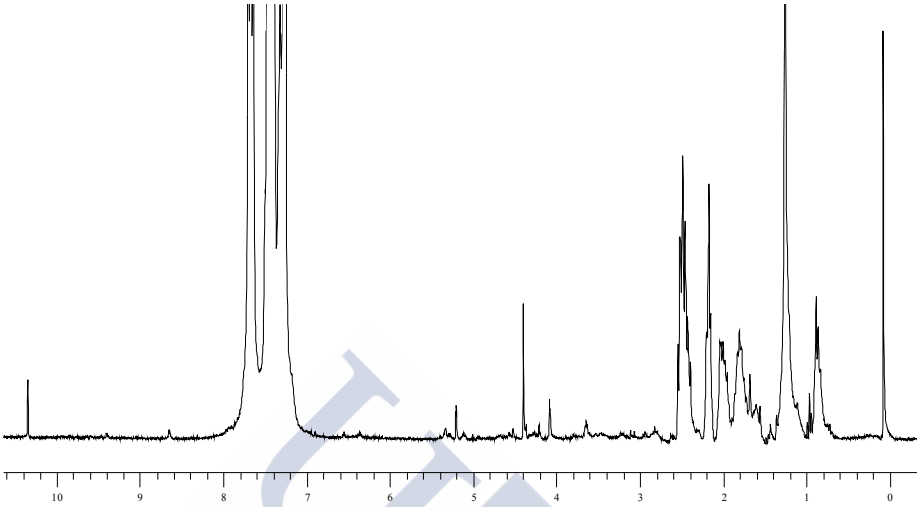


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4l**

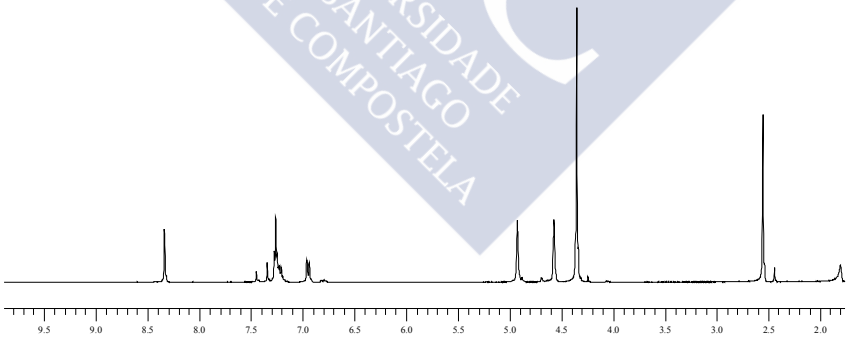


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **17l**

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

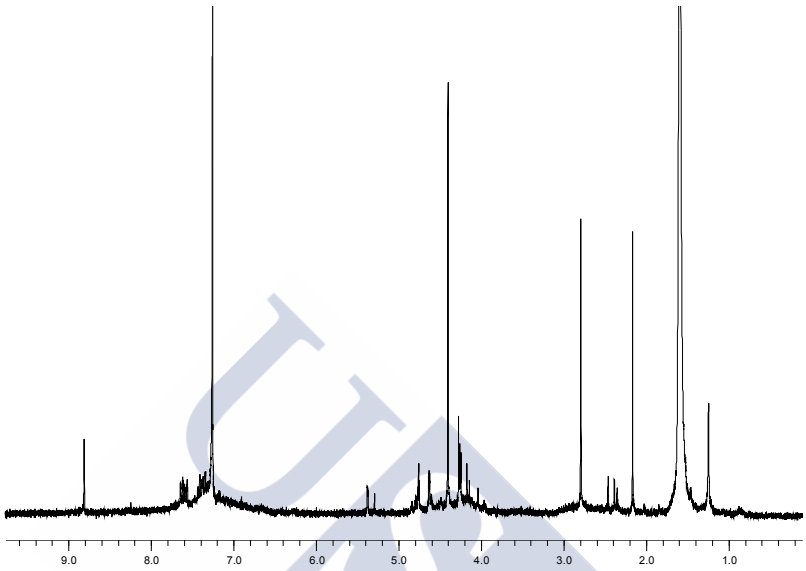


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **18l**

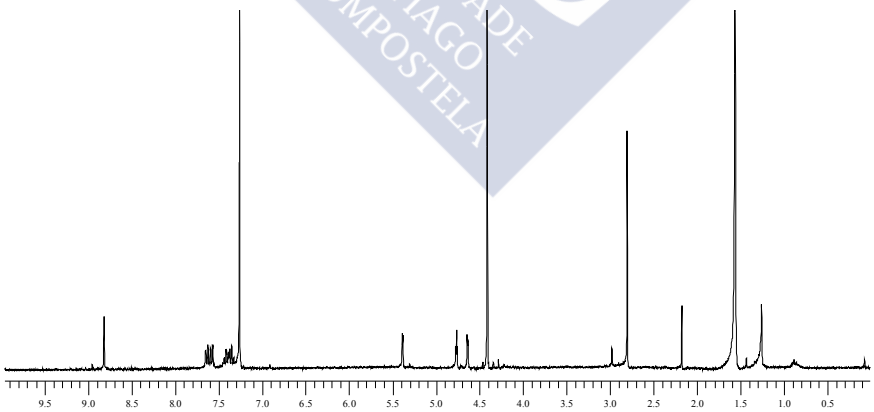


Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **m**

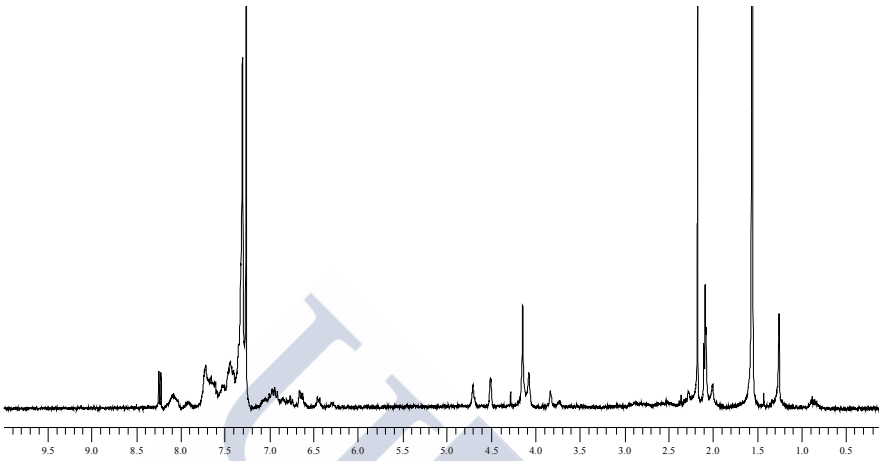
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



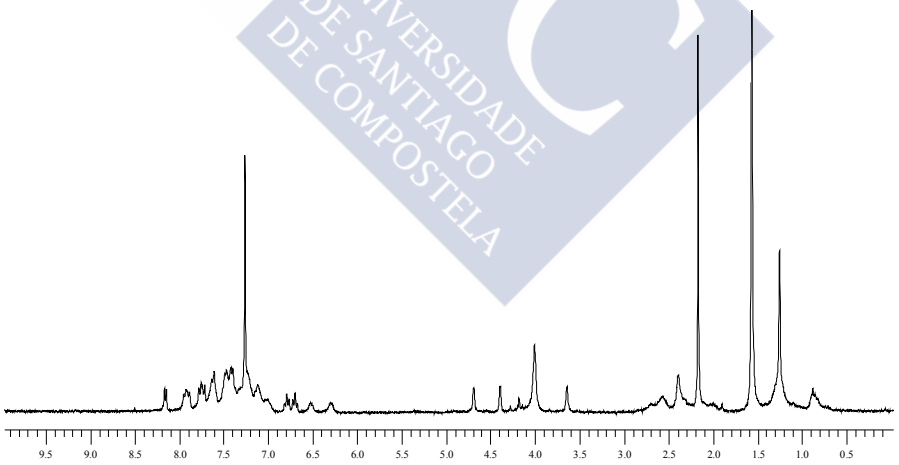
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **1m**



Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2m**

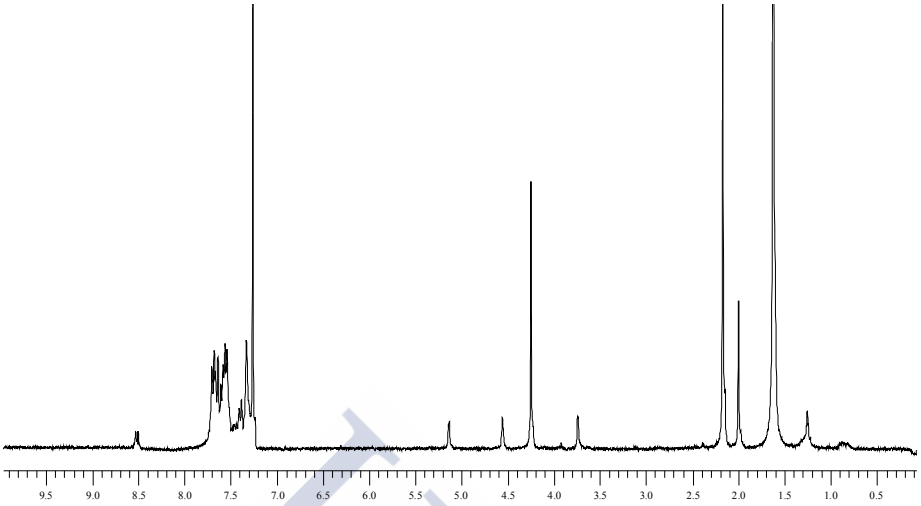


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **8m**

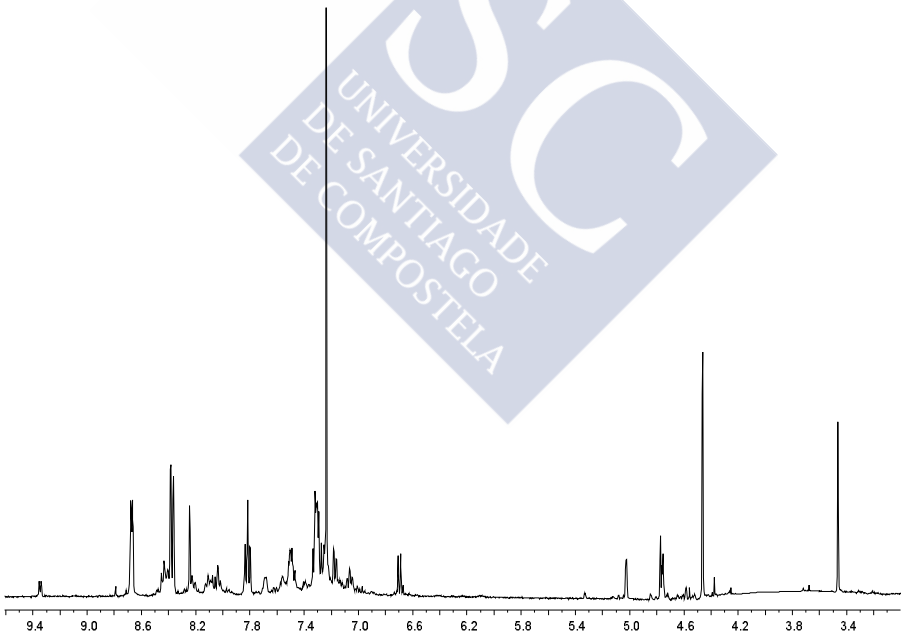


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **9m**

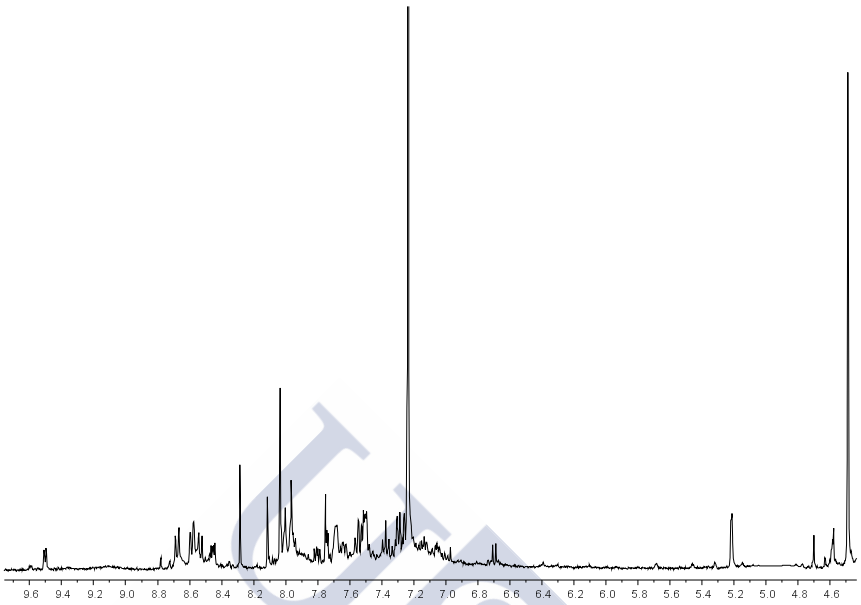
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



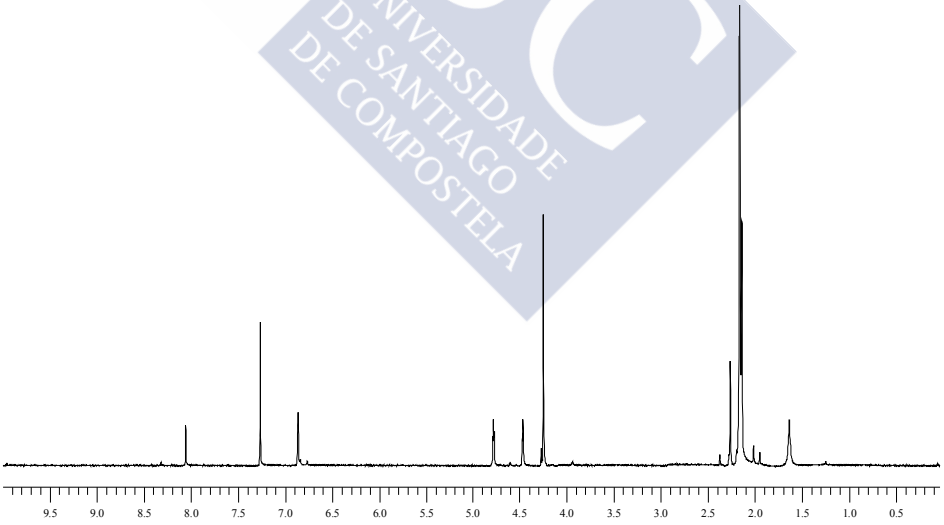
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **11m**



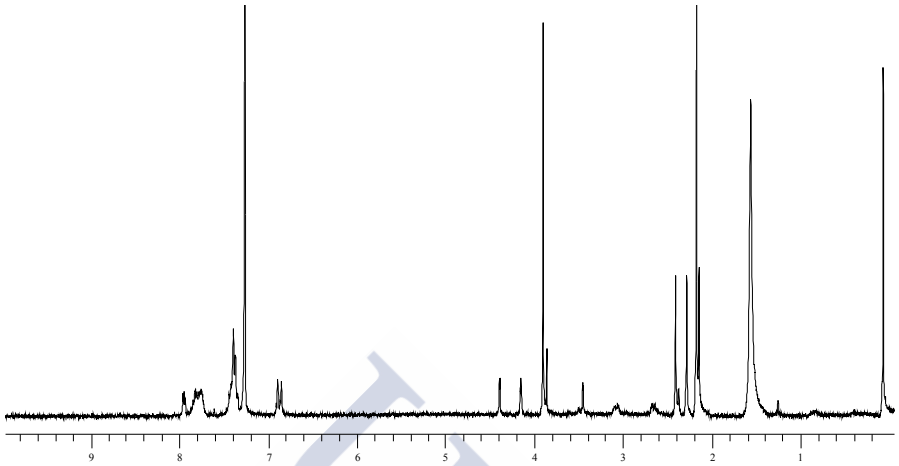
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **12m**



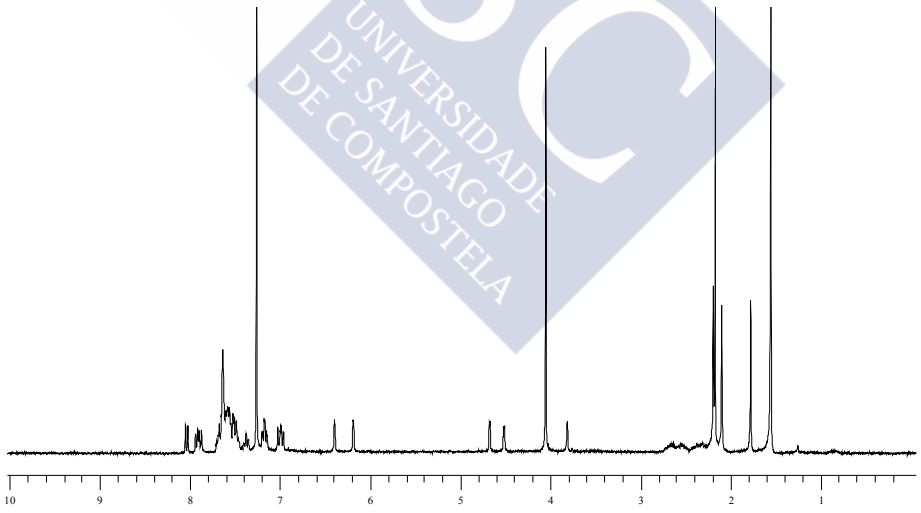
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **13m**



Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **n**

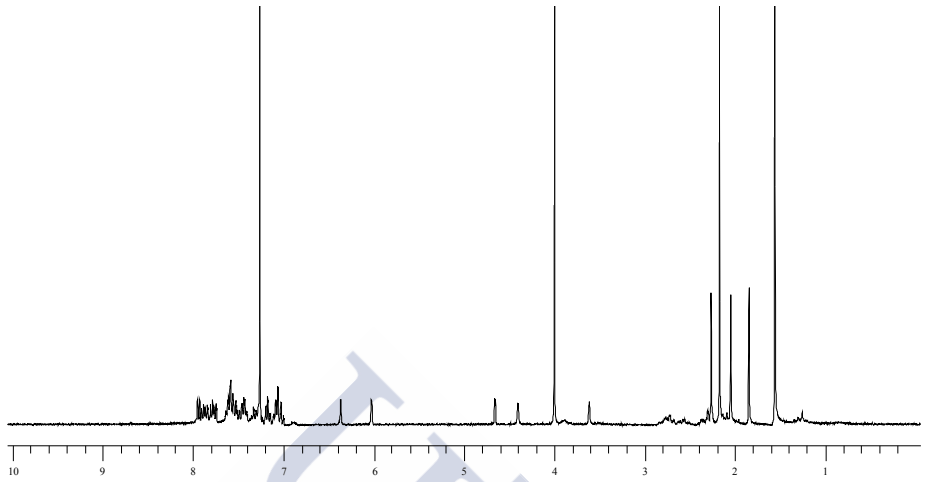


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4n**

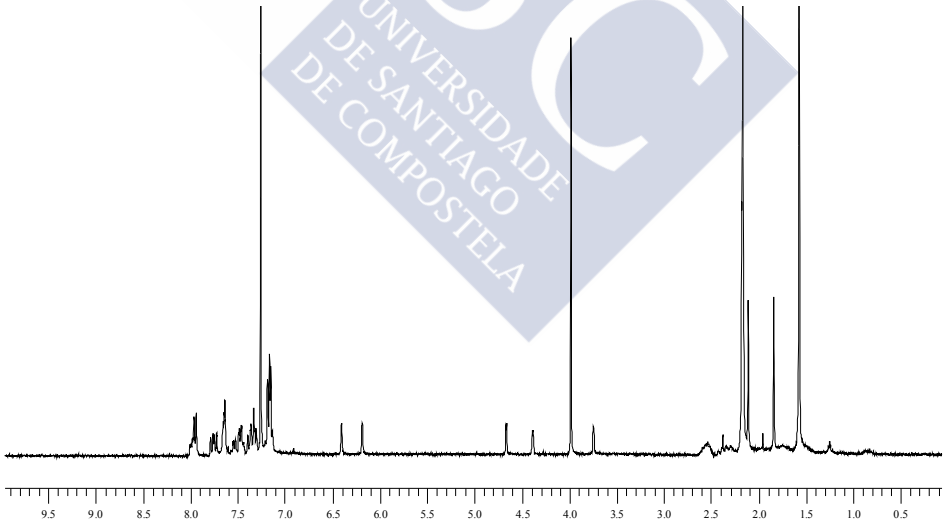


Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **10n**

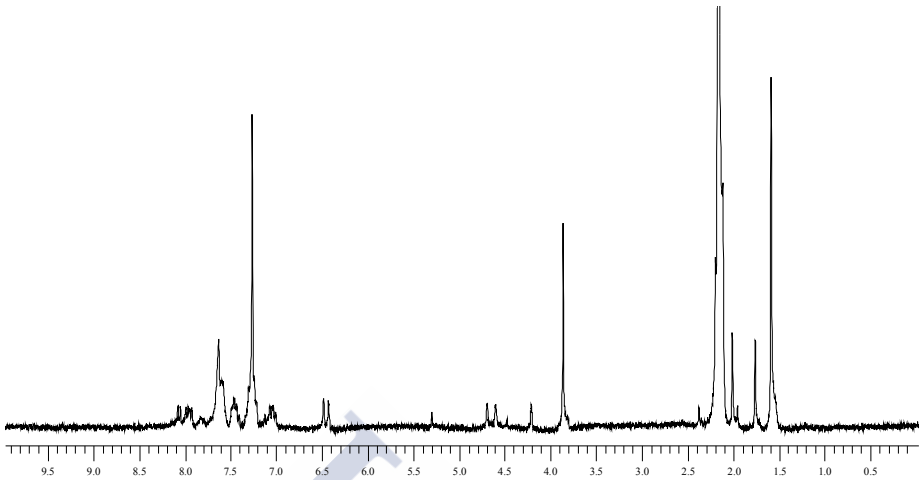
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



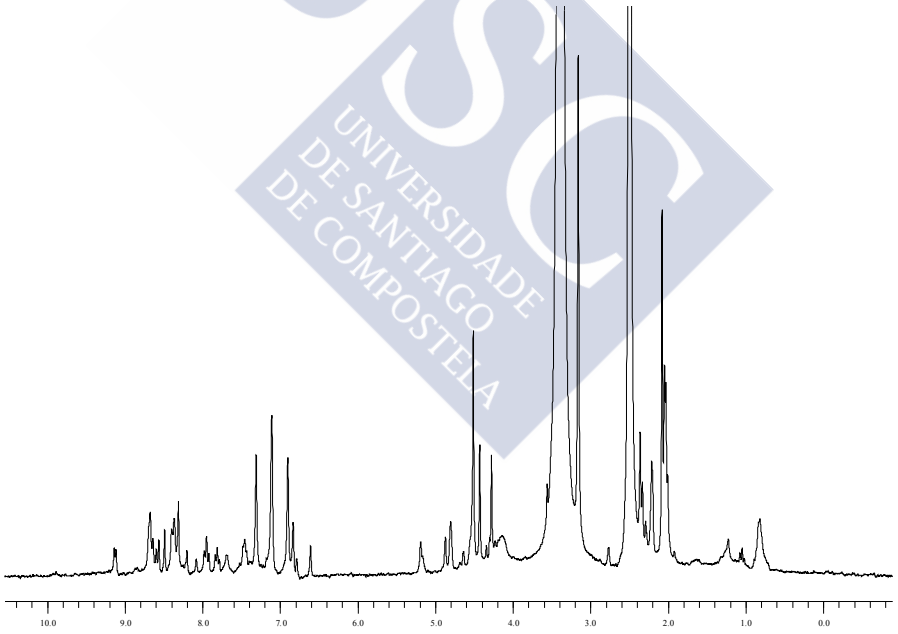
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **11n**



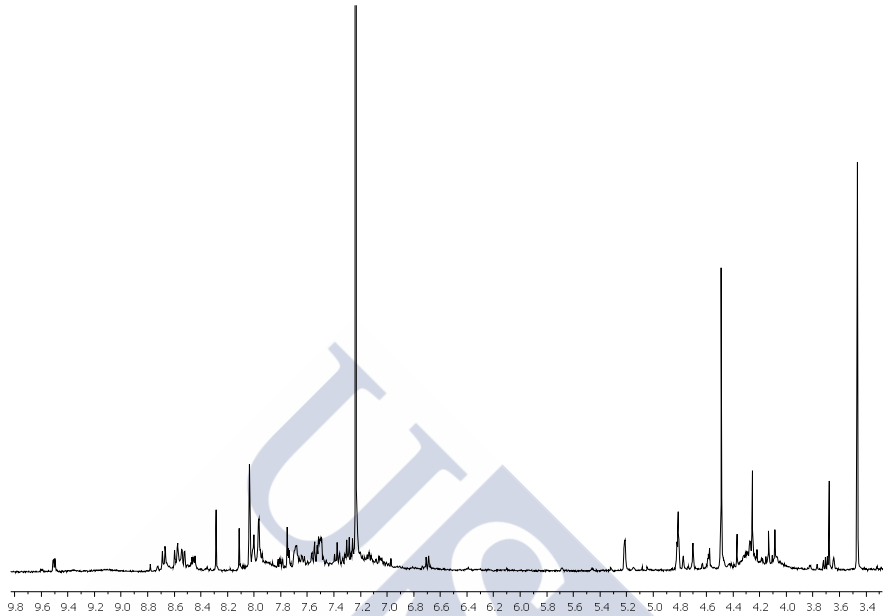
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **12n**



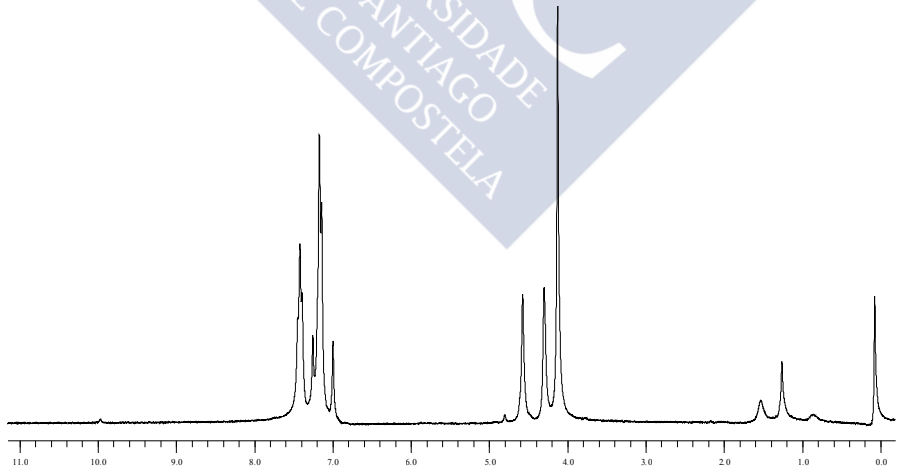
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **14n**



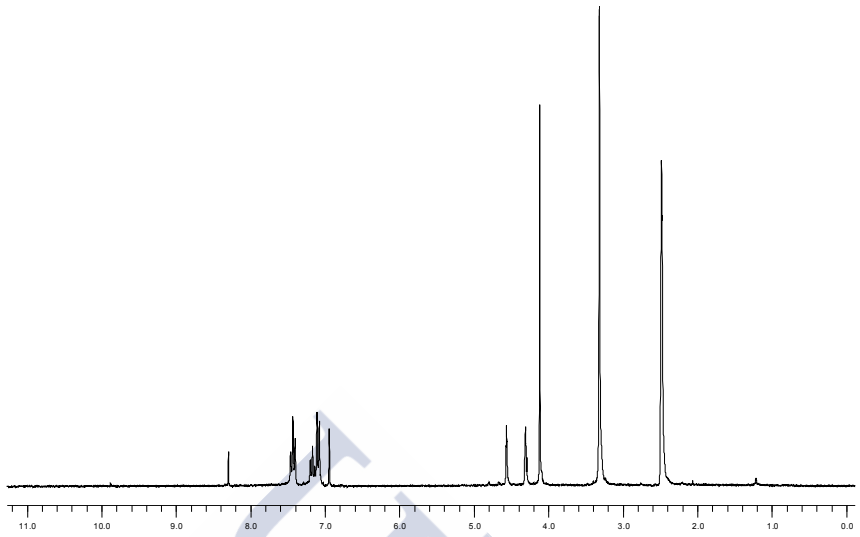
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **15n**



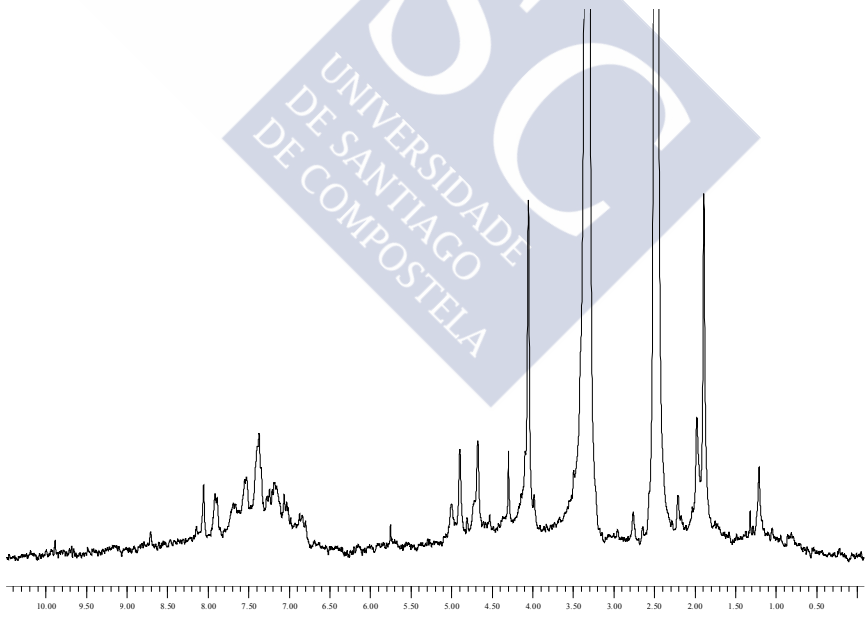
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **16n**



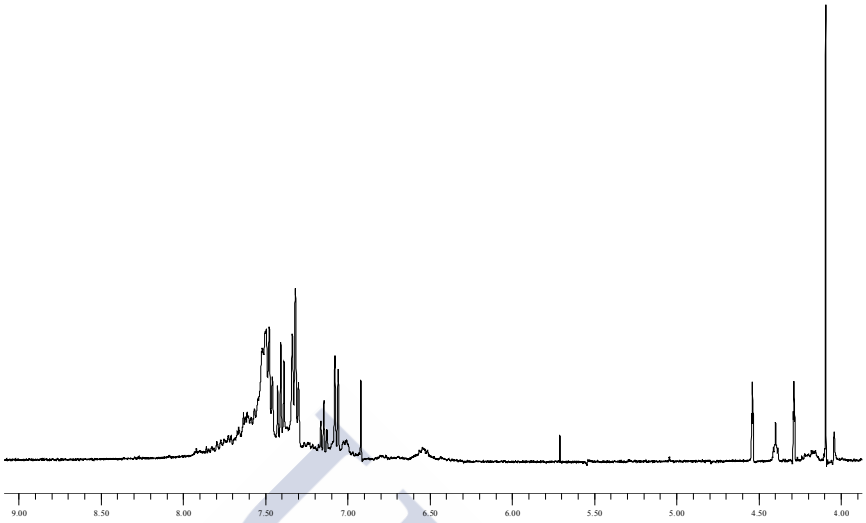
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **o**



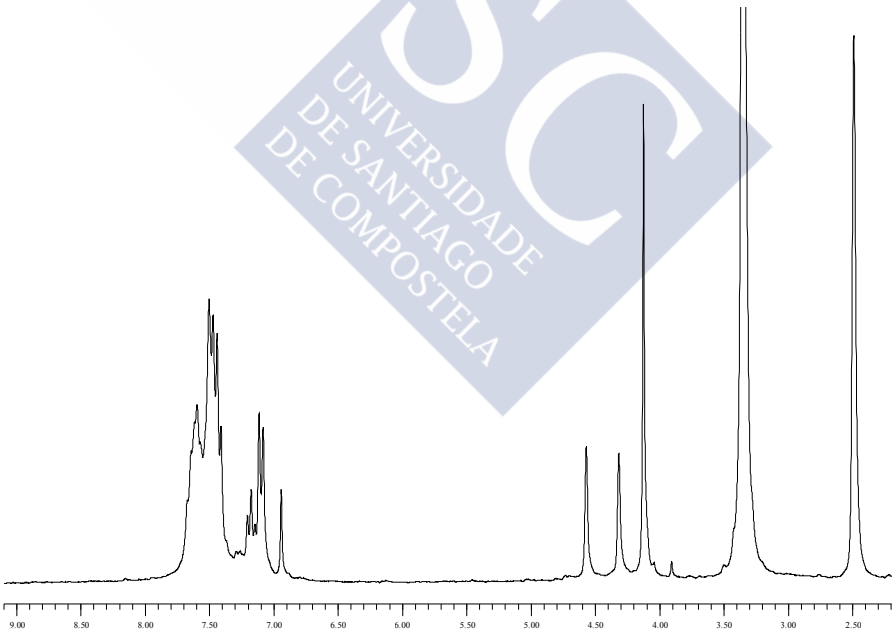
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **o dmso**



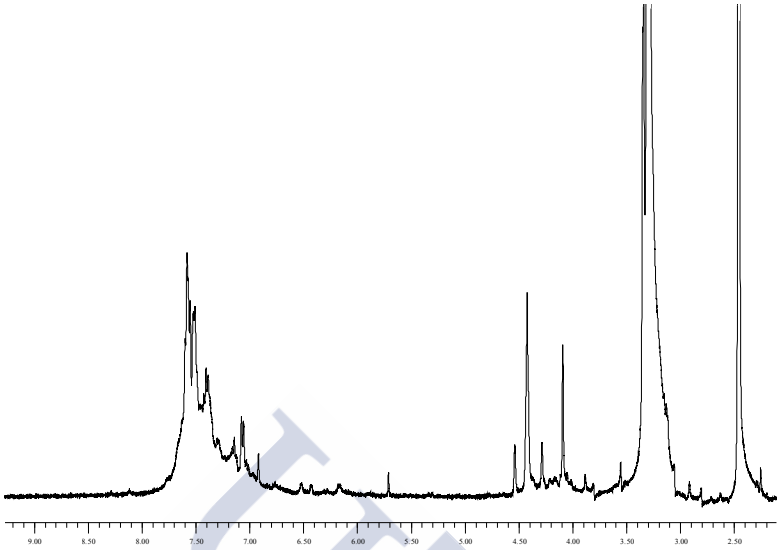
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1o**



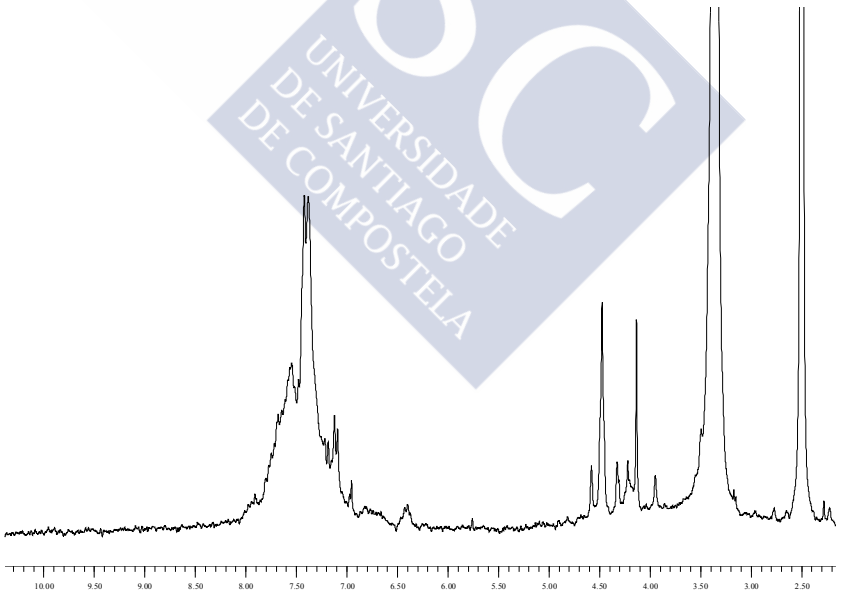
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3o**



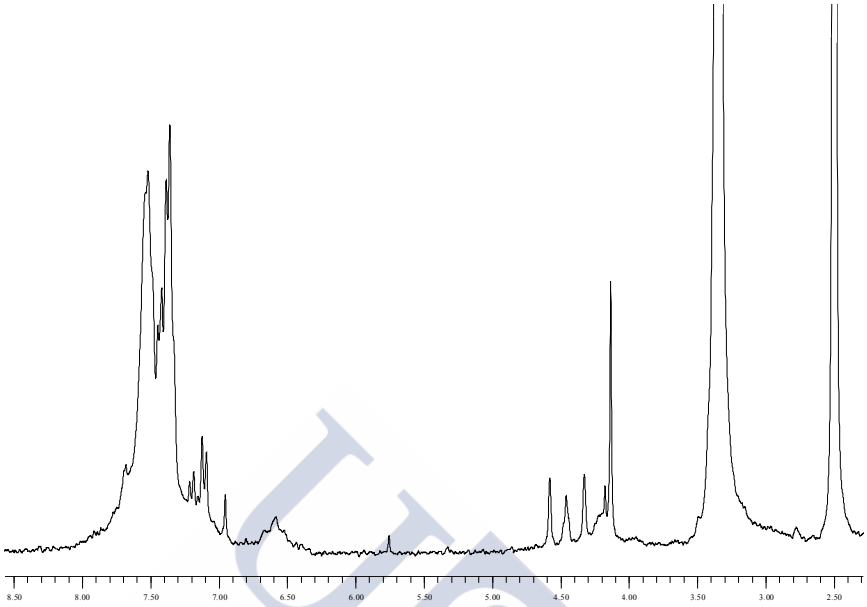
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4o**



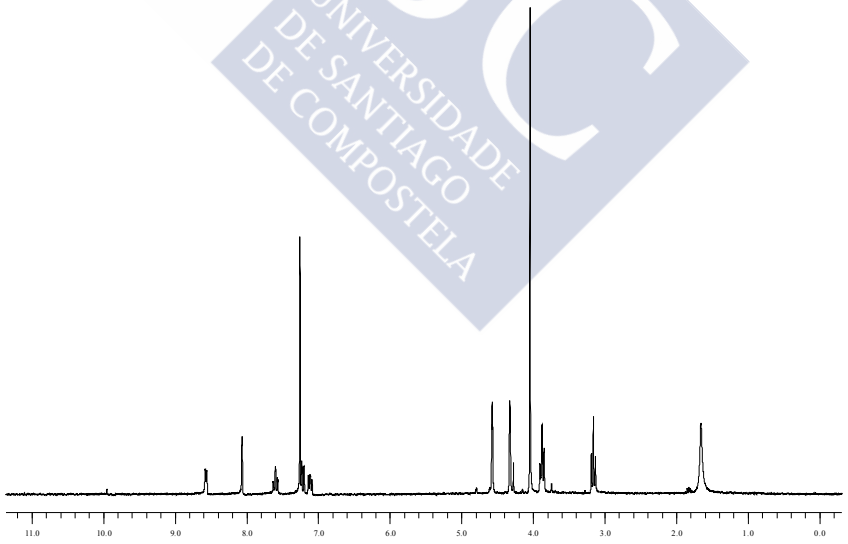
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5o**



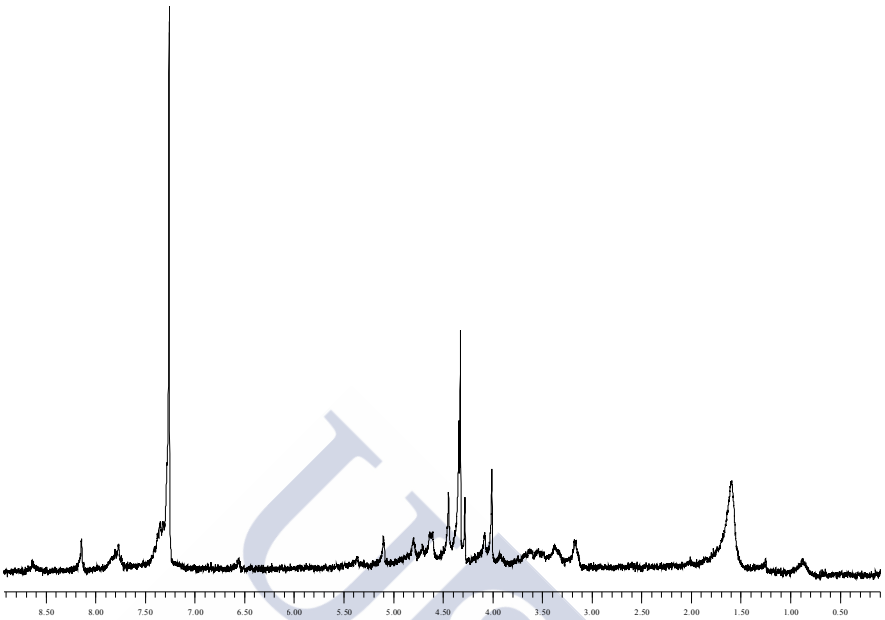
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **6o**



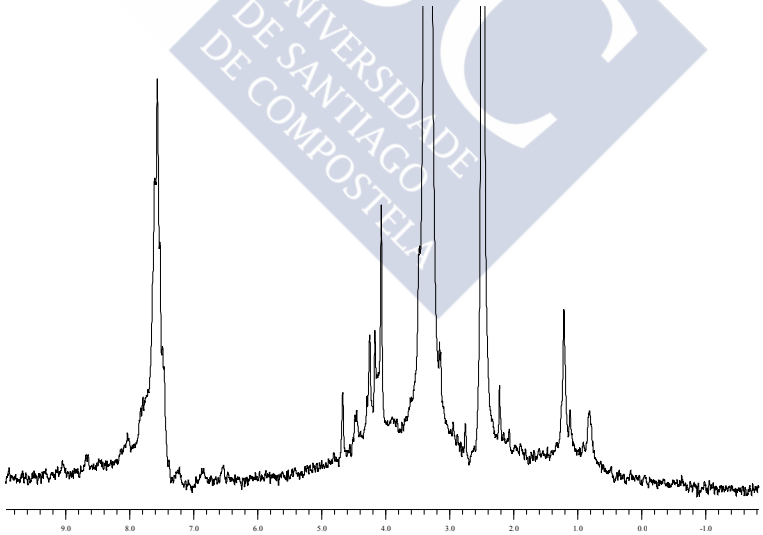
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7o**



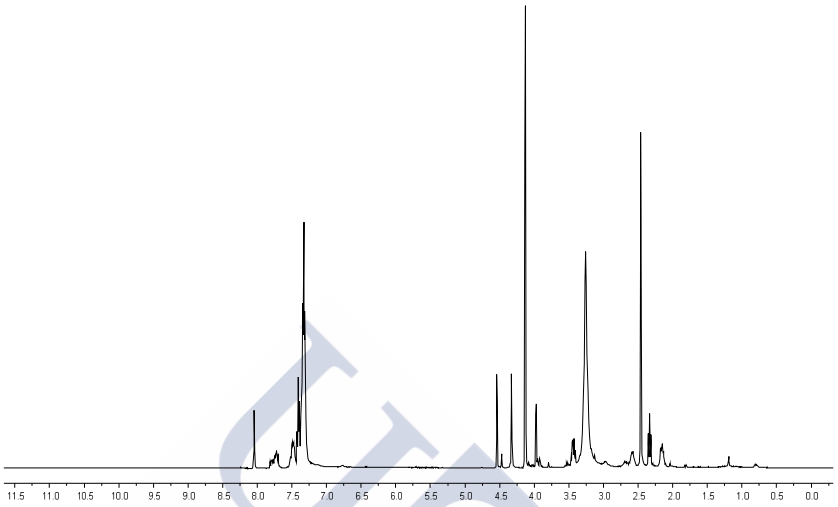
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **p**



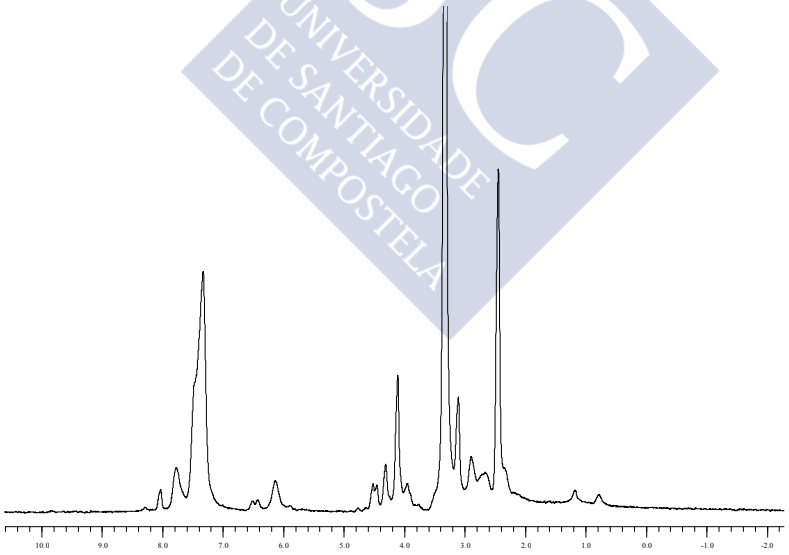
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1p**



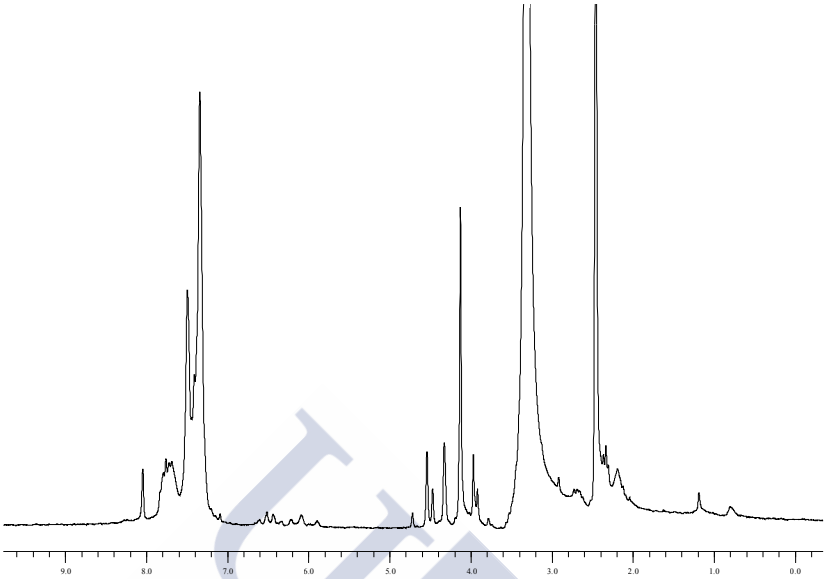
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2p**



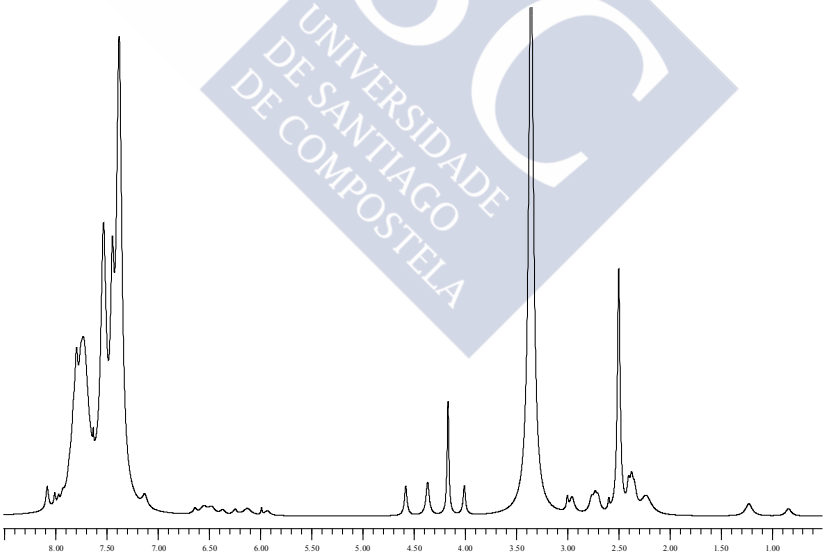
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **q**



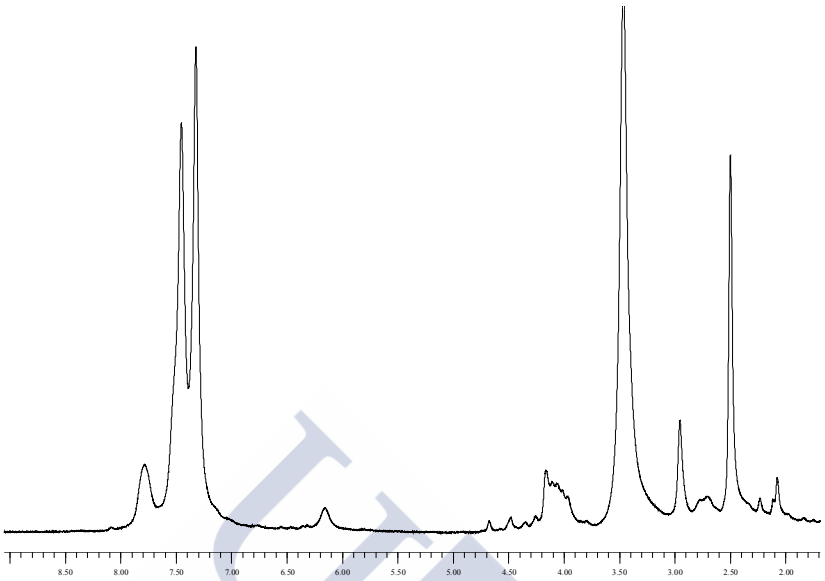
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1q**



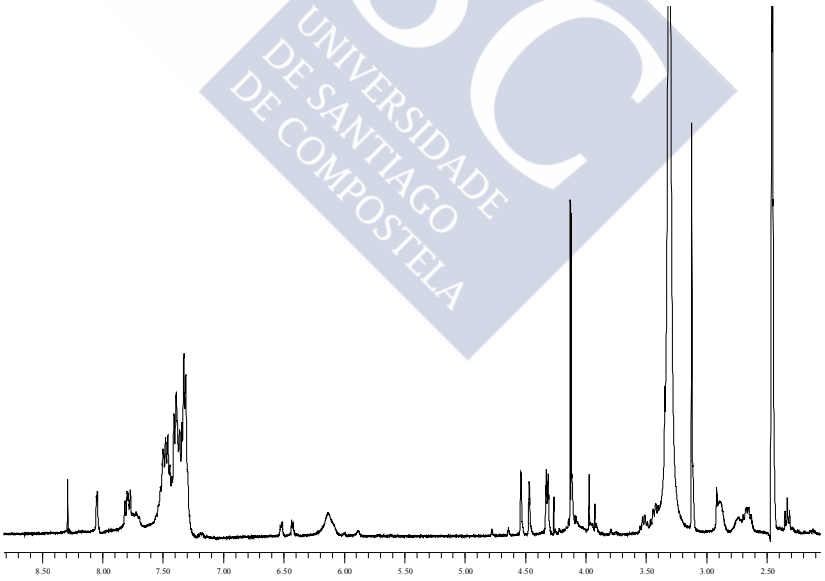
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2q**



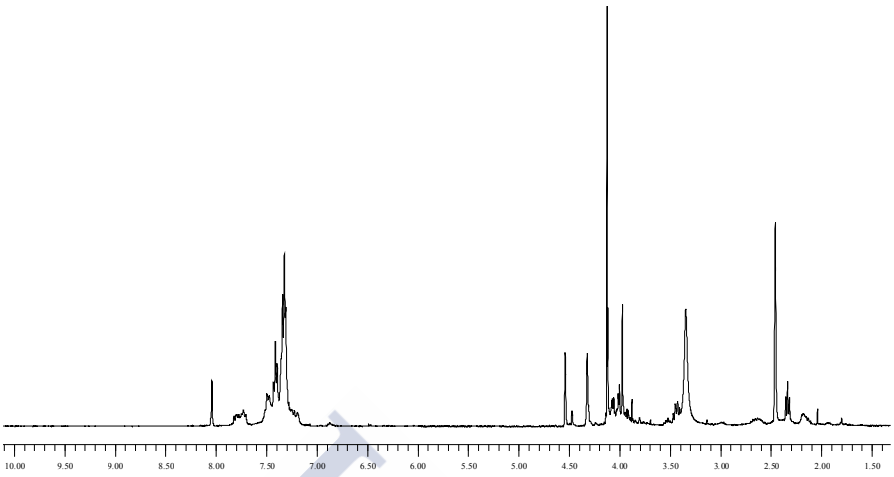
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3q**



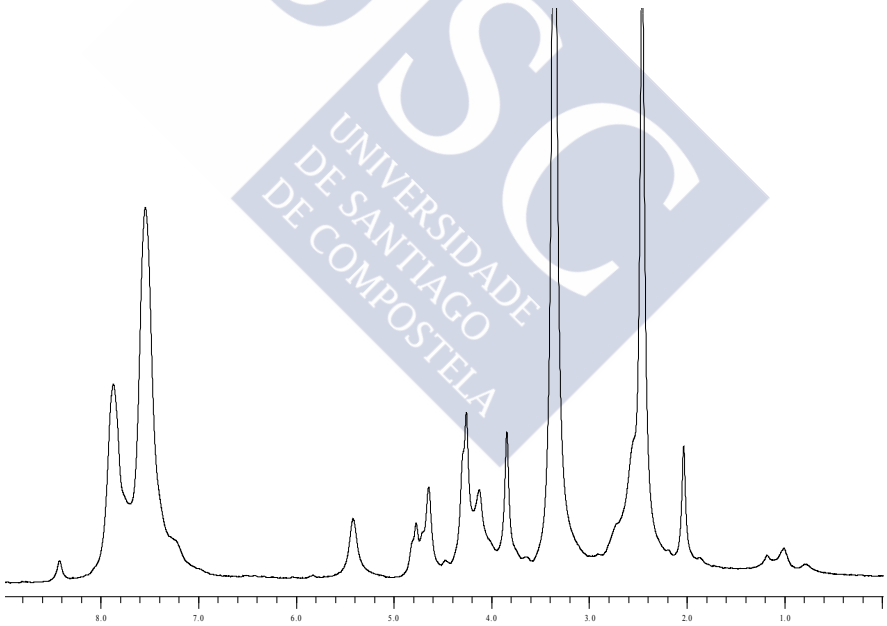
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4q**



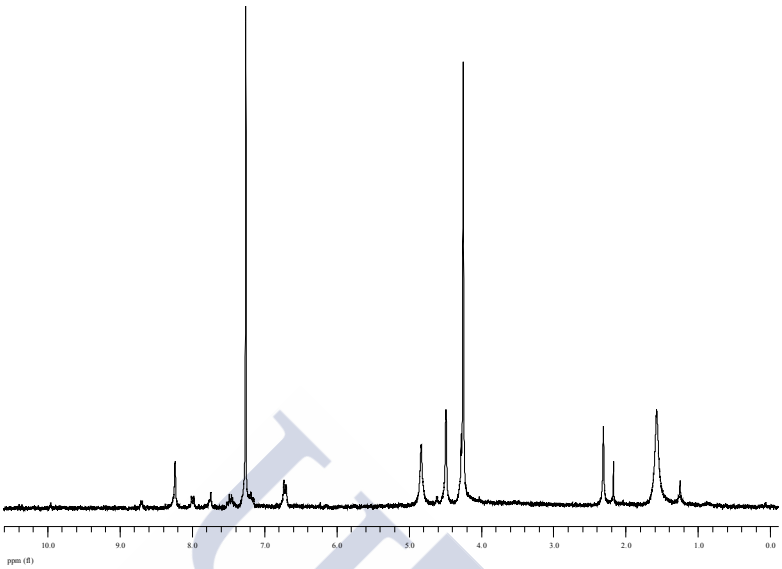
Espectro de RMN de ^{1}H de la mezcla de los compuestos **1q** y **5q**



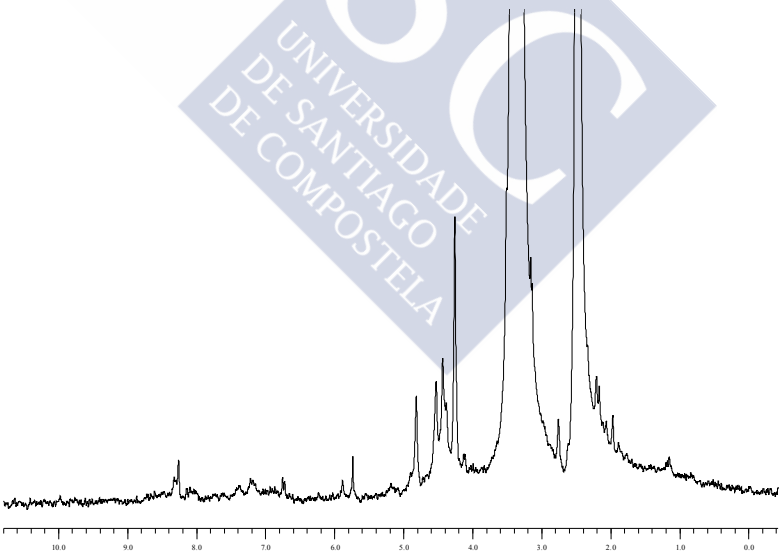
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **r**



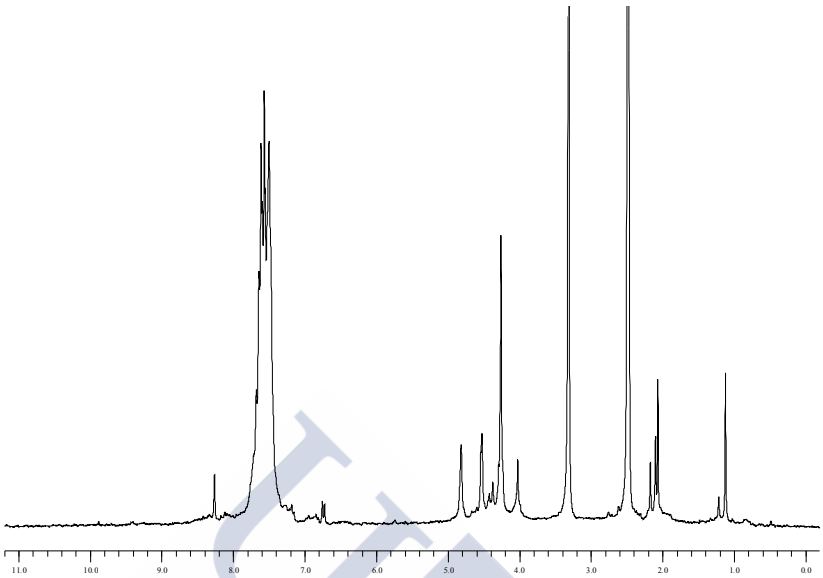
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1r**



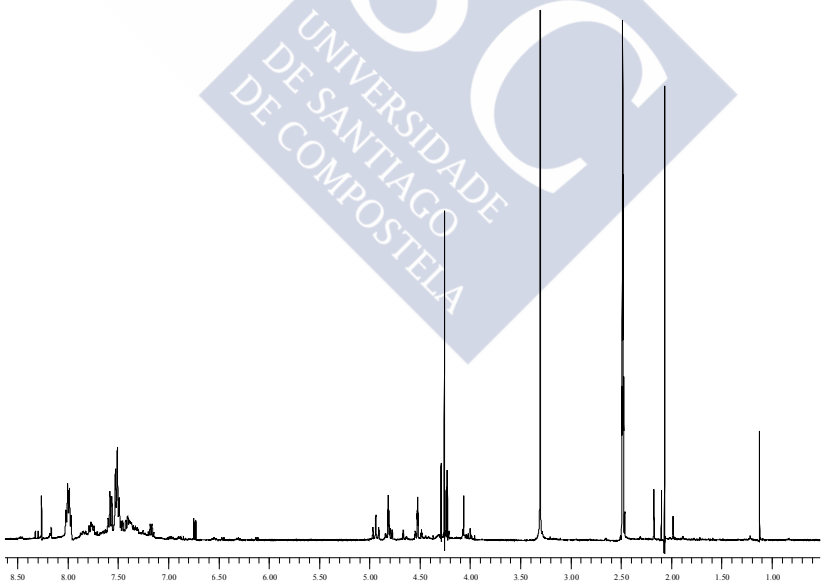
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **s**



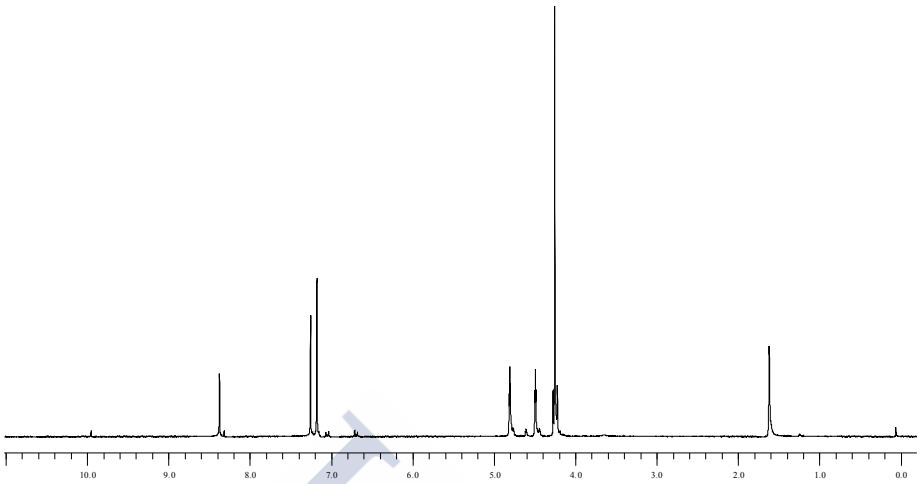
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1s**



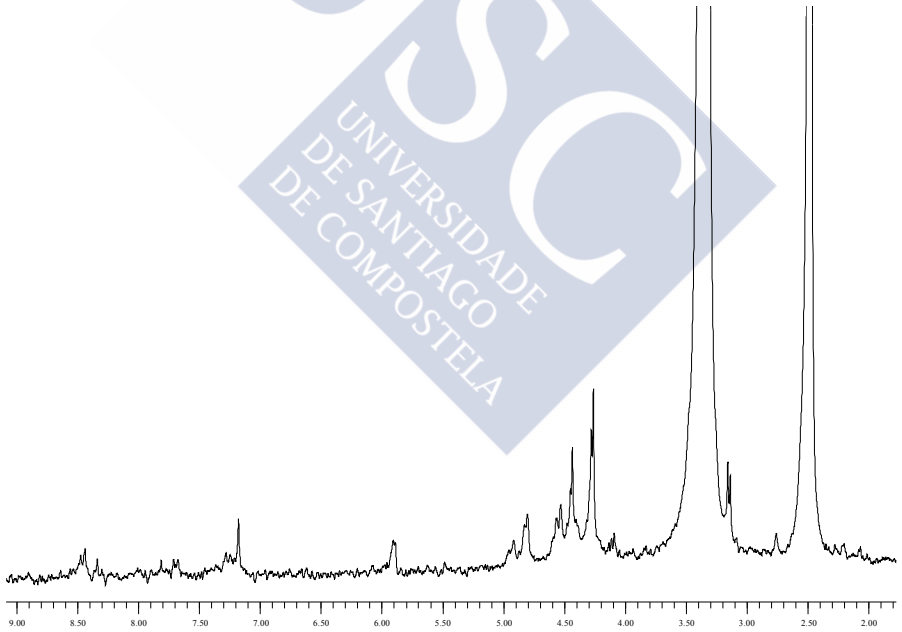
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2s**



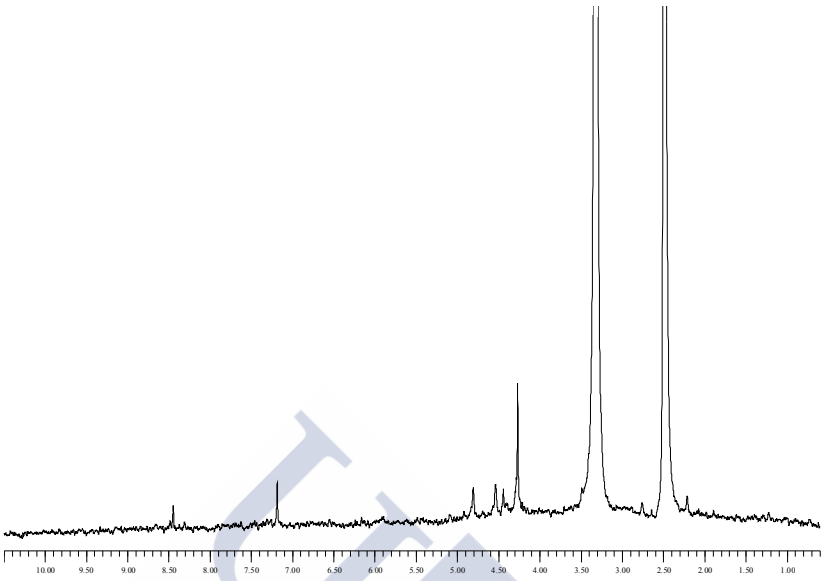
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3s**



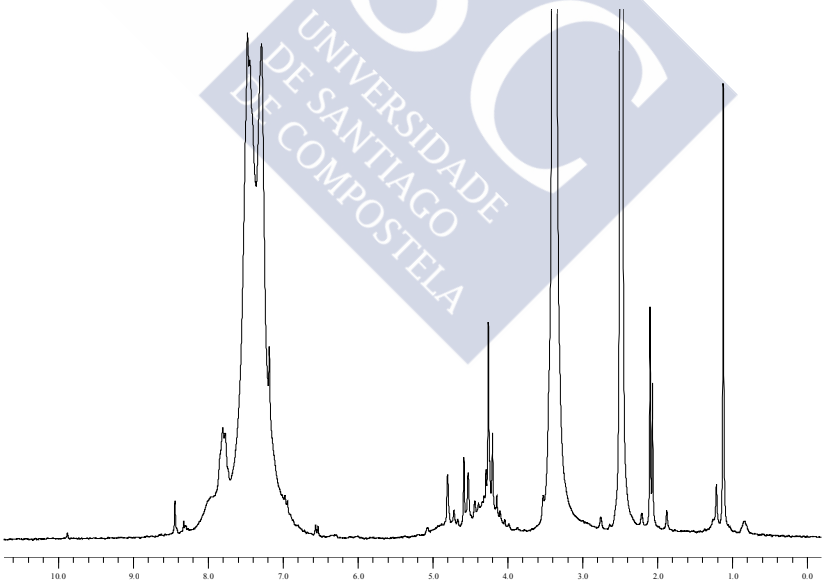
Espectro de RMN de ^{1}H del ligando **t**



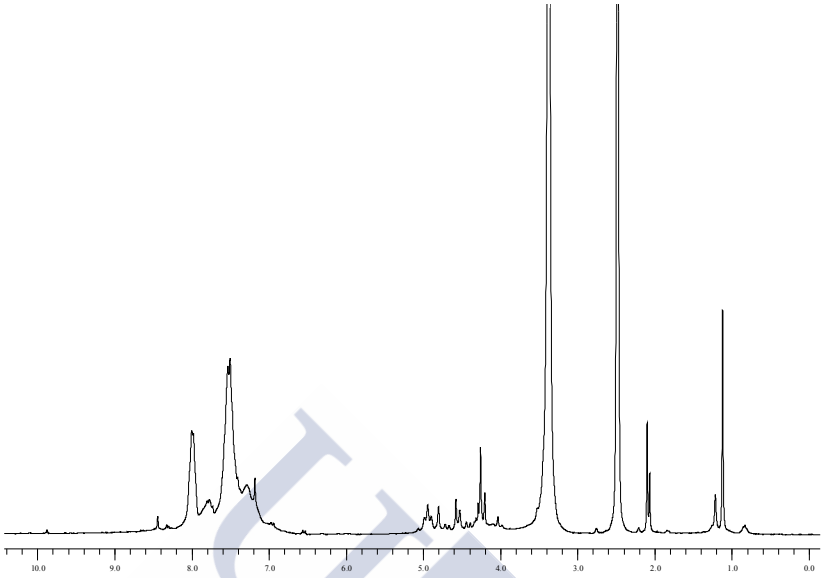
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **1t**



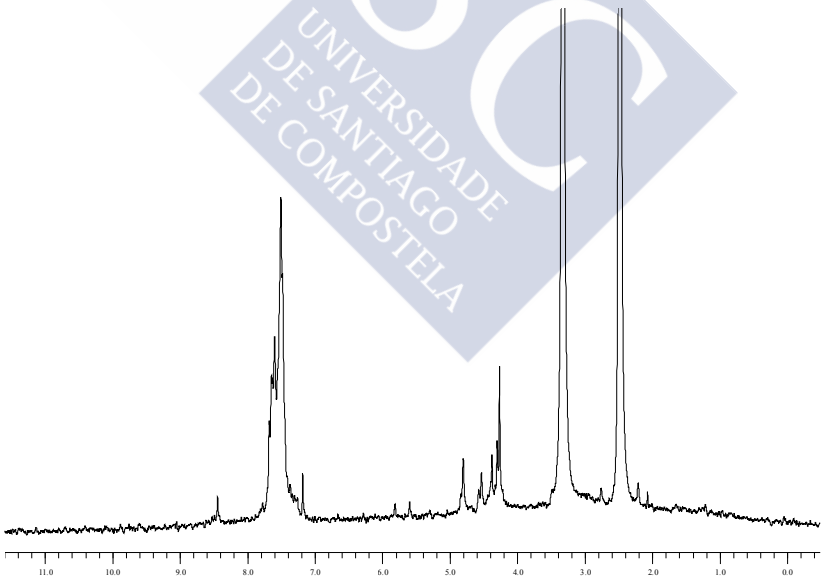
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **2t**



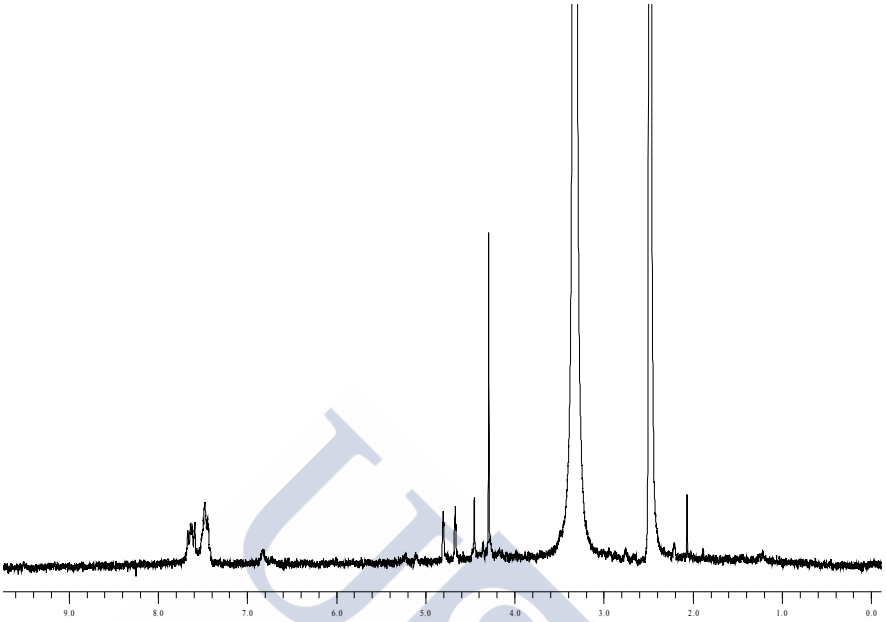
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **3t**



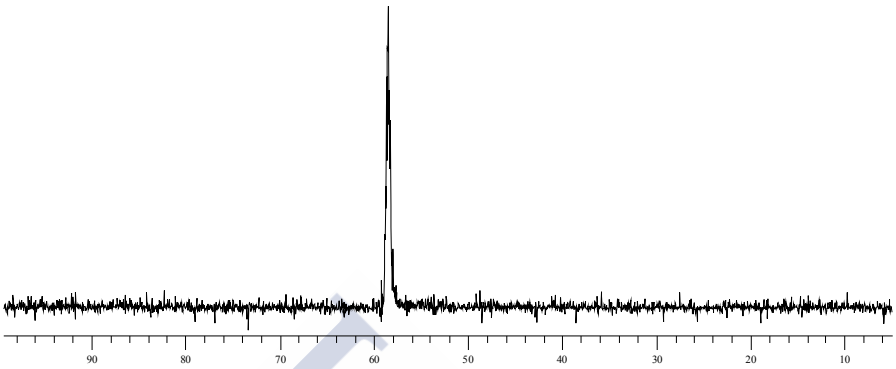
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **4t**



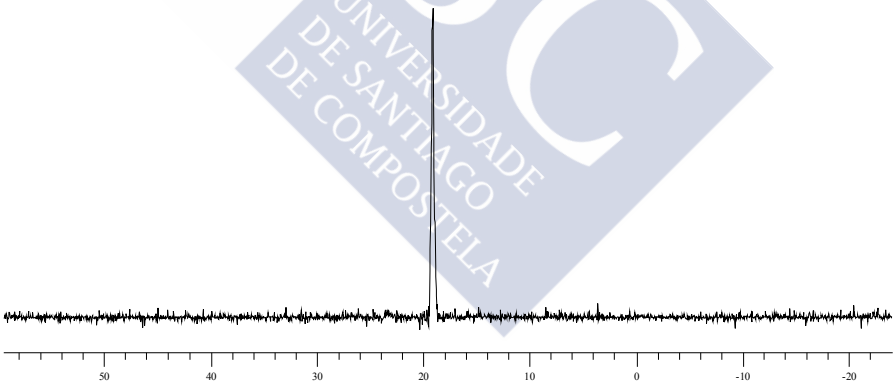
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **5t**



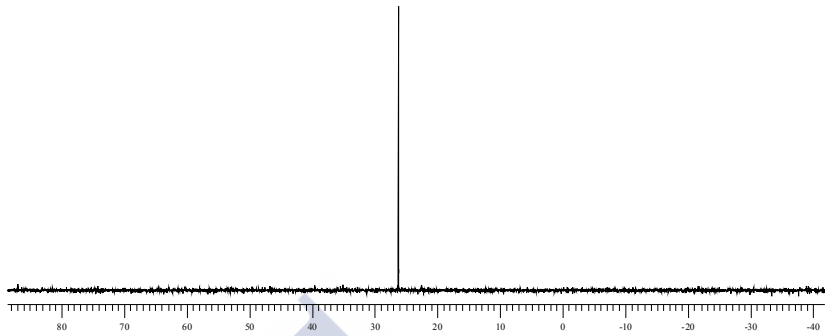
Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7t**



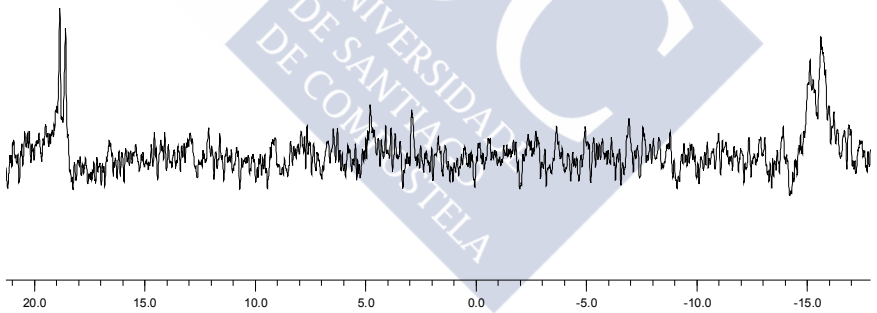
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **3a**



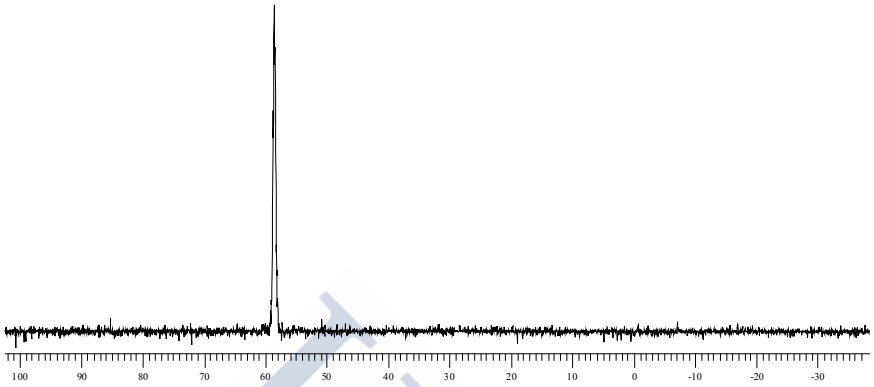
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **6a**



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

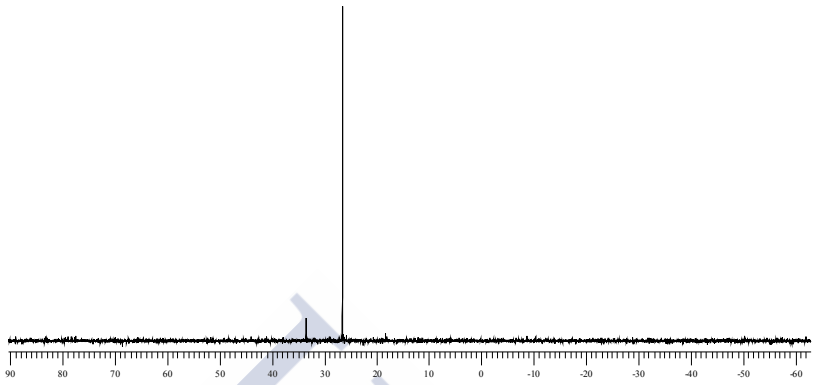


Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **10a**

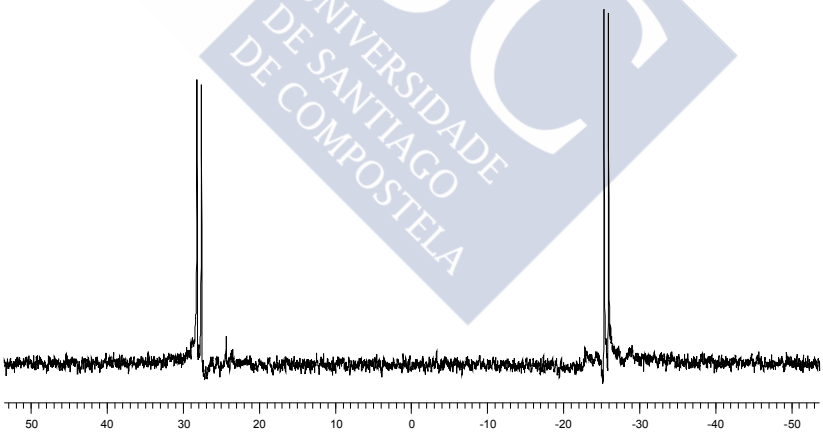


Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **3b**

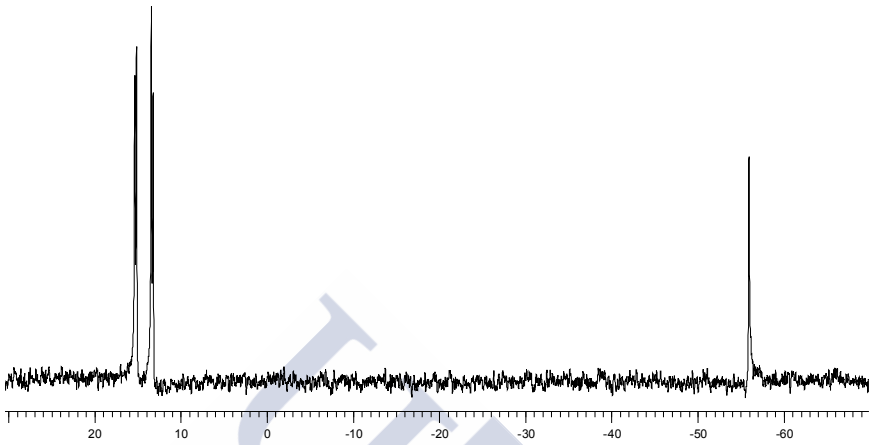
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **9b**



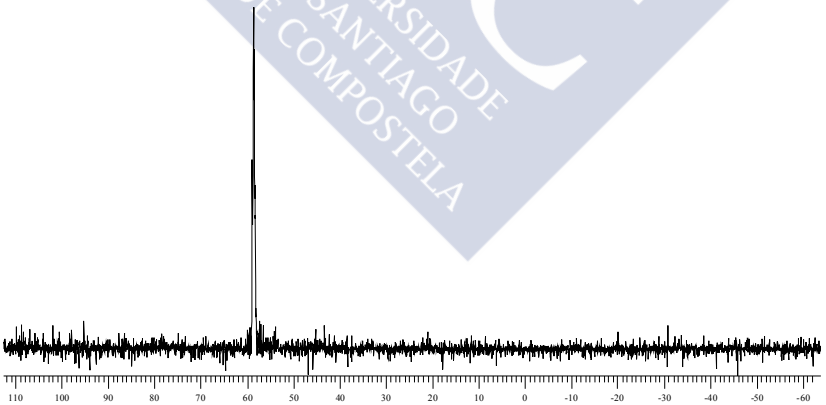
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **10b**



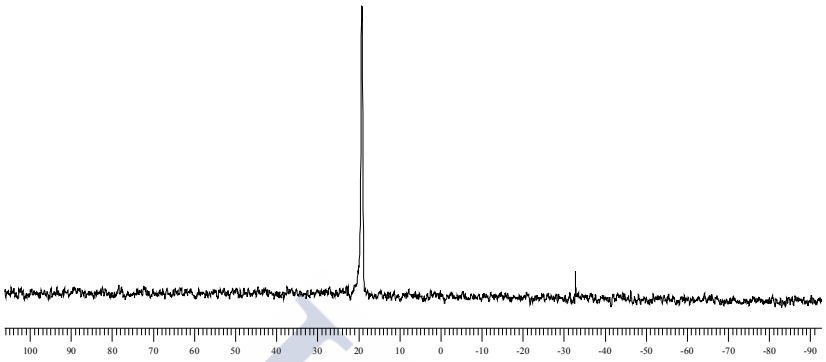
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **13b**



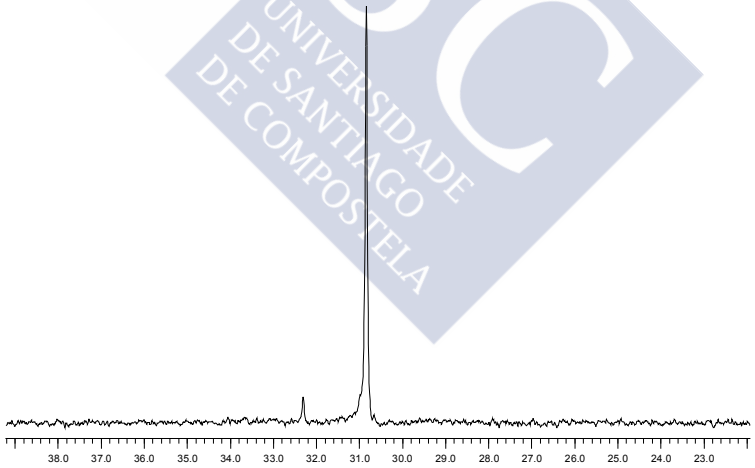
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **15b**



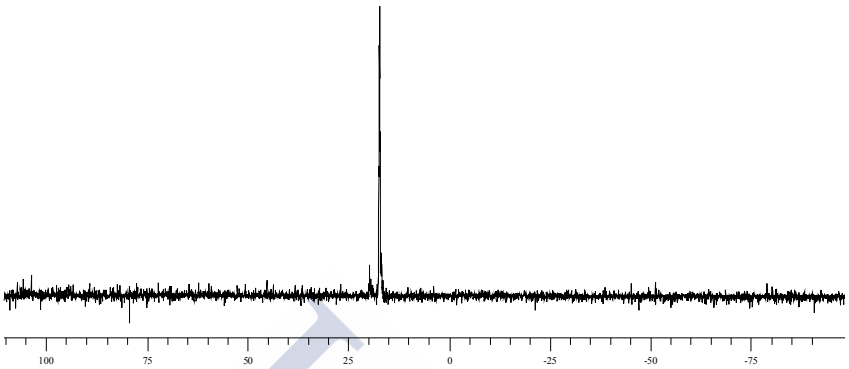
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **3c**



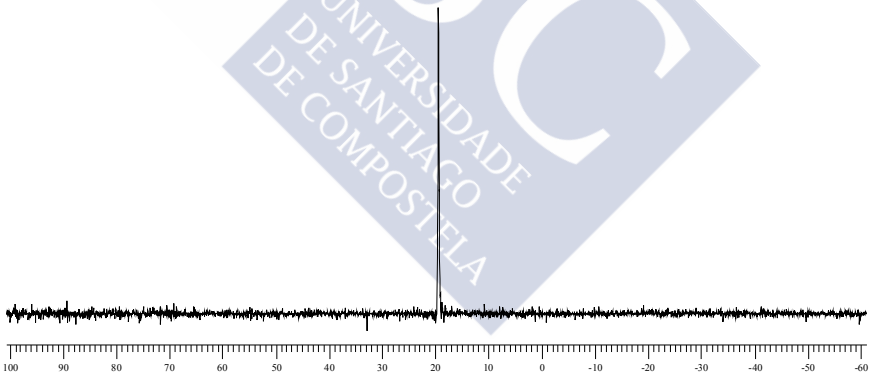
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **5c**



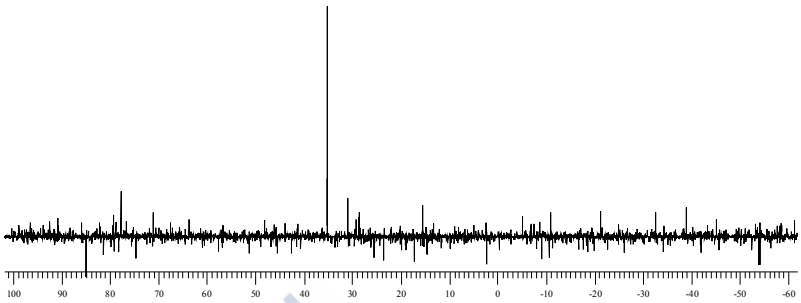
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **6c** y **7c**



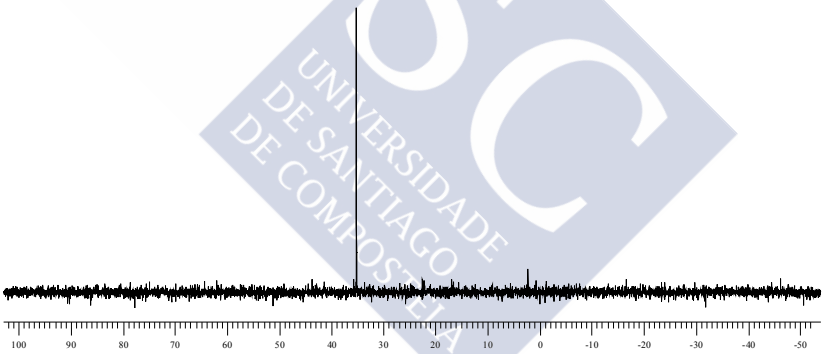
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **2d**



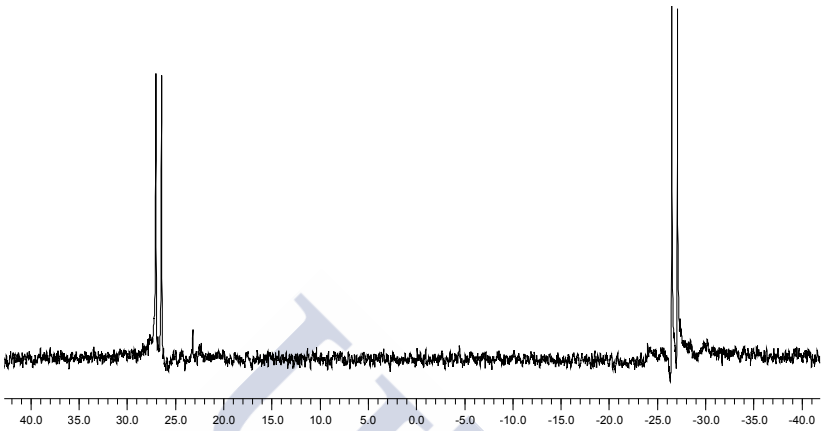
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **5d**



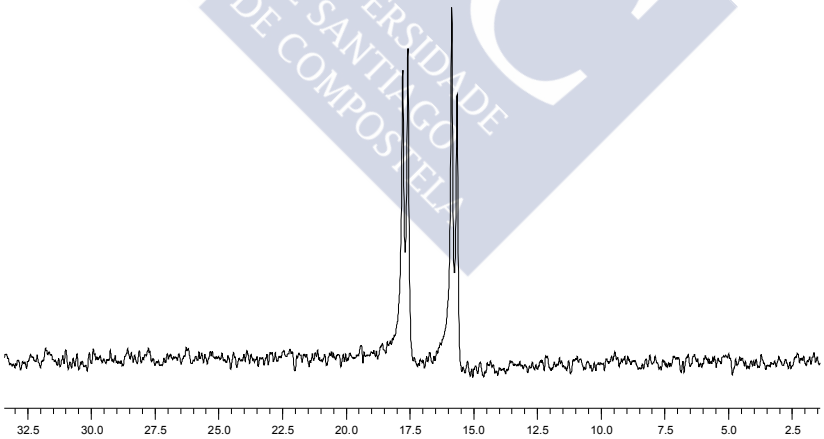
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **5e**



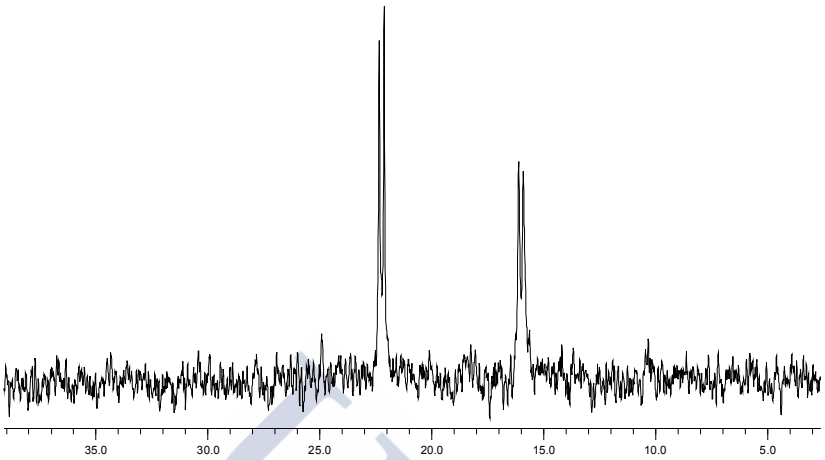
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **5f**



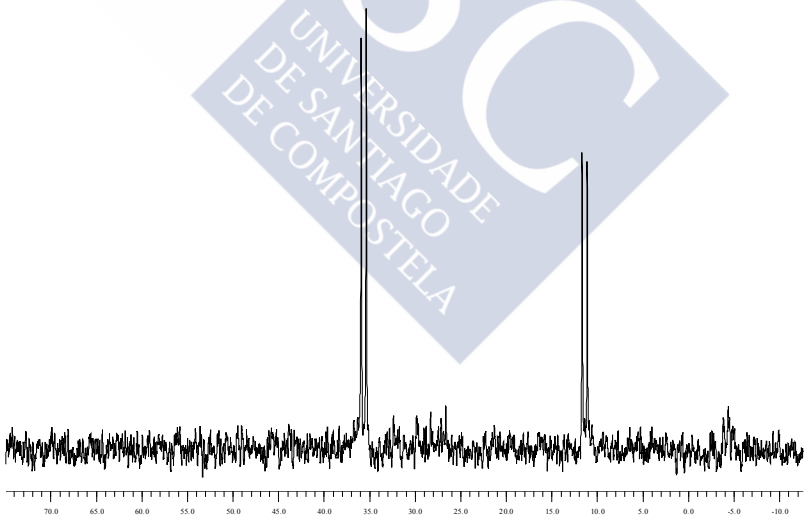
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **7f**



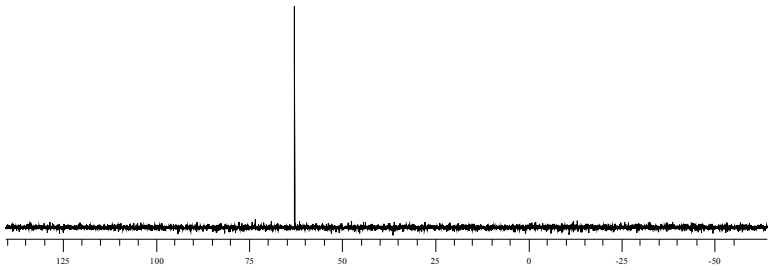
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **9f**



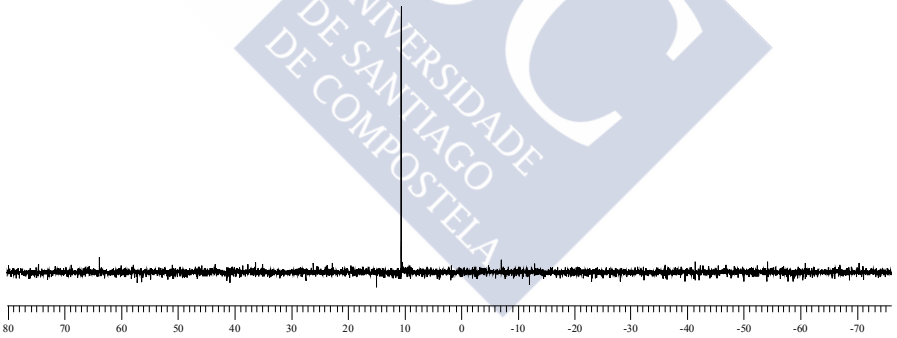
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **11f**



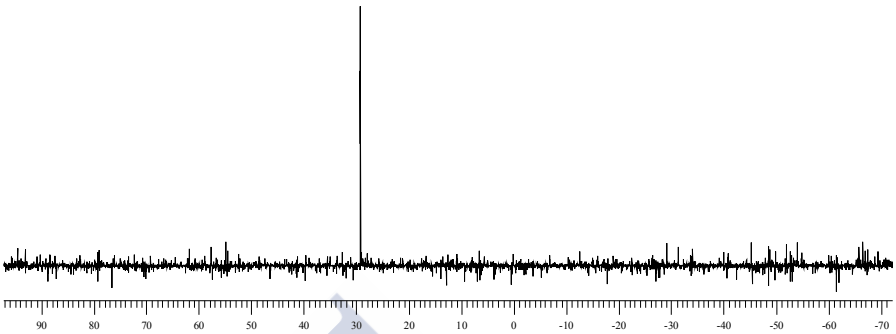
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **12f**



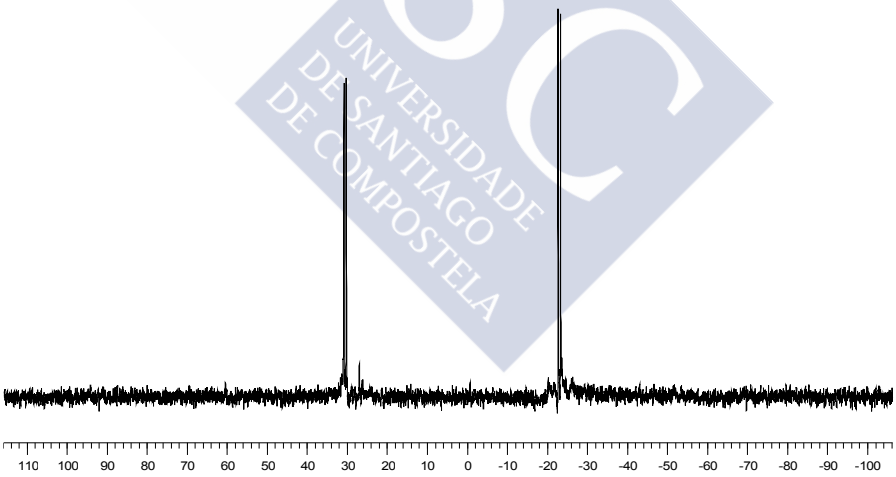
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **3g**



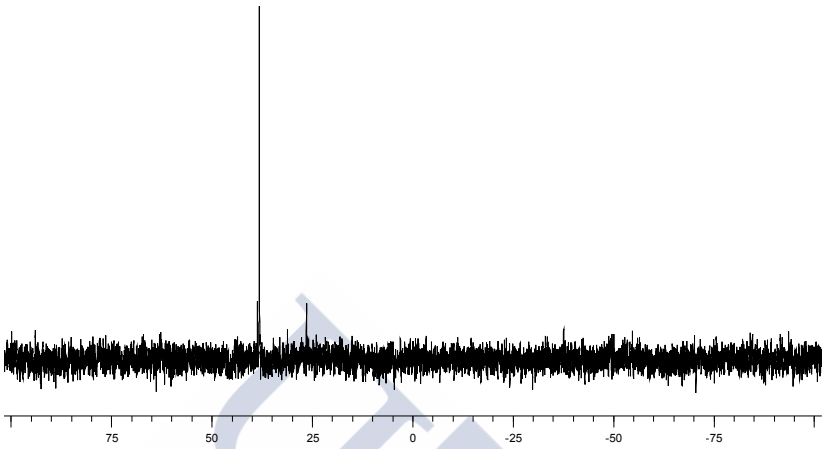
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **4g**



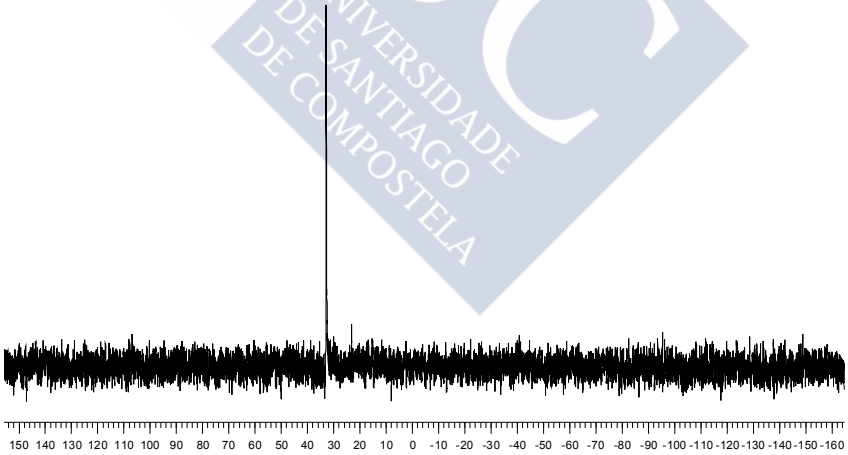
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **5h**



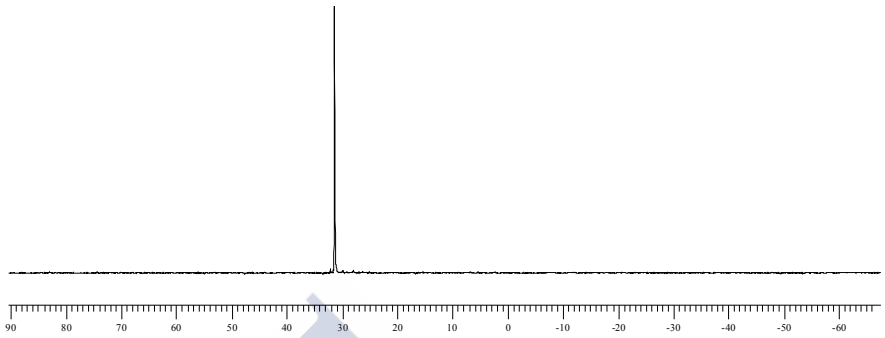
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **2i**



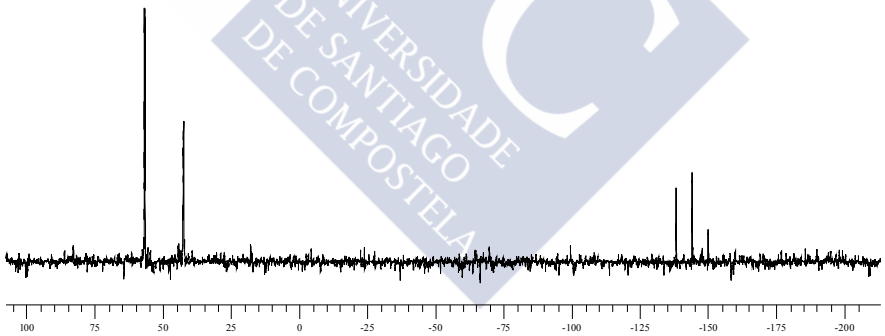
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **4i**



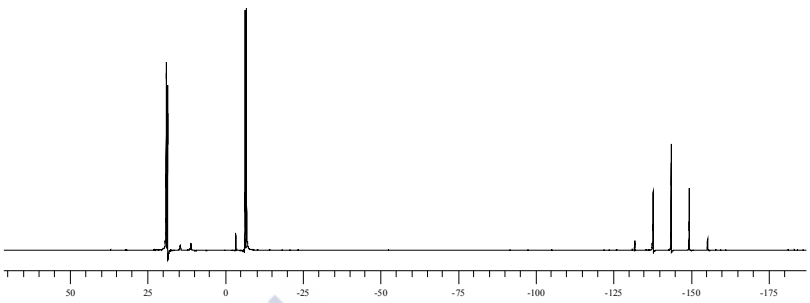
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **4j**



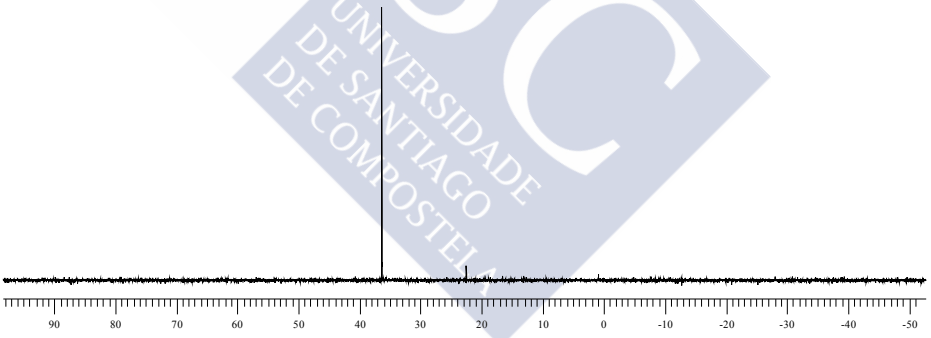
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **5k**



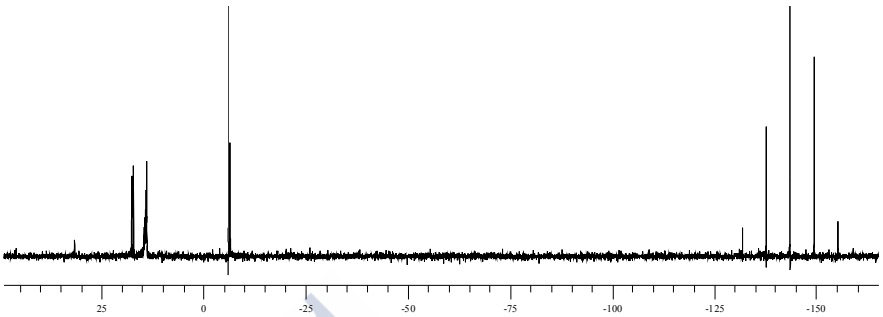
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **7k**



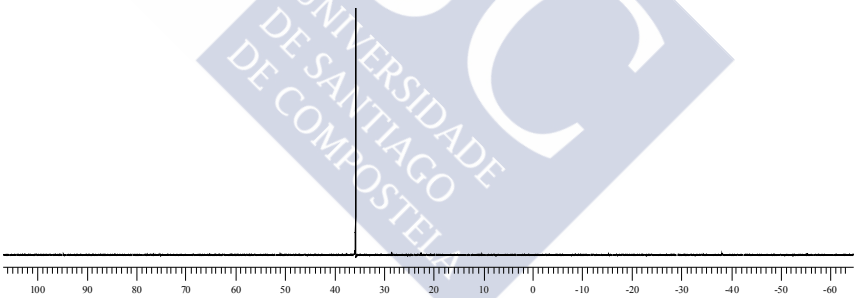
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **8k**



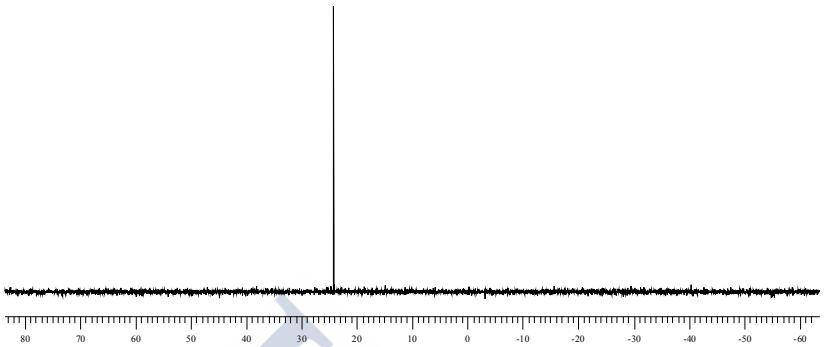
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **10k**



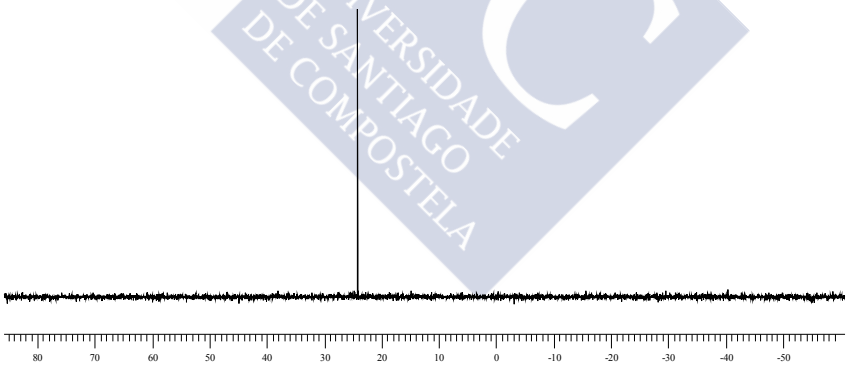
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **19k**



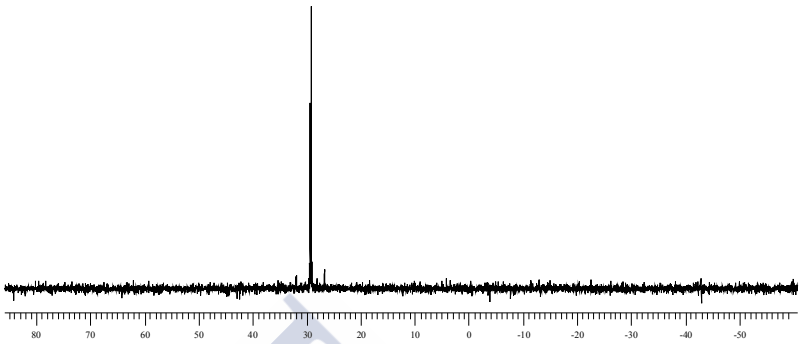
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **21k**



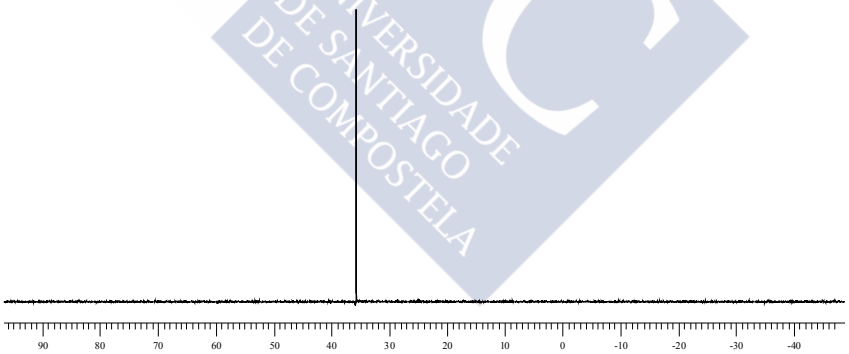
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **2l**



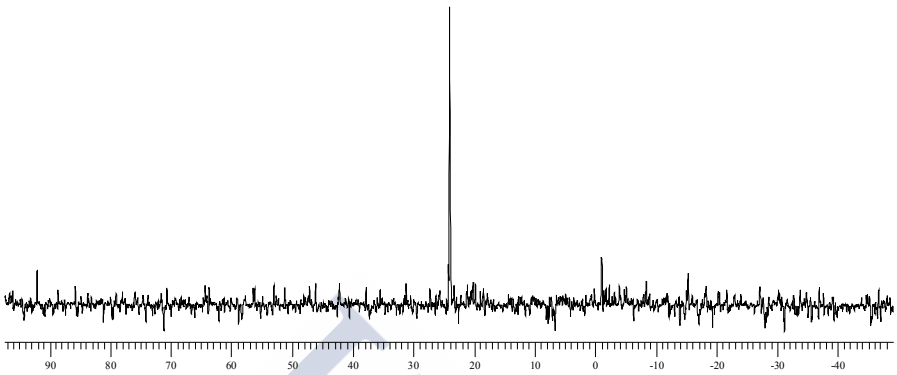
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **3l**



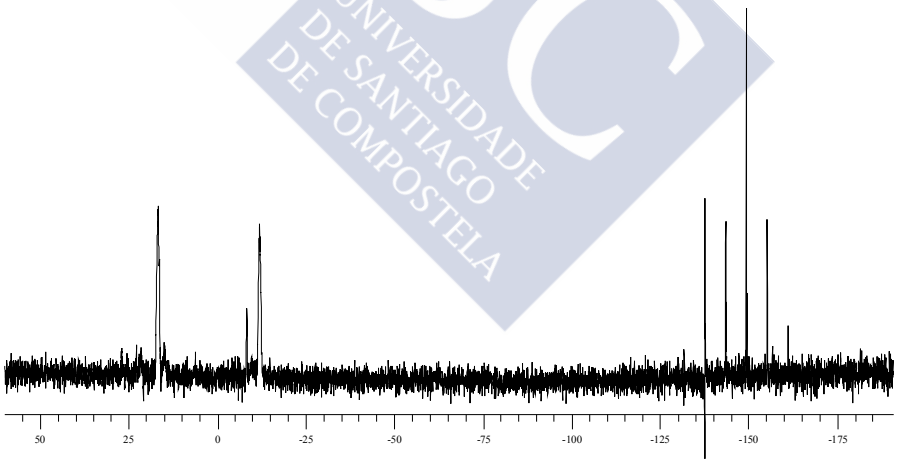
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **4l**



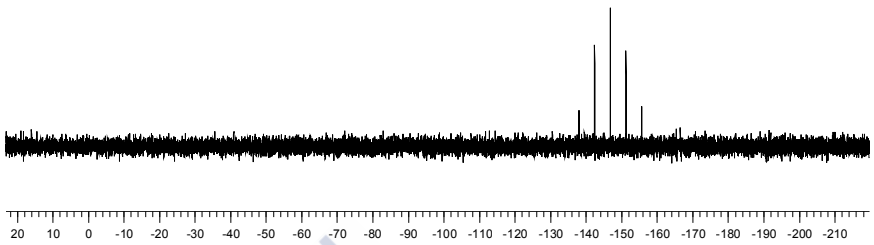
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **11l**



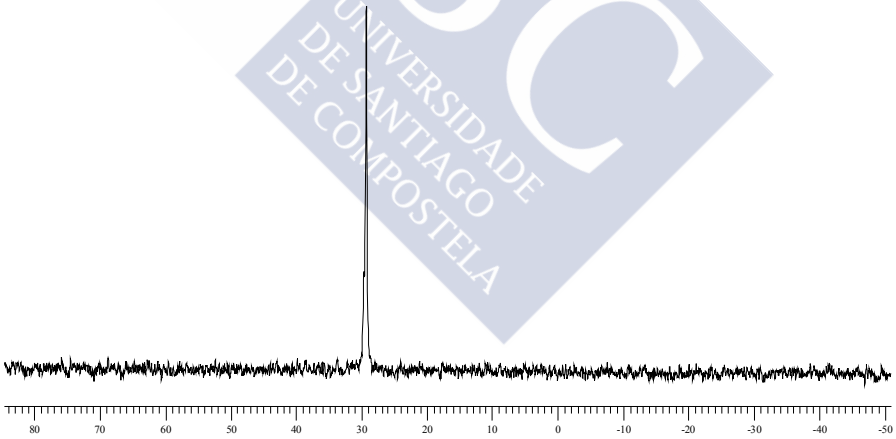
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **12l**



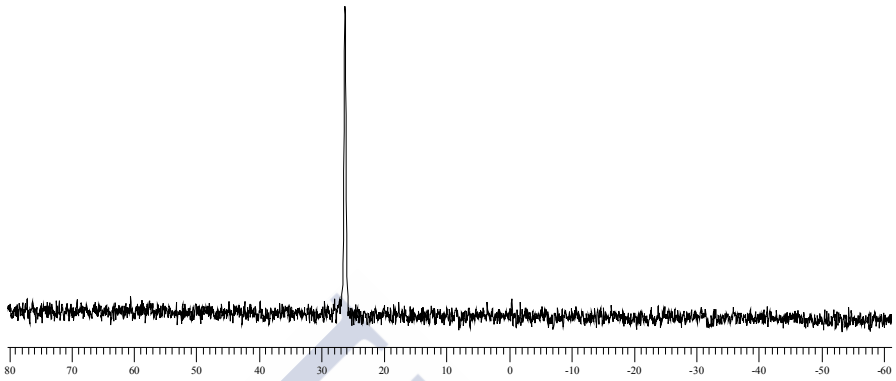
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **9m**



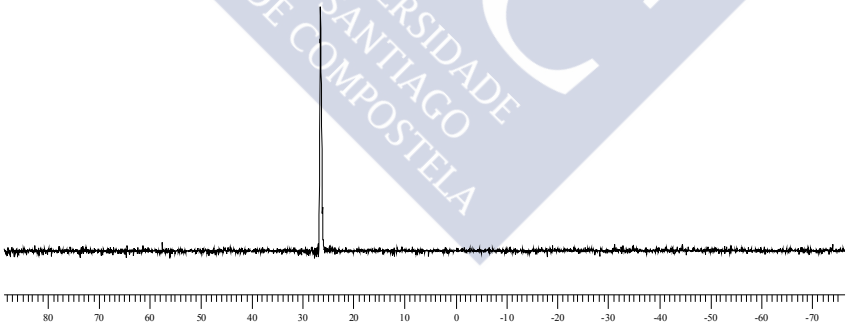
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **12m** y **13m**



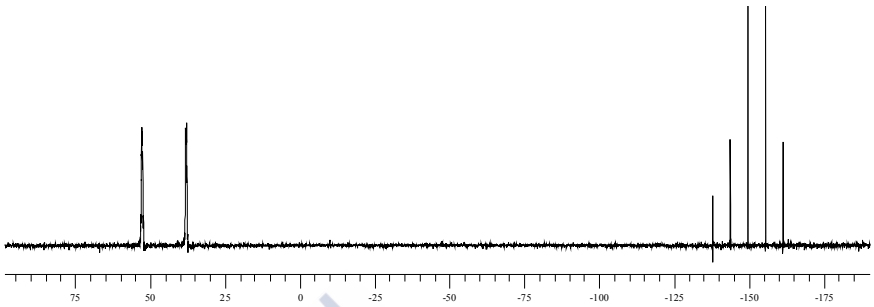
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **4n**



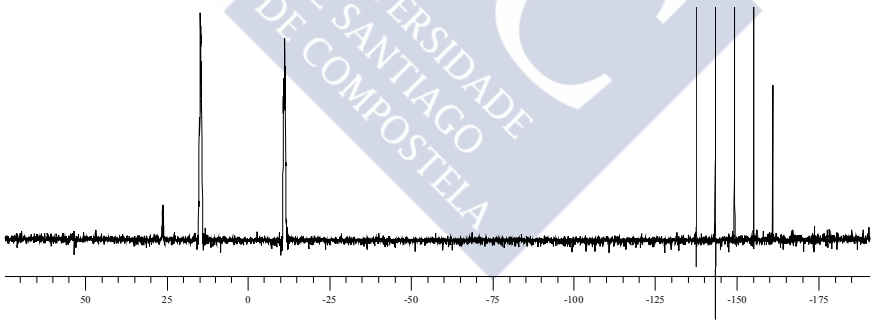
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **5n**



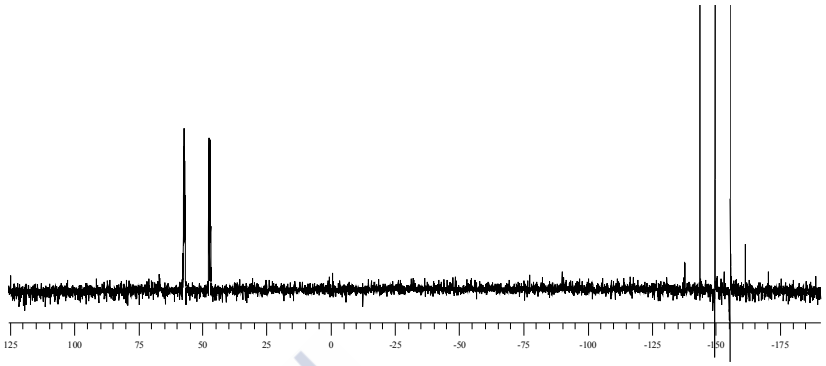
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **8n**



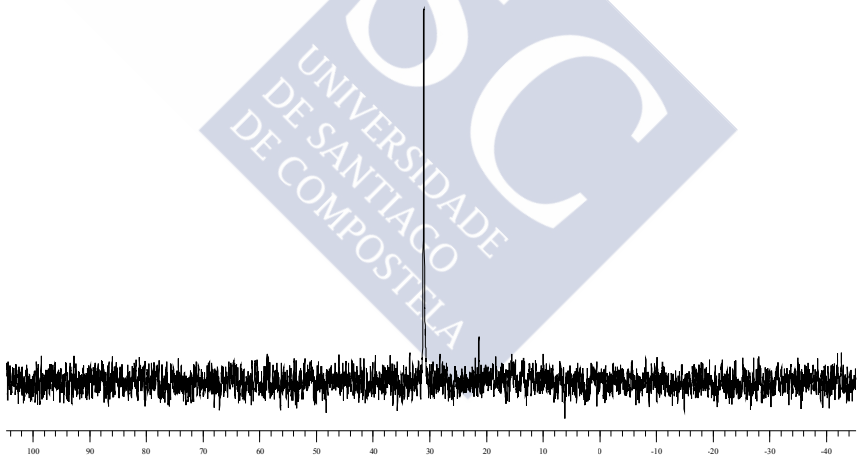
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **10n**



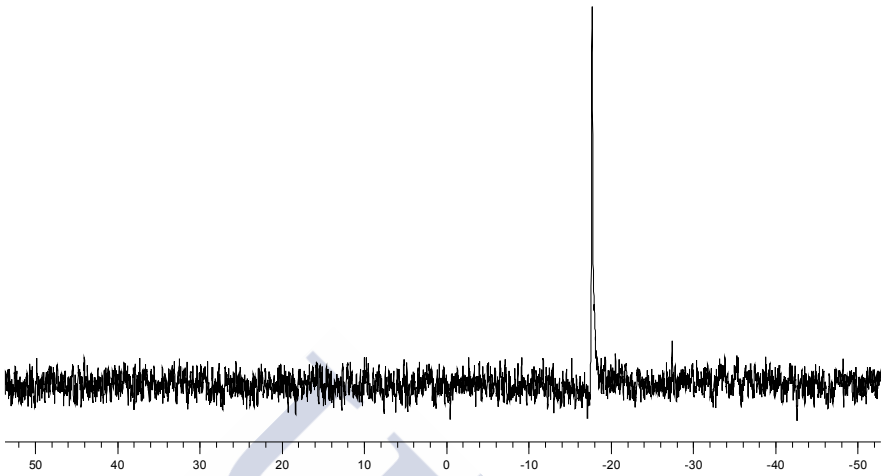
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **11n**



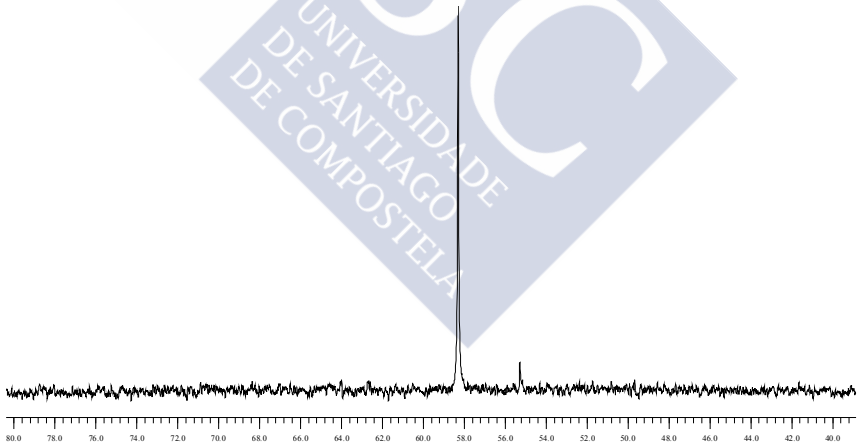
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **13n**



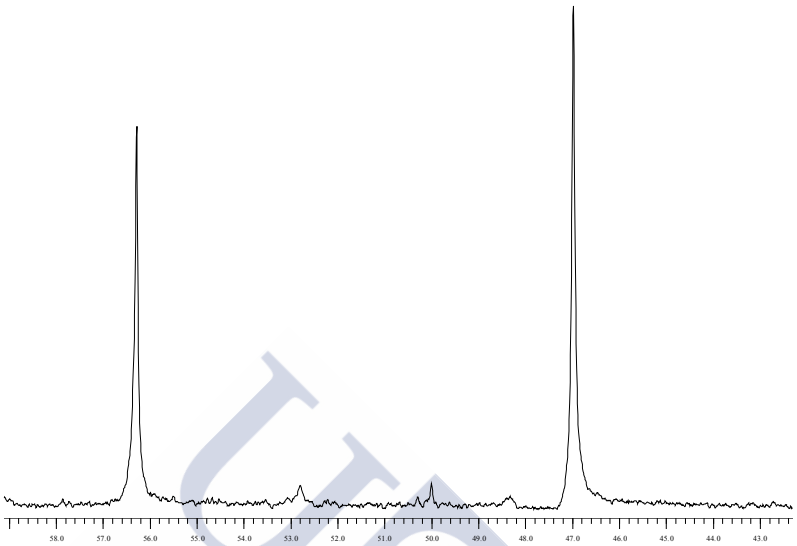
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **2p**



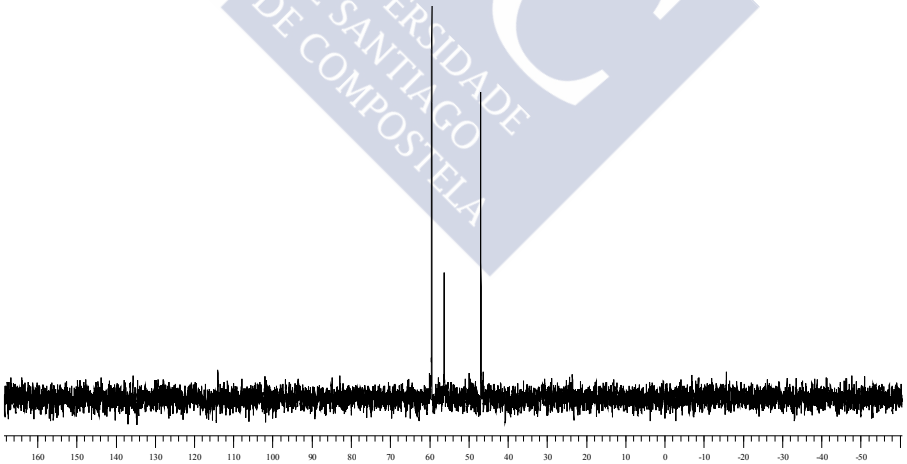
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **q**



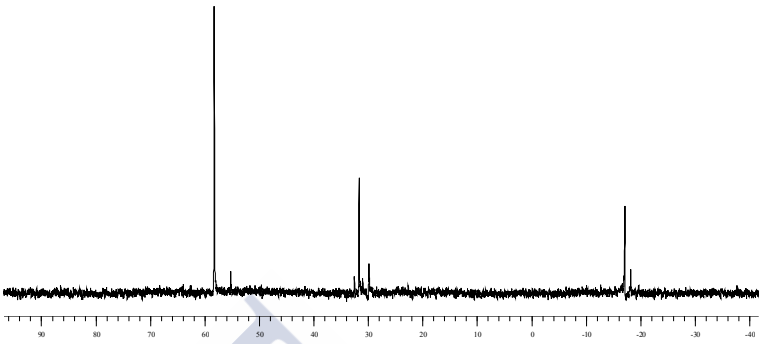
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **1q**



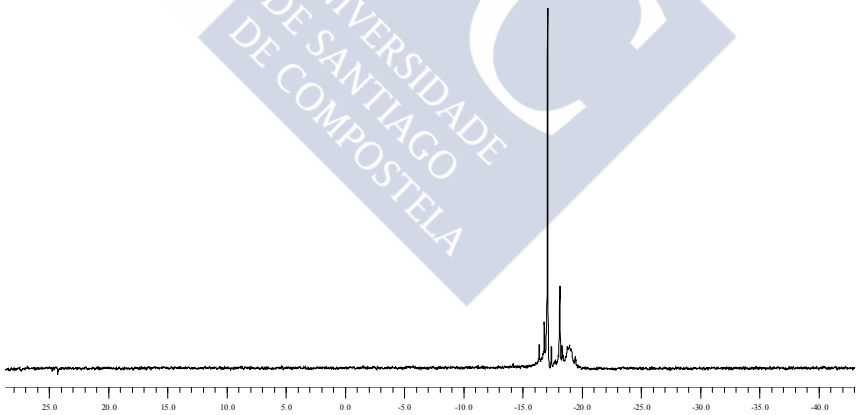
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ de los compuestos **2q**



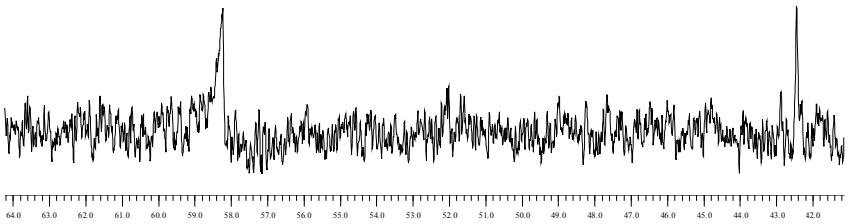
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ de los compuestos **4q**



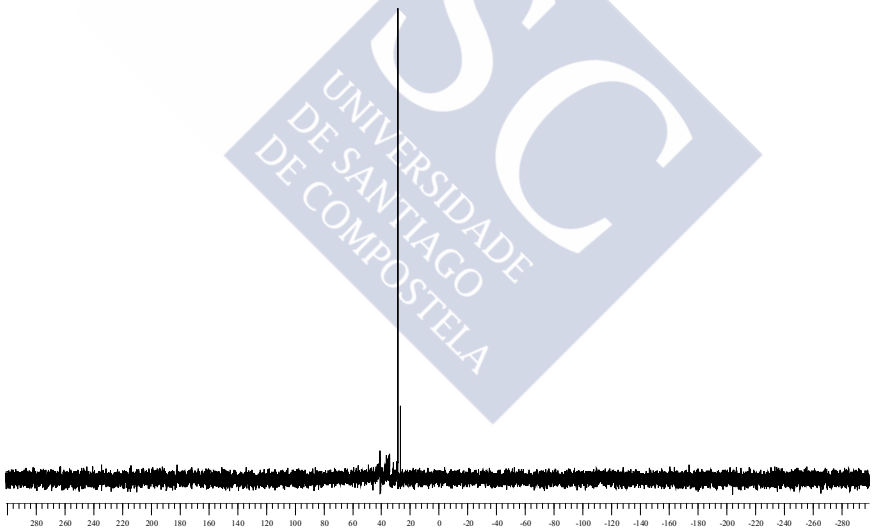
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} de los compuestos **1q** y **5q**



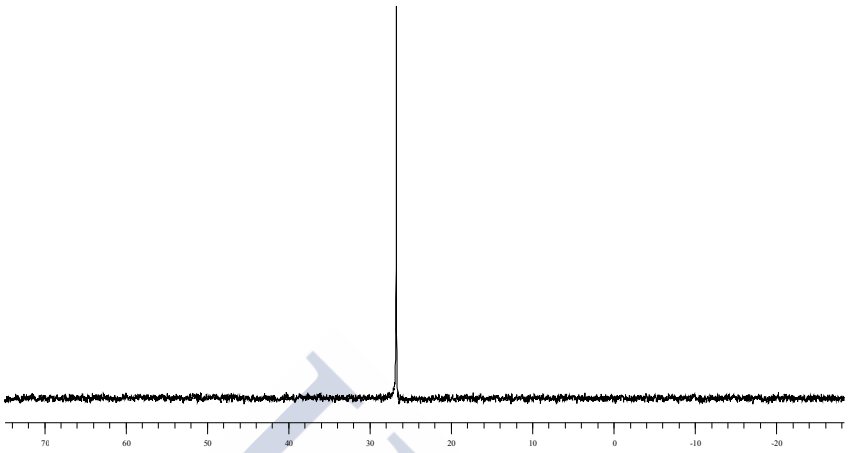
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **r**



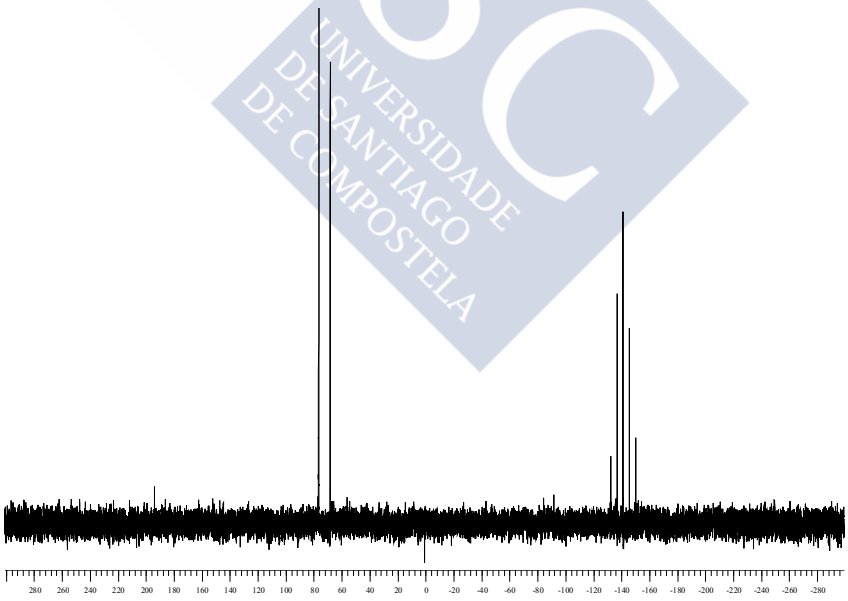
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **4r**



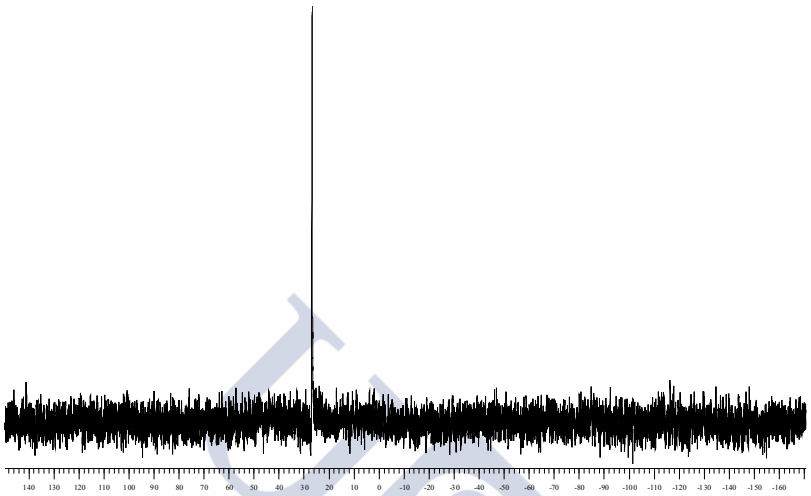
Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **2s**



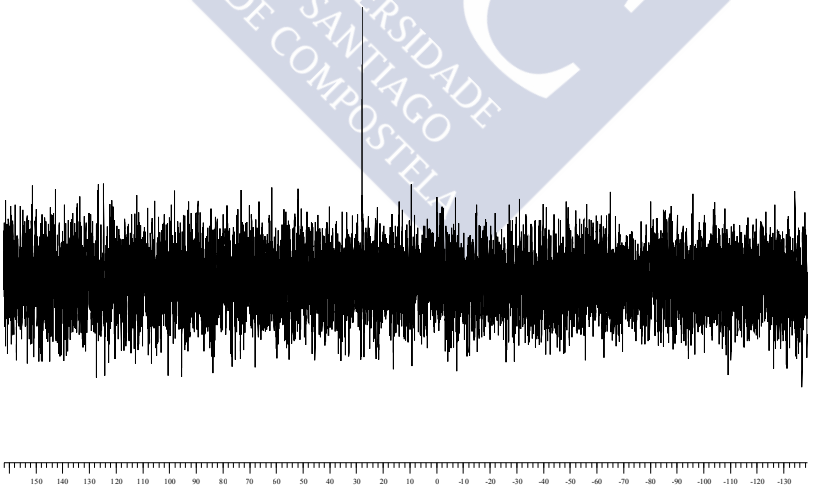
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **3s**



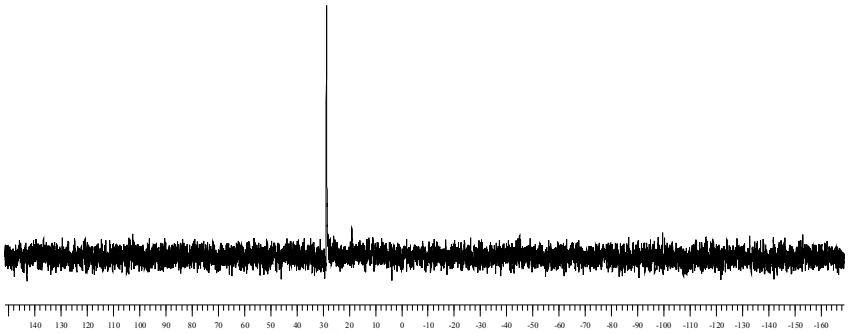
Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **4t**



Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **5t**



Espectro de RMN de $^{31}P-\{^{1}H\}$ del compuesto **6t**



Espectro de RMN de ^{31}P-{^{1}H} del compuesto **7t**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA