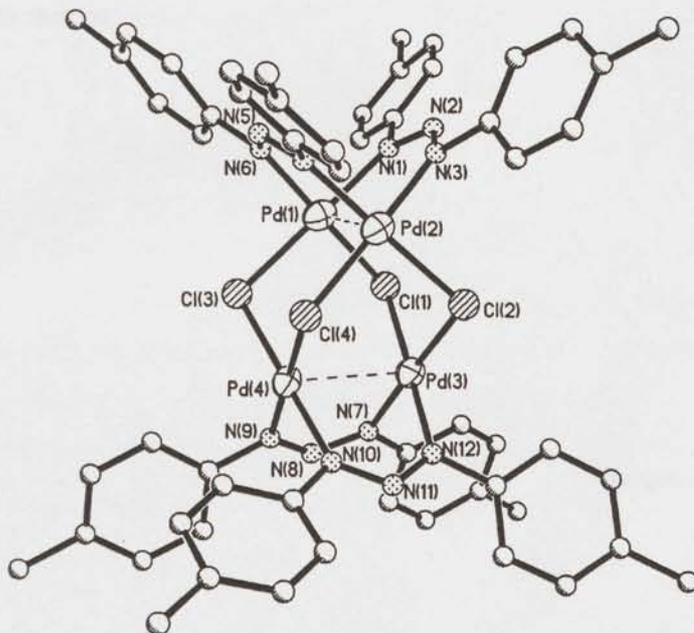




UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON
LIGANDOS HIDRAZONA Y/O TRIAZENURO

TESIS DOCTORAL

María Asunción Muñoz Santamaría

2001

UNIVERSITY OF CALIFORNIA



UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LIBRARY OF CHEMISTRY



LIBRARY OF CHEMISTRY

10932495
10998536

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LIBRARY OF CHEMISTRY



Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos por Doña María Asunción Muñoz Santamaría para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos.

INDICE

CONTENIDO

1. INTRODUCCION

2. OBJETIVOS

3. METODOLOGIA

4. RESULTADOS

5. CONCLUSIONES

6. BIBLIOGRAFIA

Burgos, febrero de 2001

ENVIADA AL PRESIDENTE DE LA COMISION DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

Abstract
Introduction
Literature Review
Methodology
Results
Discussion
Conclusion

Page 10 of 10

57-5870
10-10-10



FRANCISCO JAVIER ARNÁIZ GARCÍA, Director del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

INFORMA:

Que habiéndose recibido en este Departamento la memoria presentada por la Licenciada María Asunción Muñoz Santamaría titulada "**Complejos de paladio(II) con ligandos hidrazona y/o triazenuro**" dirigida por el Doctor Gabriel García Herbosa, con la que opta al grado de Doctor, y no habiéndose presentado ninguna objeción por parte de los miembros del Consejo de este Departamento, extiende por la presente el preceptivo informe favorable, a fin de que prosiga su trámite ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos.

Burgos, febrero de 2001

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del Director del Departamento de Química, Francisco Javier Arnáiz García.

ILMO. SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS



REPUBLIC OF THE PHILIPPINES

DEPARTMENT OF EDUCATION

(AMPLIFIED)

...the Department of Education ...
...the Department of Education ...

...the Department of Education ...

...the Department of Education ...

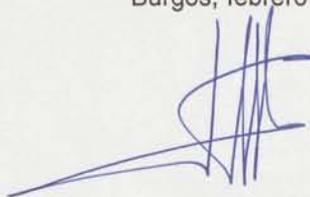
...the Department of Education ...

GABRIEL GARCÍA HERBOSA, Profesor Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad de Burgos

CERTIFICA:

Que la siguiente memoria “**Complejos de paladio(II) con ligandos hidrazona y/o triazenuro**” ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos bajo mi dirección, por la Licenciada María Asunción Muñoz Santamaría y autorizo su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, febrero de 2001.



Fdo.: Dr. Gabriel García Herbosa

General Health History: Please take the following questions and
statements to answer as a function of your

GENERAL

What is your present occupation? Do you have any hobbies?
Do you have any chronic or acute diseases? Do you have any
allergies? Do you have any recent or past hospitalizations?
Do you have any recent or past surgery?

Dr. [Signature]
1234 St. [Signature]



A Ángel

De piedra, las que no giran,
De piedra, las que no ríen,
De piedra, las que no cantan
Tu rostro será de piedra,
Gravado cuando hayas fallado,
Rostro cuando hayas fallado,
Cantará cuando hayas fallado.

Rafael Alberti



*"De piedra, los que no gritan.
De piedra, los que no ríen.
De piedra, los que no cantan
Yo nunca seré de piedra.
Gritaré cuando haga falta.
Reiré cuando haga falta.
Cantaré cuando haga falta."*

Rafael Alberti

Agradecimientos

Al profesor Gabriel García Herbosa, director de esta Tesis, por su apoyo y dedicación.

A José Vicente y Arancha, compañeros de laboratorio y de despacho, por su ayuda y paciencia.

Al resto del Área de Química Inorgánica, y de forma muy especial a la profesora Mercedes Pérez.

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid, y muy cordialmente al profesor Juan A. Casares

A todas las personas con las que hemos colaborado durante la realización de este trabajo:

Los profesores José María Leal, Begoña García y Saturnino Ibeas del Área de Química Física de la Universidad de Burgos, así como a José Luis Díez.

Los profesores Daniel Miguel de la Universidad de Valladolid y Santiago García-Granda de la Universidad de Oviedo.

El profesor Mauro Maestri de la Universidad de Bolonia.

Los profesores Neil G. Connelly y A. Guy Orpen, y Stephen W. Hickman y Simon D. Politzer de la Universidad de Bristol.

A mis amigas y amigos del alma.

A mis padres y hermanos, por todo.

A quien dedico esta Tesis.

A project team...
Director

A joint venture...
Analysis and Research

It was the aim...
Production and Distribution

The Department...
The Commission of the European Communities

A study of...
The Study

The project...
The Project

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	xxi
Abreviaturas y acrónimos empleados	xxvi
Numeración de los complejos preparados	xxx
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON HIDRAZONAS COMO LIGANDO	3
1.1.1. Las hidrazonas como ligando	3
1.1.2. Los hidrazonatos como ligando	3
1.1.3. Ciclopaladación de hidrazonas	5
1.1.3.A. La reacción de ciclopaladación	5
1.1.3.B. Posibilidades de ciclopaladación de las hidrazonas	9
1.1.4. Hidrazonatos ciclopaladados	13
1.1.5. Arilhidrazonas de piridilcetonas o aldehídos coordinadas a paladio(II)	14
1.1.5.A. Fotofísica y fotoquímica de ligandos y complejos relacionados	15
1.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON TRIAZENUROS COMO LIGANDO	18
1.2.1. Los triazenos como ligando	18
1.2.2. Los triazenuros como ligando	21
1.2.3. Síntesis de triazenuro-complejos de metales de transición	21
1.2.4. Complejos de paladio(II) con triazenuros 1,3-disustituidos	24
1.2.4.A. Comportamiento fluxional de complejos de paladio(II) con triazenuro monodentado	27
1.2.5. Complejos de valencia mixta con ligandos triazenuro puente	28

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 33

2.1. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON 2-ACETILPIRIDINAFENILHIDRAZONA (2-APyPH) Y 2-ACETILPIRIDINAMETILFENILHIDRAZONA (2-APyMePH) 35

2.1.1. Preparación y caracterización de los ligandos 2-APyPH y 2-APyMePH 35

2.1.2. Preparación y caracterización de $[PdCl_2(2-APyPH)]$ (1) y $[PdCl_2(2-APyMePH)]$ (2) 35

2.1.3. Preparación y caracterización del complejo ortometalado $[Pd(2-APyPH-H)Cl]$ (5) 37

2.1.3.A. Método A: Tratamiento con bases de $[PdCl_2(2-APyPH)]$ (1) 37

2.1.3.B. Método B: Reacción de $[PdCl_2(2-APyPH)]$ y $[PdCl_2(2-APyMePH)]$ con $TIBF_4$ 41

Mecanismo de la ortometalación 43

2.1.4. Preparación y caracterización de complejos mononucleares $[Pd(2-APyPH-H)L]Cl$ (L = PPh_3 (7), $P(OMe)_3$ (8)) 45

2.1.5. Preparación y caracterización de complejos mononucleares $[Pd(2-APyPH-H)L][BF_4]$ (L = PPh_3 (9), $P(OMe)_3$ (10), $P(OPh)_3$ (11), γ -pic (12), tht (13)) 47

2.1.6. Preparación y caracterización del dímero $[[Pd(2-APyPH-H)]_2(\mu-dppm)][BF_4]_2$ (14) 51

2.1.7. Preparación y caracterización del dímero $[[Pd(2-APyPH-H)]_2(\mu-(4,4'-bpy))][BF_4]_2$ (15) 55

2.1.8. Estudio de la desprotonación del enlace N-H en los complejos con el ligando 2-APyPH ortometalado 57

2.1.8.A. Comportamiento ácido-base de los complejos (9)-(12) y (14) 61

2.1.9. Ataque electrófilo con CH_3I a los complejos desprotonados, complejos (18) y (19) 64

2.1.10. Estudio fotofísico y fotoquímico de los complejos (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18) 66

2.1.10.A. Fotofísica 67

espectros de absorción 67

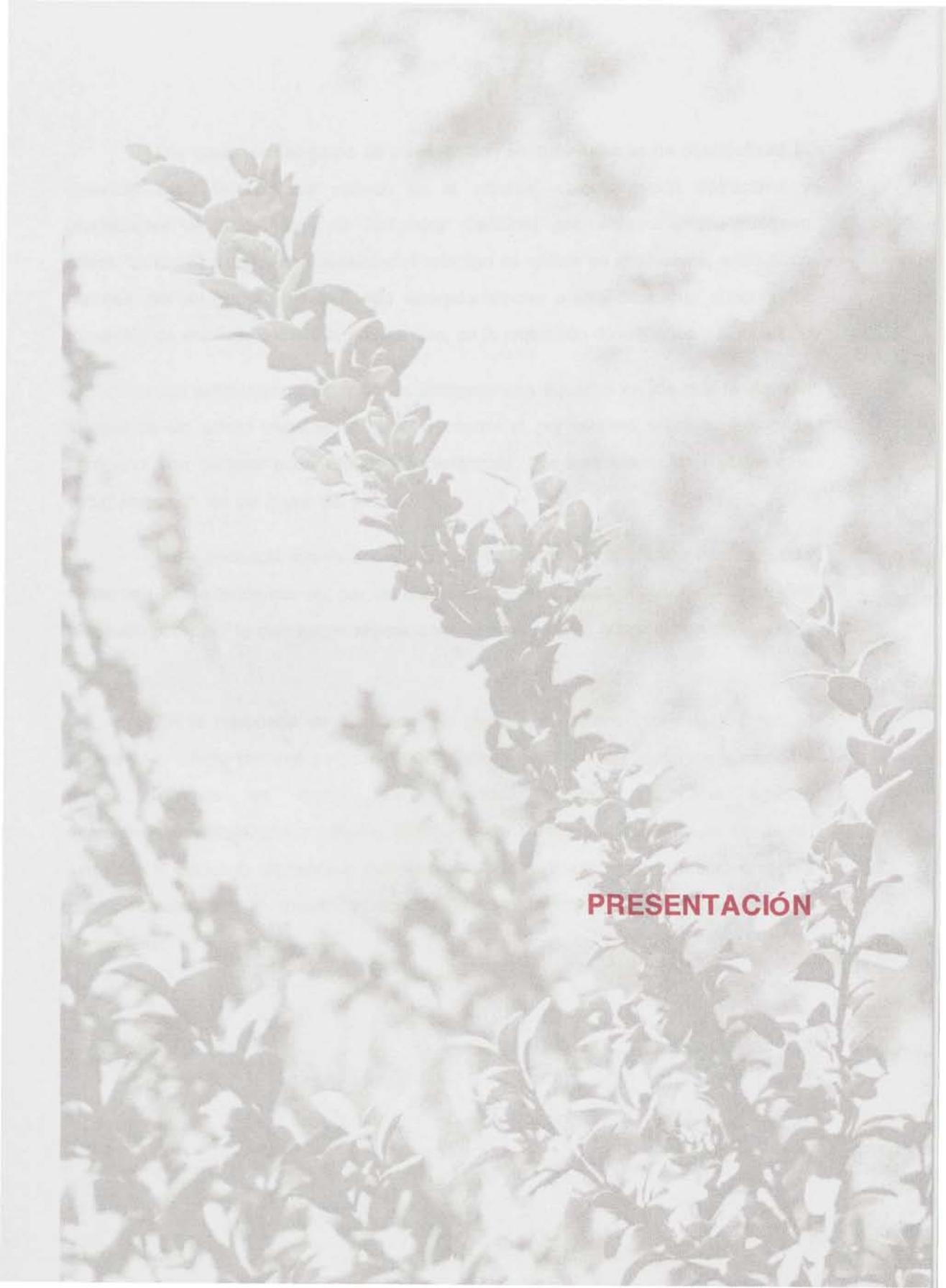
espectros de emisión 69

2.1.10.B. Fotoquímica	74
2.1.11. Estudio electroquímico de los complejos (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18)	75
2.2. COMPLEJOS DE Pd(II) CON 1,3-BIS(4-METILFENIL)TRIAZENURO	79
2.2.1. Preparación del ligando 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno (R-N=N-NH-R, R = <i>p</i> -Tol)	80
2.2.2. Complejo mononuclear [Pd(2-APyPH-H)(κ ¹ -RNNNR)] (20)	81
2.2.2.A. Preparación y caracterización estructural de (20)	82
2.2.2.B. Estudio electroquímico de (20)	89
2.2.2.B.1. Voltametría cíclica de (20)	89
2.2.2.B.2. Intentos de oxidación química de (20)	93
2.2.2.C. Comportamiento dinámico en disolución de (20)	93
2.2.3. Complejo binuclear [(Pd(2-APyPH-H)) ₂ (μ-RNNNR)][BF ₄] (22)	97
2.2.4. Complejos binucleares <i>cis</i> - y <i>trans</i> -{[Pd(C ₆ H ₄ -N=N-C ₆ H ₅) ₂ (μ-RNNNR)] ₂ <i>cis</i> -(25) y <i>trans</i> -(25)}	98
2.2.4.A. Preparación y caracterización estructural de <i>cis</i> -(25) y <i>trans</i> -(25)	98
2.2.4.B. Estudio electroquímico de <i>cis</i> -(25) y <i>trans</i> -(25)	107
2.2.4.B.1. Electroquímica de <i>trans</i> -(25)	107
2.2.4.B.2. Electroquímica de la mezcla de isómeros	108
2.2.5. Comparación y discusión del distinto comportamiento electroquímico de los complejos (20) y (25)	113
2.2.6. Complejos tetranucleares [(Pd ₂ (μ-RNYNR) ₂ (μ-X) ₄] [Y = N, C(Me); R = <i>p</i> -Tol; X = Cl, I] y sus derivados	118
2.2.6.A. Preparación y caracterización estructural de [(Pd ₂ (μ-RNNNR) ₂ (μ-Cl) ₄] (27)	118
2.2.6.B. Preparación y caracterización de [(Pd ₂ (μ-RNNNR) ₂ (μ-I) ₄] (28)	121

2.2.6.C. Preparación y caracterización de $[\{Pd_2(\mu-RNC(Me)NR)_2(\mu-Cl)_4\}]$ (29)	122
2.2.6.C.1. Preparación del ligando N,N'-bis(4-metilfenil)acetamida {R-N=C(Me)-NH-R, R = <i>p</i> -Tol}	123
2.2.6.C.2. Preparación y caracterización de (29)	123
2.2.6.D. Preparación y caracterización de $[Pd_2Cl_2(\mu-RNNNR)_2(\mu-dppm)]$ (30)	124
2.2.7. Preparación del complejo $[Pd_2(\mu-RNNNR)_4]$ (31) por una nueva ruta	125
2.2.8. Comparación y discusión del comportamiento electroquímico de los complejos (25), (27)-(31)	126
<i>Transferencias electrónicas reversibles en complejos binucleares</i>	126
<i>Complejos binucleares (25), (30) y (31)</i>	128
<i>Transferencias electrónicas reversibles en complejos tetranucleares</i>	131
<i>Complejos tetranucleares (27), (28) y (29)</i>	134
<i>Constantes de comproporción</i>	140
3. PARTE EXPERIMENTAL	141
3.0. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN	143
3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	144
3.1.1. Análisis elemental	144
3.1.2. Espectroscopía de infrarrojo	144
3.1.3. Resonancia magnética nuclear	144
3.1.4. Difracción de RX	145
3.1.5. Voltametría cíclica, voltametría diferencial de impulsos y electrólisis a potencial controlado	145
3.1.6. Espectroscopía UV-vis	146

3.1.7. Fluorimetría	146
3.1.8. Cálculos de orbitales moleculares	147
3.1.9. Simulación de espectros de RMN	147
3.2. PREPARACIÓN DE PRODUCTOS DE PARTIDA	148
3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS, ANALÍTICOS Y ELECTROQUÍMICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	149
3.3.1. $[\text{PdCl}_2(2\text{-APyPH})]$ (1)	149
3.3.2. $[\text{PdCl}_2(2\text{-APyMePH})]$ (2)	150
3.3.3. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ (5)	150
3.3.4. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (7)	151
3.3.5. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{Cl}$ (8)	152
3.3.6. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\text{PPh}_3)]\text{[BF}_4]$ (9)	152
3.3.7. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{[BF}_4]$ (10)	153
3.3.8. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\text{P}(\text{OPh})_3)]\text{[BF}_4]$ (11)	154
3.3.9. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\gamma\text{-pic})]\text{[BF}_4]$ (12)	154
3.3.10. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\text{tht})]\text{[BF}_4]$ (13)	155
3.3.11. $[[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})]_2(\mu\text{-dppm})]\text{[BF}_4]_2$ (14)	156
3.3.12. $[[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})]_2\{\mu\text{-}(4,4'\text{-bpy})\}]\text{[BF}_4]_2$ (15)	156
3.3.13. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-2H})]_n$ (16)	157
3.3.14. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-2H})(\text{PPh}_3)]$ (17)	158
3.3.15. $[\text{Pd}(2\text{-APyMePH-H})\text{I}]$ (18)	159
3.3.16. $[\text{Pd}(2\text{-APyMePH-H})(\text{PPh}_3)]\text{[BF}_4]$ (19)	159
3.3.17. $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\kappa^1\text{-RNNNR})]$ (20)	160
3.3.18. <i>cis-</i> y <i>trans</i> - $[[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)]_2(\mu\text{-RNNNR})]_2$ <i>cis-</i> y <i>trans</i> -(25)	161

3.3.19.	$[(Pd_2(\mu-RNNR)_2(\mu-Cl)_k)]$ (27)	163
3.3.20.	$[(Pd_2(\mu-RNNR)_2(\mu-I)_k)]$ (28)	164
3.3.21.	$[(Pd_2(\mu-RNC(Me)NR)_2(\mu-Cl)_k)]$ (29)	165
3.3.22.	$[Pd_2Cl_2(\mu-RNNR)_2(\mu-dppm)]$ (30)	165
3.3.23.	$[Pd_2(\mu-RNNR)_k]$ (31)	166
4. CONCLUSIONES		167
5. BIBLIOGRAFÍA		173
6. APÉNDICE		185



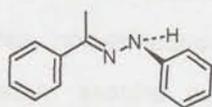
PRESENTACIÓN

Los intereses del grupo de investigación en cuyo seno se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral se centran en la síntesis, caracterización estructural y propiedades electroquímicas de complejos metálicos con enlaces metal-nitrógeno amido. La química de los compuestos con este tipo de enlace es interesante, entre otras razones, por su papel en reacciones estequiométricas o catalíticas que suponen la formación de enlaces C-N como, por ejemplo, en la aminación de alquenos y alquinos.¹

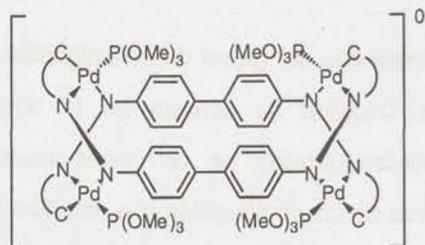
Los amidocomplejos que nos interesan son aquellos en los que la riqueza electrónica del centro metálico obliga a mantener el par solitario sobre el átomo de nitrógeno, con carácter esencialmente no enlazante. Por esta razón, los metales que estudiamos son los del grupo del platino.

La experiencia acumulada junto con lo descrito en la literatura indican que existe una fuerte tendencia del par de electrones a coordinarse a otro centro metálico formando puentes,² lo cual exigió alguna consideración previa sobre el tipo de ligandos a utilizar.

En la búsqueda de ligandos que permitieran obtener compuestos con el enlace M-N amido terminal y que al mismo tiempo pudieran ser electroquímicamente activos, tuvimos en cuenta los resultados obtenidos con el ligando acetofenonafenilhidrazona y paladio. Dicho ligando se muestra en la figura siguiente, junto con el complejo tetranuclear que se sintetizó a partir del mismo, el cual presenta cuatro enlaces Pd-N amido y soporta cuatro transferencias monoelectrónicas reversibles³

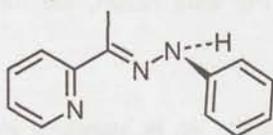


AFPH



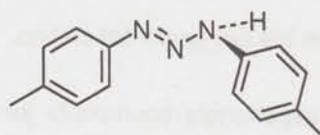
$\widehat{C-N-N} = \text{AFPH desprotonada}$

Por lo mencionado anteriormente se pensó en los siguientes compuestos relacionados



2-acetilpiridinafenilhidrazona

2-APyPH



1,3-bis(4-metilfenil)triazeno

RNNN(H)R

A pesar de la relación isoelectrónica que presentan los esqueletos centrales, de tratarse de compuestos 1,3-diarilsustituídos, y de que ambos poseen un enlace N-H; las diferencias que cabe esperar en los derivados correspondientes de paladio son grandes, en cuanto a modos de enlace y a reactividad (tanto química como electroquímica).

En el presente trabajo se detalla la síntesis, caracterización estructural y reactividad de complejos mono- bi- y tetranucleares de paladio(II) con los ligandos anteriormente presentados. También se estudian las propiedades electroquímicas de todos ellos, junto con las propiedades ácido-base, fotofísicas y fotoquímicas de algunos de los mismos.

En el Capítulo 1 se presenta una visión general sobre las características de los ligandos mencionados anteriormente, los distintos procesos de formación de complejos de paladio con los mismos o con otros relacionados, así como de la reactividad química, electroquímica o fotoquímica según corresponda.

El Capítulo 2 está dedicado al análisis de los resultados obtenidos, discutiendo los distintos métodos de síntesis de los compuestos que forman este trabajo, así como su estructura y su comportamiento químico, electroquímico y cuando corresponda, fotofísico y fotoquímico.

En el Capítulo 3 se detallan tanto los ensayos que conducen a la formación de los nuevos compuestos como los datos analíticos, espectroscópicos y electroquímicos que permiten su identificación.

Finalmente, en el último capítulo de la presente memoria se presentan las conclusiones del trabajo realizado, así como diferentes problemas abiertos y perspectivas de futuras investigaciones relacionadas.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS EMPLEADOS

2-APyMePH:	2-acetilpiridinametilfenilhidrazona
2-APyPH:	2-acetilpiridinafenilhidrazona
AcO:	acetato
AFPH:	acetofenonafenilhidrazona
bpy:	bipiridina
Bu:	butil
CCF:	cromatografía de capa fina
CDB:	"Cambridge Data Base", base de datos cristalográficos de Cambridge
CHN:	(análisis elemental) carbono, hidrógeno y nitrógeno
cr:	cuasi-reversible (transferencia electrónica)
CT:	"Charge Transfer", transferencia de carga
Cy:	ciclohexil
DBU:	[1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno(1,5-5)]
DMSO:	dimetilsulfóxido
DNMR6:	ver referencia nº 154
dppm:	bis(difenilfosfino)metano
ϵ :	coeficiente de extinción molar
E_A :	energía de activación
EHMO:	"Extended-Hückel Molecular Orbital", cálculos de orbitales moleculares según la teoría Extended-Hückel
EHT:	"Extended-Hückel Theory"
E_iC_i :	etapa electroquímica, seguida de etapa química
en:	etilendiamina
E_p :	potencial de pico asociado a una transferencia electrónica irreversible
Et:	etil
E°_i :	potencial estándar asociado a una transferencia electrónica reversible

ϕ_{em} :	rendimiento cuántico de emisión
γ -pic:	γ -picolina ó 4-metilpiridina
i:	irreversible (transferencia electrónica)
IL:	"Intra Ligand", transición electrónica intraligando
ILCT:	"Intra Ligand Charge Transfer", transición electrónica intraligando con carácter de transferencia de carga
IR:	infrarrojo
K_c :	constante de comproporción
λ_{exc} :	longitud de onda de excitación
LM:	"Ligand to Metal", del ligando al metal (asociado a algunas trasferencias de carga)
LSA:	"Line Shape Analysis", análisis de la anchura de la banda
MC:	"Metal Centered", transición electrónica centrada en el metal
Me:	metil
ML:	"Metal to Ligand", del metal al ligando (asociado a algunas trasferencias de carga)
NIR:	infrarrojo cercano
Ph:	fenil
Pr:	propil
PS:	par de electrones solitario
py:	piridina
R:	alquil o aril
RMN:	resonancia magnética nuclear
RNC(Me)N(H)R:	N,N'-dialquilacetamidina o N,N'-diarilacetamidina
RNC(Me)NR:	N,N'-dialquilacetamidinato o N,N'-diarilacetamidinato
RNNN(H)R:	1,3-dialquiltriazeno ó 1,3-diariltriazeno
RNNNR:	1,3-dialquiltriazenuro ó 1,3-diariltriazenuro
RSE:	resonancia de espín electrónico

RTE:	reacción de transferencia electrónica
RX:	rayos X
SCE:	"Saturated Calomel Electrode", electrodo de referencia de calomelanos saturado
SOMO:	"Singly Occupied Molecular Orbital"
t.a.:	temperatura ambiente
τ :	periodo de vida media de emisión luminiscente
TE:	transición electrónica
THF:	tetrahidrofurano
tht:	tetrahidrotiofeno
TI:	transferencia (electrónica) de intervalencia
Tol:	tolil o metilfenil
UV-vis:	ultravioleta visible
VC:	voltametría cíclica
VDI:	voltametría diferencial de impulsos

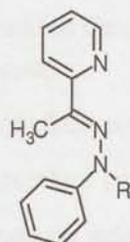
En espectros de infrarrojo

asim:	asimétrica
d:	débil
f:	fuerte
fa:	fuerte y ancha
h:	hombro
m:	media
mf:	muy fuerte
sim:	simétrica

En espectros de resonancia magnética nuclear

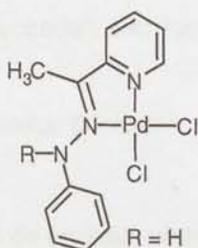
a:	ancha
d:	doblete
dd:	doblete de dobletes
dt:	doblete de tripletes
J:	constante de acoplamiento
m:	multiplete
ppm:	partes por millón
s:	singulete
t:	triplete
td:	triplete de dobletes
TMS:	tetrametilsilano

NUMERACIÓN DE LOS COMPLEJOS PREPARADOS



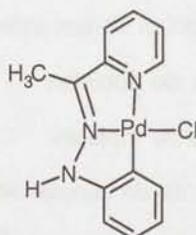
R = H, *E*-2-APyPH

R = Me, *E*-2-APyMePH

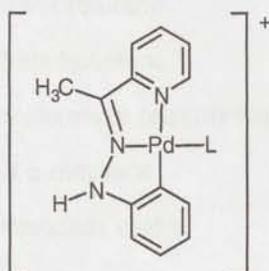


R = H (1)

R = Me (2)

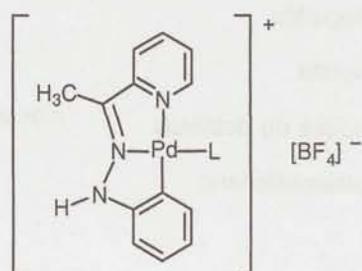


(5)



L = PPh₃ (7)

L = P(OMe)₃ (8)



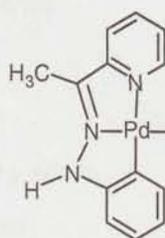
L = PPh₃ (9)

L = P(OMe)₃ (10)

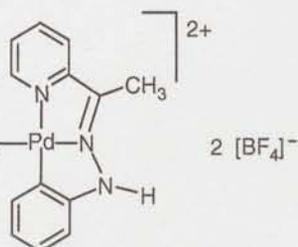
L = P(OPh)₃ (11)

L = γ -pic (12)

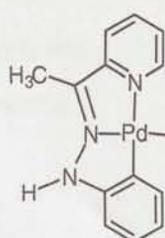
L = tht (13)



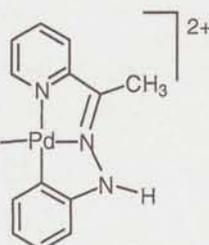
(14)



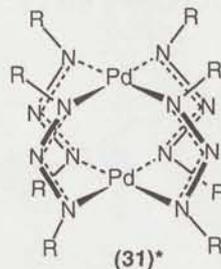
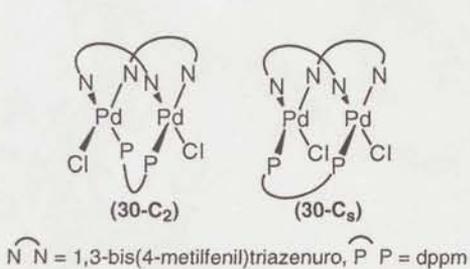
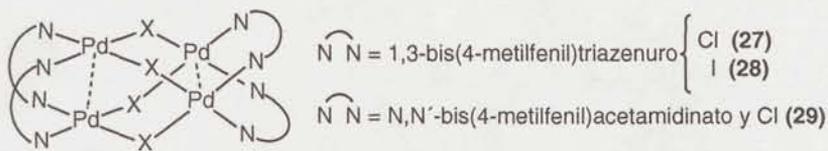
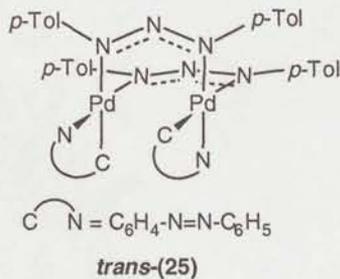
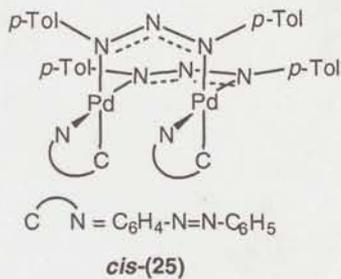
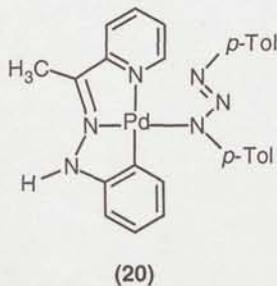
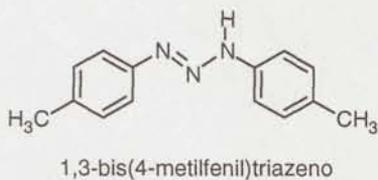
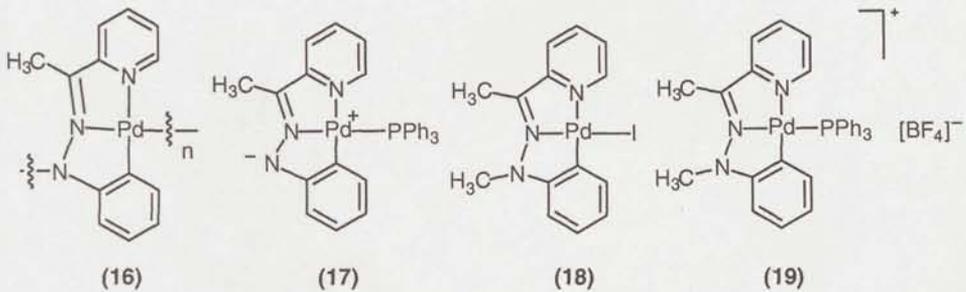
2 [BF₄]⁻



(15)



2 [BF₄]⁻



* complejo (31) de referencia nº 83, preparado según una ruta nueva

1.1. COMPLEJOS DE PALADINOS Y SUS EFECTOS COMO UNANIMOS

1.1.1. PALADINOS Y SUS EFECTOS

Los paladinos son compuestos orgánicos que se encuentran en los

vegetales

Los paladinos son compuestos orgánicos que se encuentran en los

vegetales

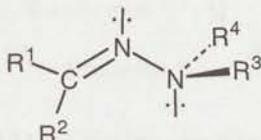
1. INTRODUCCIÓN



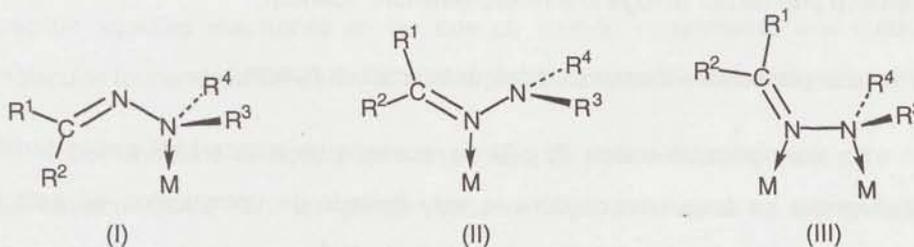
1.1. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON HIDRAZONAS COMO LIGANDO

1.1.1. Las hidrazonas como ligando

Las hidrazonas son compuestos orgánicos caracterizados por el grupo funcional siguiente



Como aparece en la figura anterior, las hidrazonas poseen dos PS por los cuales pueden coordinarse a metales de transición. De entre los diferentes modos de coordinación que pueden presentar las hidrazonas, los siguientes son considerados como los más probables:



(I) Monodentado por nitrógeno amínico (átomo de nitrógeno más básico).

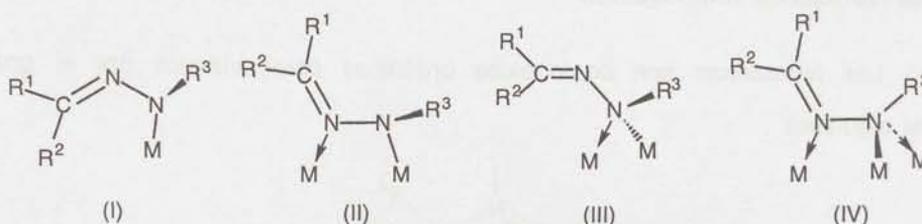
(II) Monodentado por nitrógeno imínico (átomo de nitrógeno menos básico).

(III) Bidentado puente utilizando los dos átomos de nitrógeno.

1.1.2. Los hidrazonatos como ligando

Cuando $R^4 = H$ y se produce la desprotonación (ya que este átomo de hidrógeno posee carácter ácido), que puede ser previa a la coordinación del ligando o

de la hidrazona una vez enlazada, el nuevo ligando posee tres PS y aparecen, por tanto, nuevos modos de enlace. A continuación se consideran los más probables



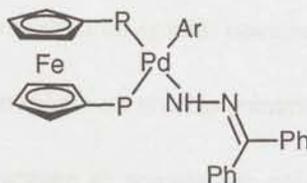
(I) Monodentado por nitrógeno amiduro, enlace σ M-N (amiduro terminal). Ligando hidrazonato.

(II) Bidentado puente utilizando los dos átomos de nitrógeno, enlace σ M-N (amiduro terminal). Ligando hidrazonato.

(III) Bidentado puente por nitrógeno amiduro (amiduro puente).

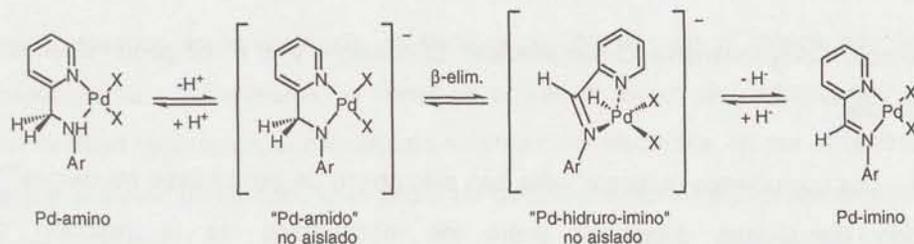
(IV) Tridentado por los dos átomos de nitrógeno (amiduro puente).

En los modos de enlace (I) y (II) se reconoce un enlace M-N amido terminal. En la bibliografía se encuentra un número muy limitado de compuestos de este tipo, hidrazonatos(-1). Destacamos de entre ellos el siguiente.⁴



Además, el caso anterior es uno de los pocos ejemplos de auténticos enlaces terminales M-N (amido), donde M es un metal del grupo del platino.⁵

Además, los ligandos hidrazonato estabilizan el enlace amido terminal puesto que en ellos no es posible la reacción de β -eliminación que se observa con frecuencia. Véase el ejemplo del **esquema 1**.⁵



Para X = Cl, Ar = 2,6-dimetilfenil y X = C₆F₅, Ar = 4-metilfenil

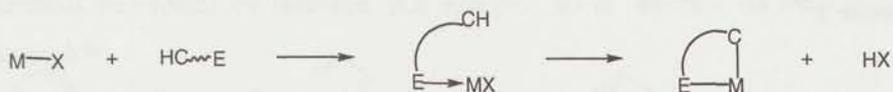
Esquema 1.

1.1.3. Ciclopaladación de hidrazonas

1.1.3.A. La reacción de ciclopaladación

El término "ciclometalación" fue introducido en 1973 por Trofimenko con el fin de describir aquellas reacciones en las que un ligando experimenta una metalación intramolecular formándose un anillo, el cual recibe el nombre de metalaciclo.⁷

Comúnmente se acepta que el proceso de ciclometalación transcurre en dos etapas fundamentales. En un primer paso el ligando forma un compuesto de coordinación a través de un átomo dador (E), y en la segunda fase el metal activa intramolecularmente el enlace C-H (ver **esquema 2**).



Esquema 2.

Cuando el metal que experimenta la reacción de ciclometalación es el paladio, el proceso recibe el nombre de "ciclopaladación". La tendencia de dicho metal a experimentar procesos de este tipo es tan acusada, que esta estrategia de síntesis ha permitido que la química organometálica del paladio haya experimentado un rápido y continuo desarrollo en los últimos años (ver los capítulos correspondientes de las obras

de referencia *Comprehensive Organometallic Chemistry-I y II*, e *Inorganic Chemistry Encyclopedia*.^{8,9}

Los compuestos ciclopaladados han sido objeto de exhaustivas revisiones¹⁰⁻²⁵ incluyendo discusiones detalladas sobre los mecanismos de la reacción de ciclopaladación.^{12,13,26}

Los métodos sintéticos más ampliamente utilizados implican la reacción del sustrato orgánico con:

1. $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ en un disolvente orgánico o en ácido acético;
2. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ en metanol y/o agua;
3. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ con NaOAc en metanol o ácido acético.

Si las mezclas de reacción son heterogéneas pueden requerir calentamiento.

Otros métodos menos utilizados implican el uso de $[\text{Pd}(\beta\text{-dicetonato})_2]$ o de complejos de coordinación $[\text{PdX}_2(\text{E}\sim\text{CH})_2]$. Estos últimos compuestos pueden ser aislados bajo condiciones más suaves (o diferentes) o como subproductos de la ciclopaladación. También se pueden obtener complejos ciclopaladados por intercambio de ligandos en medio ácido. Un ejemplo de este último método de síntesis se recoge en el **esquema 3**.²⁷

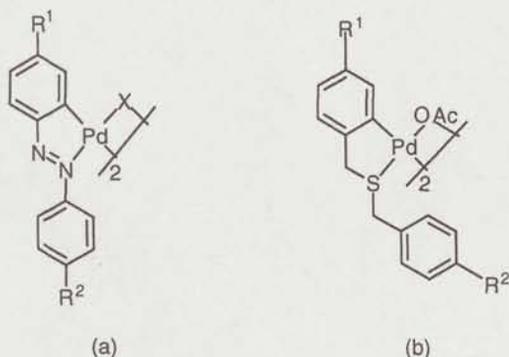


Esquema 3.

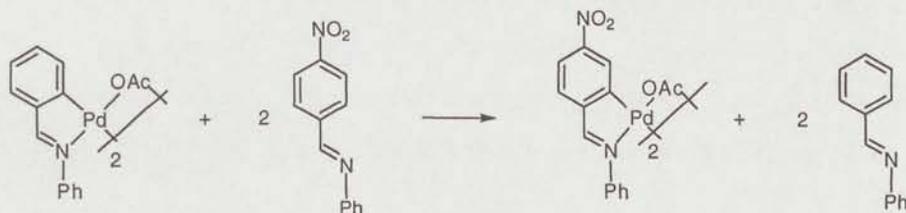
Los estudios mecanísticos y sintéticos sobre la reacción de ciclometalación se han realizado mayoritariamente sobre sistemas **nitrogenados**.

Cuando en la unión de un metal a un ligando con al menos dos átomos susceptibles de ciclometalarse, el metal se enlaza al átomo de carbono que posee mayor desidad electrónica, el mecanismo se considera electrófilo. Si, por el contrario, lo hace por el átomo de carbono más pobre en densidad electrónica el proceso tendrá un carácter nucleófilo.

De forma general se acepta que el mecanismo de la reacción de ciclopaladación es **electrófilo**. Existen numerosos ejemplos que confirman este comportamiento.^{8,9} Dos de ellos se ilustran en la figura siguiente. En ambos la ciclometalación se produce en el anillo arílico con más grupos electrón-donadores, por ejemplo (a) ($R^1 = NMe_2$, $R^2 = NO_2$, $X = OAc$)^{28a} y (b) ($R^1 = Me$, $R^2 = NO_2$, $X = OAc$).^{28b}



Sin embargo, la ciclopaladación del anillo con más grupos electrón-atradores (mecanismo nucleófilo) se favorece, por ejemplo, en la reacción de intercambio del **esquema 4**.²⁹

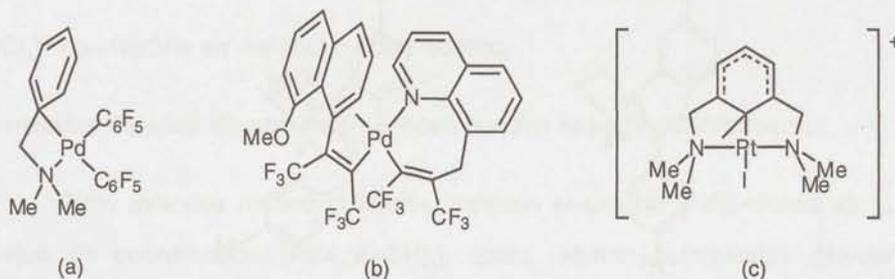


Esquema 4.

Los intermedios de la reacción de ciclometalación no son fáciles de aislar debido a la rapidez con que transcurre la misma. Además, la primera etapa es activante de la segunda, pues el carácter electrófilo o nucleófilo del metal se exalta, permitiendo así el ataque del átomo de carbono por parte del metal.

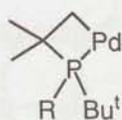
Sin embargo, y de forma general, el mecanismo electrófilo parece operar vía un intermedio de 14 e^{-20,30,31} tal como "[Pd(E~CH)(OAc)₂]", donde la interacción Pd...HC se produce en el plano de coordinación.

En la ciclopaladación del grupo **arilo**, se cree que el intermedio o los intermedios son del tipo de los complejos modelo siguientes, η^1 -areno (a),³² η^2 -areno (b)³³ y "arenonium" (c).³⁴



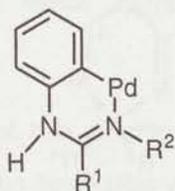
La formación de anillos quelato de **5 miembros** se encuentra favorecida sobre la de anillos de 4 y de 6. Además, la metalación de átomos de carbono **sp²** está a su vez favorecida sobre la de los carbonos **sp³**.^{8,9}

Así, aunque hay pocos anillos de 4 miembros, requiriéndose voluminosas *t*-butilfosfinas (véase el ejemplo (a) de la figura siguiente³⁵⁻³⁷), un creciente número de complejos con anillos de 6 miembros han sido preparados por ciclometalación tanto con C(sp²) como con C(sp³) (véanse respectivamente los ejemplos (b)³⁸ y (c)^{39,40} de la misma figura).

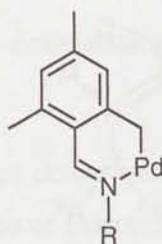


R = Bu^t, Ph

(a)

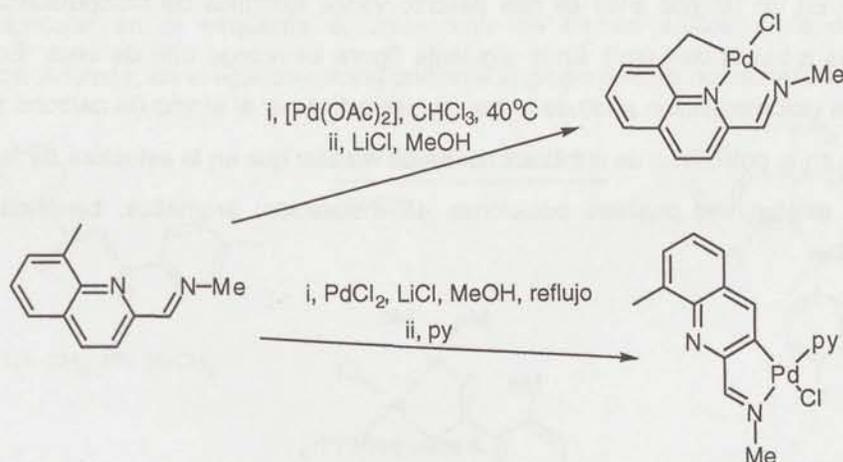


(b)



(c)

En algunas ocasiones, modificando las condiciones de reacción se puede obtener con un mismo ligando uno u otro producto ciclometalado,⁴¹ como se muestra en el ejemplo del **esquema 5**.

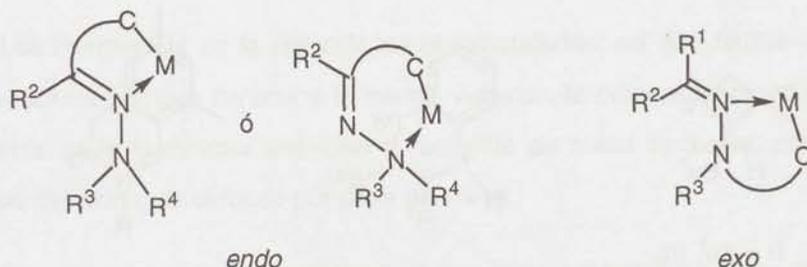


Esquema 5.

Lo dicho hasta ahora sobre la regioselectividad en la ciclopaladación demuestra que existen múltiples factores interaccionando de forma compleja, por lo que es difícil establecer unos principios generales aplicables a todos los sistemas.^{8,9}

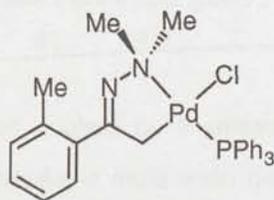
1.1.3.B. Posibilidades de ciclopaladación de las hidrazonas

Cuando el doble enlace de una hidrazona forma parte del metalaciclo se dice que se ha producido la ciclometalación *endo*; en caso contrario, se dice que la metalación es *exo*.



Esta terminología no es exclusiva de las hidrazonas, ya que también se utiliza a la hora de nombrar complejos metalados con amidinatos, amidinas, N-benzilidenaminas, etc.

En los últimos años se han descrito varios ejemplos de ciclopaladación de hidrazonas a través de $C(sp^3)$. En la siguiente figura se recoge uno de ellos. En él se produce la ciclometalación *endo* de forma regioselectiva por el átomo de carbono menos sustituido en la posición α de la hidrazona. Es de resaltar que en la estructura de la figura siguiente existen tres posibles posiciones de metalación: aromática, bencílica, y α -metílica.^{42,43}



Natile y col. han estudiado la ciclopaladación de la metilfenilhidrazona de la pinacolona.⁴⁴ Dependiendo de las condiciones experimentales se produce la metalación por el metilo o por el grupo *terc*-butilo, con formación en ambos casos de anillos *endo*.

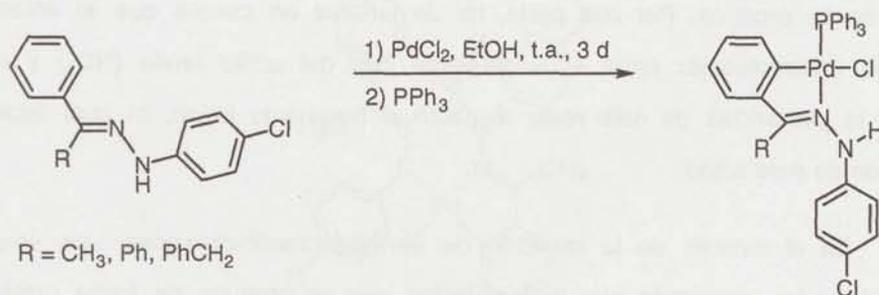
La ciclopaladación *endo* de algunas hidrazonas tales como acetofenona- y benzofenona-fenilhidrazonas por reacción directa a partir de sales de paladio ha sido descrita en tres ocasiones.⁴⁵⁻⁴⁷

Pfeffer y col.⁴⁸⁻⁵⁰ obtuvieron derivados de la acetofenonafenilhidrazona por un método distinto que implica la reacción de acetofenona y el complejo

[PdCl₂(H₂NNHPh)₂]. Existen además varios ejemplos de ciclometalación *endo* de ferrocenil hidrazonas.⁵¹

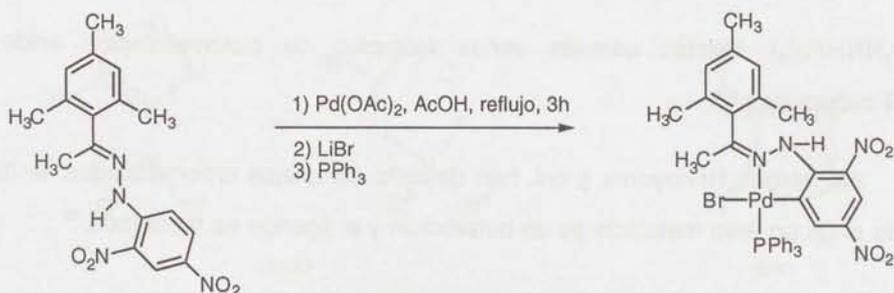
Así mismo, Nonoyama y col. han descrito complejos ciclometalados *endo* en los cuales el grupo arilo metalado es un heterociclo y el ligando es tridentado.⁵²

Por otra parte, Granell y col. han estudiado también la preferencia en la ciclopaladación de arilhidrazonas de arilcetonas y arilaldehídos.^{53,54} En todos los casos estudiados por estos autores se ha observado que la presencia de un sustituyente no coordinante en el átomo de carbono adyacente a la posición de metalación impide la reacción de ciclometalación, de acuerdo con lo descrito con anterioridad.⁵⁵ Como se puede apreciar en el **esquema 6**, únicamente se forman anillos *endo* de cinco miembros. Además, en el ligando correspondiente el grupo bencilo no se metala.



Esquema 6.

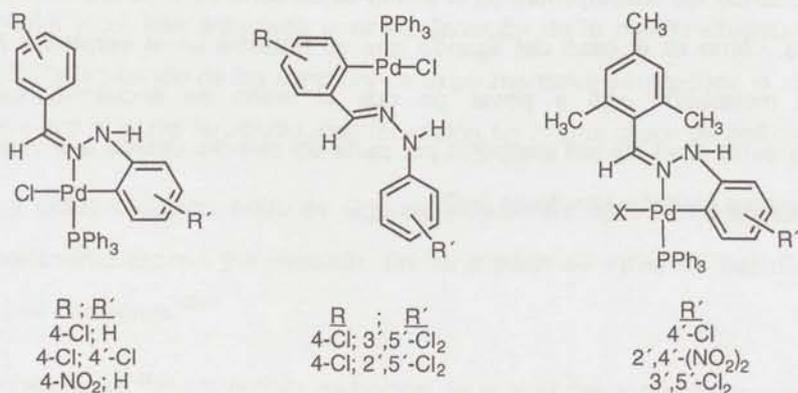
Cuando los sustituyentes en el átomo de carbono de la función hidrazona son voluminosos, como es el caso del ligando que se muestra en el **esquema 7**, sólo se observa la metalación *exo* a pesar de que el anillo se encuentra fuertemente desactivado frente a un ataque electrófilo por parte del paladio, debido a la presencia de dos sustituyentes electrón-atradores (NO₂).



Esquema 7.

Sin embargo, la formación de este metalaciclo *exo* podría explicarse teniendo en cuenta que para que se produzca la activación del enlace carbono-hidrógeno es necesario que el anillo se encuentre en el mismo plano que el plano de coordinación del metal. En este caso los sustituyentes mesitilo y metilo del carbono imínico impiden que el grupo imínico adopte conformación plana, y la activación del metilo *orto* del grupo mesitilo no se produce. Por otra parte, ha de tenerse en cuenta que el enlace de hidrógeno intramolecular entre el sustituyente *orto* del anillo fenilo (NO₂) y el NH favorece la planaridad de este resto respecto al fragmento imino, lo cual facilita la metalación de este anillo.

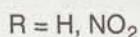
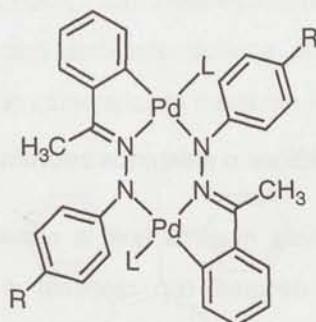
En el estudio de la reacción de bencilidenfenilhidrazonas con sales de paladio(II) se ha observado que la metalación *exo* se produce de forma preferente, dando lugar a paladaciclos de cinco miembros, tal y como se refleja en la siguiente figura.



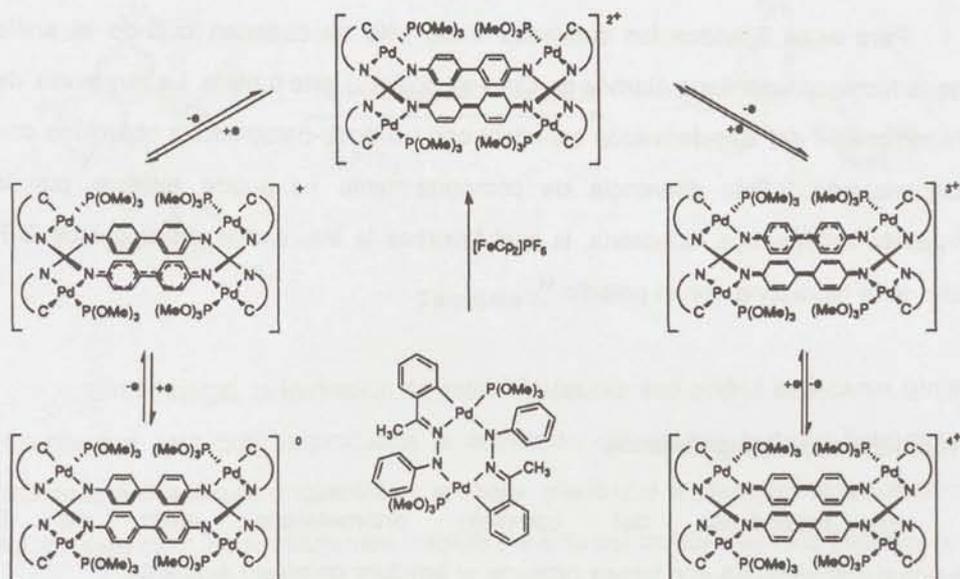
Para estos ligandos los derivados *endo* sólo se obtienen cuando el anillo fenilo de la hidrazona contiene átomos de cloro en posición *orto* o *meta*. La tendencia de estas hidrazonas a dar *exo*-derivados contrasta con los *endo*-paladaciclos obtenidos con *N*-bencilidenaminas. Esta diferencia de comportamiento se puede explicar por la planaridad de los ligandos hidrazona, la cual favorece la interacción de el enlace C-H del fenilo de la hidrazona con el paladio.⁵⁴

1.1.4. Hidrazonatos ciclopaladados

El tratamiento del complejo ortometalado *endo* de la acetofenonafenilhidrazona con bases produce el amiduro complejo siguiente.^{3,47}



En estos complejos el ligando hidrazonato es tridentado: conserva el metalaciclo *endo* de cinco miembros y, a la vez, hace puente a los dos átomos de paladio. La oxidación química o electroquímica del complejo binuclear anterior cuando R = H produce el doble acoplamiento C-C de los átomos en posición *para* de los anillos fenilo, obteniéndose especies tetranucleares [Pd₄]ⁿ⁺ (n = 0 - 4), relacionadas entre sí por transferencias electrónicas totalmente reversibles como se muestra a continuación.³



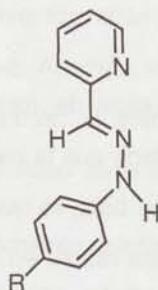
1.1.5. Arilhidrazonas de piridilcetonas o aldehídos coordinadas a paladio(II)

Lo expuesto hasta ahora muestra que la capacidad de las hidrazonas de comportarse como ligandos N-dadores con respecto a metales de transición se encuentra bien establecida. En las hidrazonas del tipo $R^1R^2C=N^1N^2HAR$, tanto el átomo de nitrógeno imínico como el amínico (N^1 y N^2) son susceptibles de coordinarse a un metal de transición, aunque es el enlace a través de N^1 el que generalmente se observa.

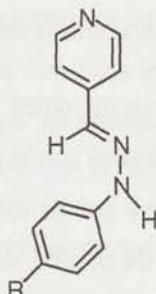
Por otra parte, cuando R^1 ó R^2 son grupos que poseen átomos dadores, como es el caso de la piridina, la hidrazona correspondiente puede exhibir al menos un modo de coordinación más.

Tal y como está descrito en la literatura, al tratar un mol del dímero $[[PdCl(PPR^n)_3]_2(\mu-Cl)_2]$ con dos moles de cualquiera de las cuatro hidrazonas de la figura siguiente, sólo se obtienen complejos en los que la hidrazona actúa como ligando monodentado y se enlaza a través del nitrógeno piridínico.⁵⁶⁻⁵⁸ Los compuestos anteriormente citados han sido estudiados desde un punto de vista fotofísico y

fotoquímico, entre otras razones, por la luminiscencia que presentan (estos aspectos serán comentados en el apartado 1.1.5.A.).

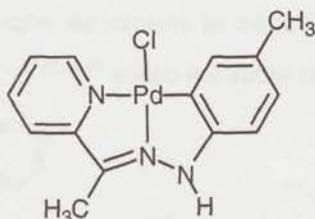


R: nombre
H; 2-PAP
NO₂; 2-PAP-NO₂



R: nombre
H; 4-PAP
NO₂; 4-PAP-NO₂

La reacción de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ con 2-acetilpiridina-*p*-tolilhidrazona y acetato de sodio en metanol a temperatura ambiente durante cinco días produce el complejo metalado *exo* siguiente, que fue caracterizado mediante RMN de ^1H .^{59,60}



La nucleofilia del anillo fenilo metalado se encuentra exaltada por la presencia de un sustituyente electrón-dador en posición *para*.

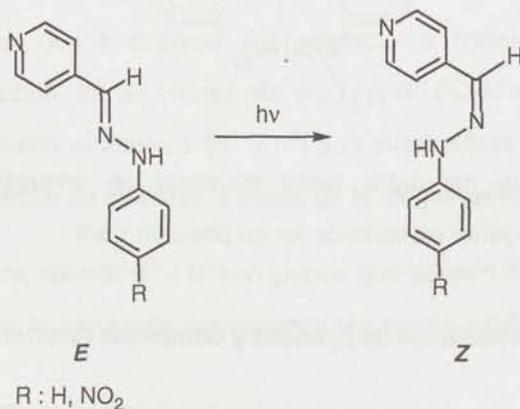
1.1.5.A. Fotofísica y fotoquímica de ligandos y complejos relacionados

La investigación de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de complejos de los metales de transición es de gran interés debido tanto a sus propiedades teóricas como a sus aplicaciones.⁶¹⁻⁶⁴ En este campo y a lo largo de los últimos 25 años la atención ha estado centrada en el estudio de complejos con ligandos del tipo polipiridina.⁶⁵⁻⁶⁸ A principios de los años 90 se comenzó un estudio sistemático del

comportamiento del estado excitado de complejos ciclometalados con ligandos tales como 2-fenilpiridina, debido a su similitud con los polipiridina y a la mayor fortaleza del campo ligando de C⁻ comparada con la de N.⁶⁹⁻⁷¹

Por otra parte, resulta difícil realizar estudios de fotoisomerización de la mayoría de compuestos orgánicos con el grupo C=N dado que la barrera de energía que existe entre los isómeros *sin* y *anti* es extremadamente baja, lo que conduce de nuevo hacia los reactivos a través de retorno térmico. Por esta razón, en este tipo de estudios se utilizan derivados aromáticos de aldehídos y cetonas, ya que para los mismos la conversión térmica se encuentra impedida.

G. Guglielmo y col. han estudiado desde un punto de vista fotofísico y fotoquímico los compuestos 2-, 4-PAP, 2-, 3-, 4-PAP-NO₂ (ver **esquema 8** para 4-PAP-R) y algunos de sus derivados de paladio del tipo *trans*-[PdCl₂(n-PAP-R)(PR'₃)] (n = 2, 4; R = H, NO₂), obteniendo que la fotoisomerización *sin-anti* (o *E-Z*) observada para el ligando se produce también cuando el mismo se encuentra coordinado a paladio, alcanzándose el fotoequilibrio en todos los casos.^{56,57,72,73}



Esquema 8.

El carácter de transferencia de carga del estado excitado de más baja energía (las transiciones son ILCT) permite que se produzca luminiscencia a temperatura ambiente. La diferente sustitución del anillo piridínico de estos compuestos y la

presencia (o ausencia) del grupo NO_2 desempeñan un papel importante en las propiedades del estado excitado de los mismos. En general, la coordinación al metal incrementa los rendimientos cuánticos de luminiscencia al moderar la velocidad del proceso competitivo *Z-E*. Además, los fragmentos metálicos introducen nuevos modos de desactivación que superan el efecto de la baja fotoreactividad, conduciendo a una disminución en la intensidad de la emisión.^{56,57,72,73}

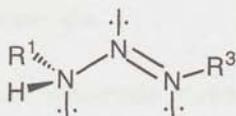
El comportamiento fotofísico y fotoquímico de los complejos anteriores nos animó a realizar un estudio relacionado de algunos de los complejos presentados en esta memoria.

1.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON TRIAZENOS COMO LIGANDO

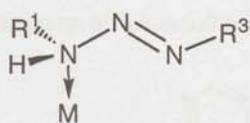
Los triazenos y su forma desprotonada, los triazenos, han permitido aislar muchos complejos de metales de transición con gran variedad estructural.

1.2.1. Los triazenos como ligando

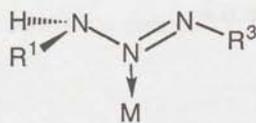
Los triazenos 1,3-disustituídos son especies que presentan tres átomos de nitrógeno encadenados con el siguiente esqueleto general.



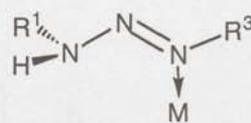
Tal como se aprecia en la figura anterior, los triazenos poseen tres PS, por los cuales pueden enlazarse a metales de transición. Los modos de coordinación más probables que pueden presentar estos ligandos son los que se muestran a continuación.



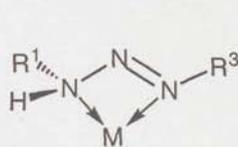
(I)



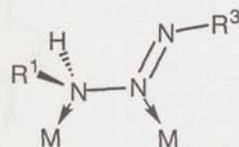
(II)



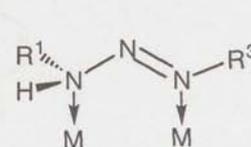
(III)



(IV)



(V)



(VI)

(I) Monodentado por nitrógeno amínico.

(II) Monodentado por N(2).

(III) Monodentado por N(3).

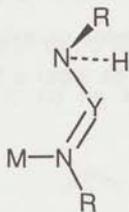
(IV) Bidentado quelato.

(V) Bidentado puente por N(1) y N(2).

(V) Bidentado puente por N(1) y N(3).

En la bibliografía se pueden encontrar distintas revisiones sobre la química de los triazenos, las cuales incluyen artículos sobre estructura y estabilidad de los mismos,^{74,75} sobre diariltriazenos,⁷⁶ y en torno a monoalquil-monoariltriazenos.⁷⁷

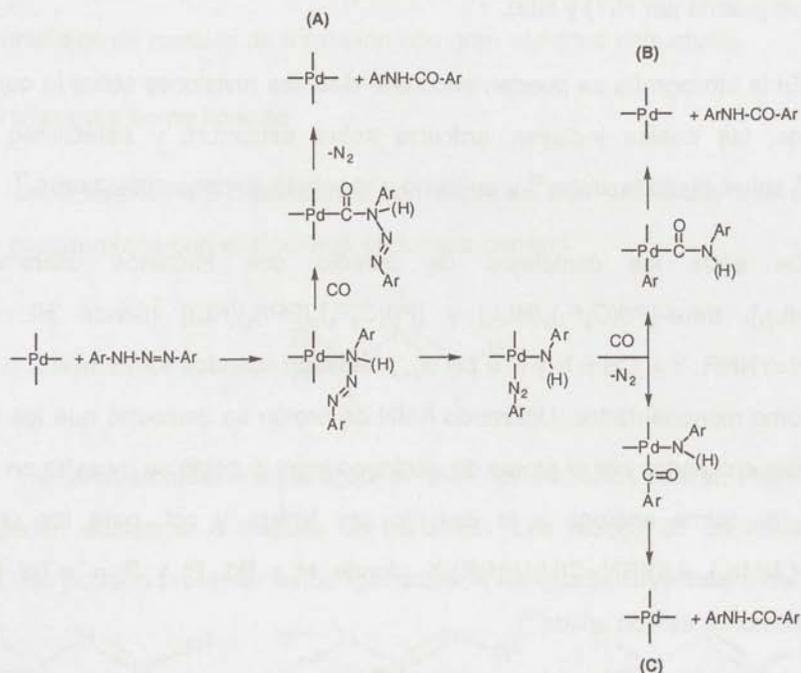
De entre los complejos de paladio con triazenos citaremos *cis*-[Pd(C₆F₅)₂(HL)₂], *trans*-[Pd(C₆F₅)₂(HL)₂] y [Pd(C₆F₅)₂(PPh₃)(HL)] (donde HL son los ligandos RN=YNHR, Y = CH ó N y R = *p*-Tol), presentan ligandos formamidina o triazeno actuando como monodentados. Utilizando RMN de protón se demostró que los ligandos se encuentran enlazados por el átomo de nitrógeno imínico como se muestra en la figura siguiente⁷⁸ (de forma análoga a lo descrito por Vrieze y col. para los complejos [M{C₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6}{RN=C(H)N(H)R}]X (donde M = Pd, Pt y R = *p*-Tol tanto en disolución como en estado sólido⁷⁹).



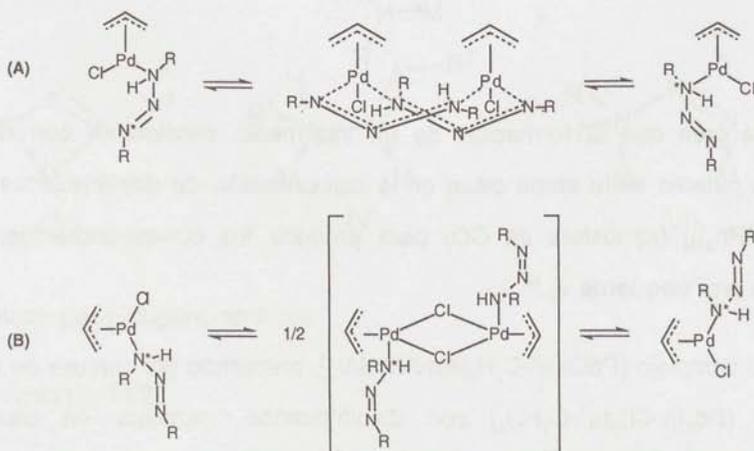
Se cree que la formación de un intermedio consistente con un triazeno-complejo de paladio es la etapa clave en la carbonilación de diariltriazenos catalizada por [PdCl₂(PPh₃)₂] (atmósfera de CO) para producir las correspondientes arilamidas ArHNC(O)Ar (ver **esquema 9**).⁸⁰

El complejo [PdCl(η³-C₃H₅)ArNNNHAr], preparado por ruptura de los puentes del dímero [Pd₂(μ-Cl)₂(η³-C₃H₅)₂] con diariltriazenos, participa en dos procesos fluxionales: disociación del triazeno e intercambio triazeno/cloruro (ver **esquema 10**). Se

ha postulado que este último proceso, el cual presenta una energía de activación más baja, transcurriría a través de un intermedio pentacoordinado.⁸¹



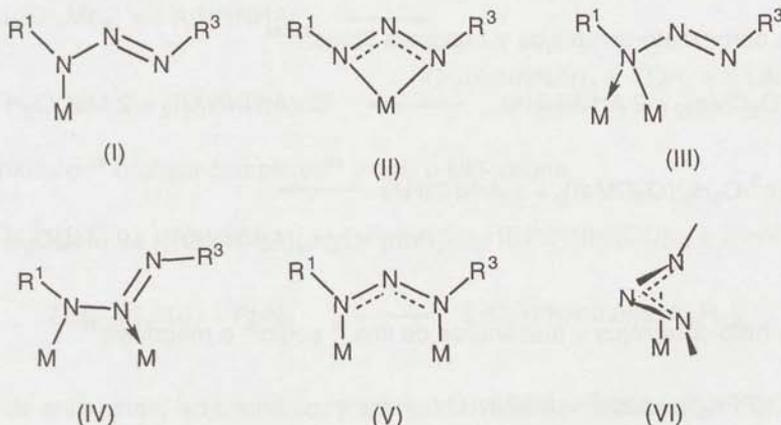
Esquema 9. Distintos caminos propuestos para la carbonilación de 1,3-diariltiazenos catalizada por PdCl₂(PPh₃)₂ que da lugar a las correspondientes arilamidas



Esquema 10. Procesos fluxionales observados en los complejos [PdCl(RN=N-NHR)(η³-C₃H₅)], (A) intercambio de triazeno y (B) intercambio triazeno-cloruro

1.2.2. Los triazenuros como ligando

El triazeno 1,3-disustituido puede experimentar una reacción de desprotonación formándose lo que se conoce como triazenuro. Cualquier triazenuro 1,3-disustituido posee cuatro PS por los que enlazarse a un metal. Los modos de coordinación más probables para los ligandos triazenuro se muestran en las estructuras de la siguiente figura.



Son numerosos los complejos descritos que contienen triazenuro actuando como monodentado (I), bidentado quelato (II), o bidentado puente (V). La posibilidad de una coordinación κ^3 -pseudoalilo (VI) no se ha verificado experimentalmente hasta el momento.

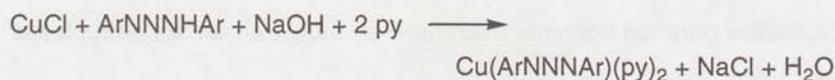
Existe también una revisión muy completa sobre derivados de los metales de transición con triazenos, tetrazadienos y pentaazadienos realizada por D. S. Moore y S. D. Robinson, en la que se detallan numerosos aspectos de enlace, reactividad y propiedades de estos compuestos.⁸²

1.2.3. Síntesis de triazenuro-complejos de metales de transición

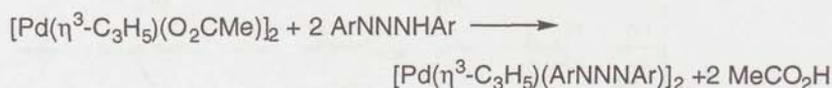
Aunque la presente Memoria se centra en el estudio de complejos de paladio, con la intención de proporcionar una perspectiva más amplia, se recogen a continuación

los métodos más habituales de obtención de triazenuro-complejos de los metales de transición junto con algún ejemplo significativo de los mismos.⁸²

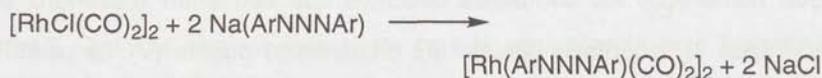
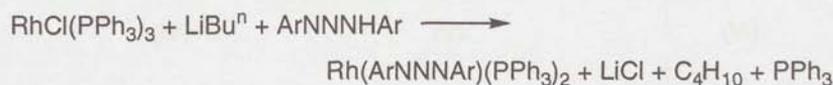
A. A partir de haluros metálicos y trizenos libres en presencia de una base^{83a}



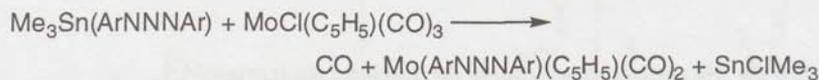
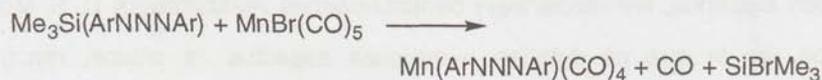
B. A partir de carboxilato-complejos y trizenos libres^{83a,84}



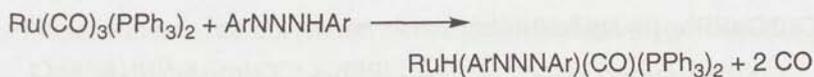
C. A partir de halo-complejos y trizenuros de litio,⁸⁵ sodio⁸⁶ o magnesio⁸⁷



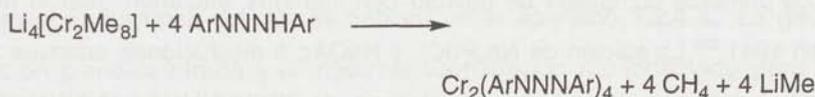
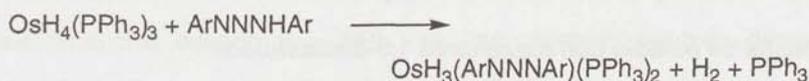
D. A partir de halo-complejos y triazenuro-complejos de organosilicio o estaño⁸⁸



E. Por adición oxidativa de trizenos a complejos de metales en bajo estado de oxidación⁸⁹



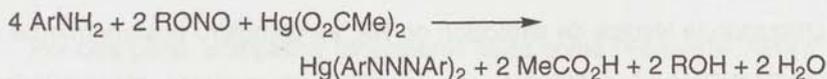
F. A partir de triazenos libres y de hidruro-⁹⁰ o alquil-complejos⁹¹



G. Desde hidruro-⁹² o alquil-complejos⁹³ y aril- o silil-azidas.



H. A partir de arilaminas, isoamilnitrito, y acetatos o nitratos metálicos⁹⁴



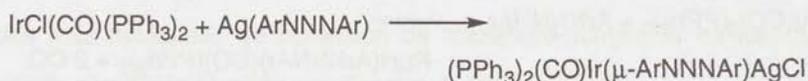
I. Utilizando nitritos metálicos y aminas aromáticas⁹⁵



J. Desde mercurio metálico y triazenos libres en presencia de oxígeno⁹⁶



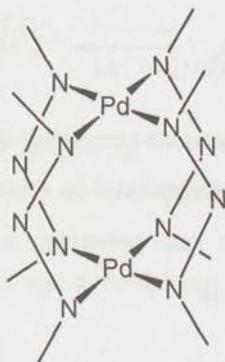
Finalmente, algunos triazenuro-complejos de cobre(I), plata(I), y mercurio(II) reaccionan con determinados halo-complejos de rodio(I), iridio(I), y platino(II) para dar lugar a especies heterobinucleares que presentan enlace metal-metal en los que el ligando triazenuro actúa como puente⁹⁷



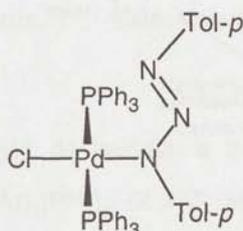
1.2.4. Complejos de paladio con triazenuros 1,3-disustituidos

Los primeros complejos de paladio con ligandos triazenuro fueron descritos por Dwyer en 1941.^{83a} La adición de Na_2PdCl_4 y NaOAc a disoluciones acuosas frías de diariltriazenos, producía precipitados voluminosos de “ $\text{Pd}(\text{ArNNNAr})_2(\text{ArNNNHAr})$ ”, los cuales rápidamente perdían triazeno para dar “ $\text{Pd}(\text{ArNNNAr})_2$ ” y formaban aductos $\text{Pd}(\text{ArNNNAr})_2\text{py}_2$ y $\text{Pd}(\text{ArNNNAr})_2\text{en}$.^{83a} Los aductos del tipo “ $\text{Pd}(\text{ArNNNAr})_2(\text{ArNNNHAr})$ ” fueron considerados como los primeros ejemplos de paladio(II) octaédrico.^{83a} Sin embargo, intentos posteriores de preparar estos compuestos condujeron invariablemente a los bis-aductos, los cuales fueron formulados como especies plano-cuadradas de paladio(II).^{83b}

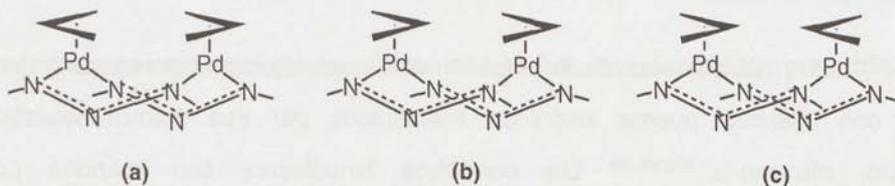
Utilizando la técnica de difracción de RX, se demostró posteriormente que los complejos “ $\text{Pd}(\text{ArNNNAr})_2$ ” anteriores, considerados bis-quelatos plano-cuadrados^{83b}, poseían en realidad una naturaleza binuclear, ya que todos los ligandos triazenuro hacían puente a los dos centros metálicos. La estructura que presentaban es del tipo “farol” o “rueda de paletas” (ver figura siguiente) y resulta análoga a la de los correspondientes complejos de níquel(II).⁹⁸



Posteriormente, se obtuvieron derivados de paladio(II) en los que el ligando triazenuro se comportaba como monodentado $trans\text{-PdCl}(\text{ArNNNAr})\text{L}_2$ y $trans\text{-Pd}(\text{ArNNNAr})_2\text{L}_2$ (L = fosfinas o arsinas). Estos complejos fueron preparados por tratamiento de los precursores $trans\text{-PdX}_2\text{L}_2$ con $\text{ArNNNHAr}/\text{NEt}_3$ ⁹⁹ o $\text{Li}(\text{ArNNNAr})$.^{100,101} Los últimos productos cuando (L = PPh_3) se han obtenido también desde mezclas $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3/\text{ArNNNHAr}$ en benceno caliente.^{99,102} Estas especies presentan comportamiento fluxional, del que se hablará en el apartado 1.2.4.A.. La geometría de coordinación plano-cuadrada y el modo de coordinación monodentado para el ligando triazenuro se confirmaron a partir de un estudio de difracción de RX de $trans\text{-PdCl}(p\text{-Tol-NNNTol-}p)(\text{PPh}_3)_2$.¹⁰⁰

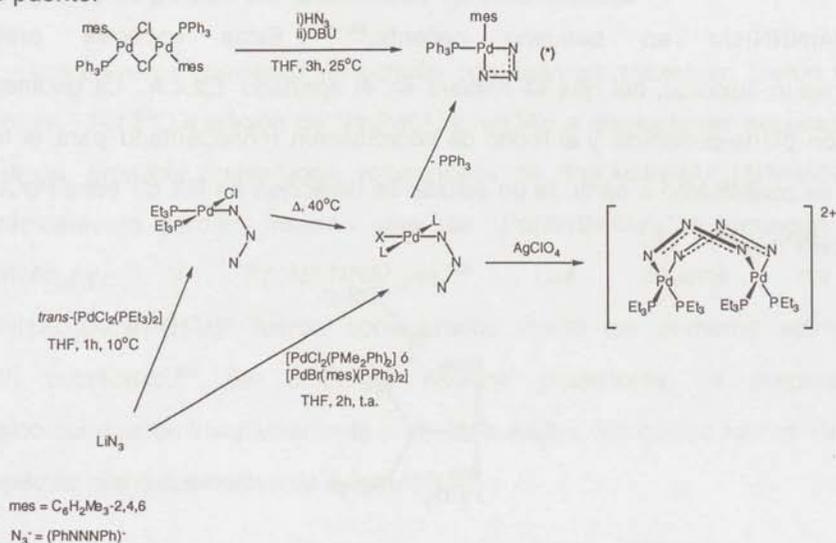


Por otra parte, complejos binucleares tales como $[\text{Pd}(\mu\text{-RNNNR})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}')_2]$ fueron preparados por tratamiento de los correspondientes cloruros $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}')_2]$ (R' = H o Me) con $\text{KOBu}'/\text{ArNNNHAr}$,¹⁰³ $\text{LiBu}^n/\text{ArNNNHAr}$,¹⁰⁴ ó $\text{Ag}(\text{MeNNNMe})$;^{103,105} ó por tratamiento de los acetatocomplejos $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}')_2]$ con triazenos libres.⁶⁴ Los estudios de difracción de RX de $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (R = *p*-Tol)¹⁰⁶ y de $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (R = Me)¹⁰⁵ revelaron estructuras del tipo (a) de la figura siguiente.



En disolución el conformero (a) coexiste con pequeñas cantidades de (b)^{84,104} y, de acuerdo con referencias posteriores, también con (c) en menor proporción.¹⁰³ Los

espectros de RMN de ^1H de los complejos binucleares anteriores no presentan dependencia con la temperatura,^{84,104} y no hay evidencia ni de la operación no disociativa de inversión del puente ("low-energy ring flip"), ni de procesos de intercambio bimoleculares semejantes a aquellos encontrados para complejos similares con acetatos puente.⁸⁴



Esquema 11.

Modificando las condiciones experimentales y los complejos de partida utilizados, fue posible sintetizar compuestos de Pd en los que el ligando triazenuro actuaba como monodentado, bidentado quelato o bidentado puente (ver **esquema 11**). Todas estas especies fueron caracterizadas por espectroscopía IR, RMN de ^1H y de ^{31}P . El complejo marcado con asterisco sería el primer complejo de paladio con triazenuro bidentado quelato descrito en la literatura.¹⁰⁷

Jain y col. han estudiado extensamente complejos binucleares de paladio y platino con ligandos puente aniónicos constituidos por tres átomos: carboxilato, amidinato, triazenuro...^{84b,108,109} Los complejos binucleares con ligandos puente carboxilato o triazenuro presentan interacciones metal-metal (orden formal de enlace cero) inusualmente fuertes en la configuración d^8 del metal.^{84b,108,109} Dichas interacciones se observan en los espectros de RMN de ^{195}Pt , los cuales presentan $J(\text{Pt}\cdots\text{Pt})$ mayores

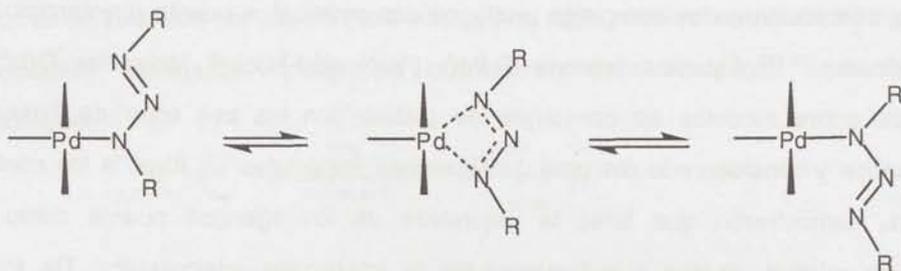
para los triazenuro-derivados que para los carboxilato-complejos, indicando distancias más cortas y, por lo tanto, interacciones metal-metal más fuertes. No se observó, sin embargo, interacción en los complejos análogos con amidinatos puente (formamidinato, acetamidinato).^{109,110} Estudios teóricos EHMO ("extended-Hückel Molecular Orbital") realizados sobre modelos de complejos de platino con los tres tipos de ligandos mencionados y considerando distintas distribuciones espaciales en torno a los centros metálicos, demostrarán que tanto la naturaleza de los ligandos puente como su disposición relativa afectan significativamente la interacción intermetálica. De forma resumida, se puede decir, que la interacción calculada es máxima cuando los dos ligandos puente se encuentran en disposición mutua *cis* y cuando el número de ligandos π -ácidos en torno al metal aumenta.^{109,111} Estos resultados teóricos concuerdan con lo observado experimentalmente.

Los triazenuro-complejos de paladio a los que se hace referencia en el párrafo anterior, $[\text{Pd}_2\text{X}_2(\mu\text{-ArNNNAr})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$; $\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$; $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PBU}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$), fueron sintetizados por dos rutas: a partir de $[\text{Pd}_2\text{X}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PR}_3)_2]$ y 1,3-diariltriazeno en presencia de NaOH ; y por reacción de $[\text{Pd}_2\text{X}_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{PR}_3)_2]$ con triazeno libre. Los triazenuro-complejos anteriores presentan rigidez de los puentes, al no observarse cambios en sus espectros de RMN de ^1H realizados en el intervalo de temperatura desde -50°C hasta $+50^\circ\text{C}$. Además, complejo con $\text{X} = \text{Me}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$ y $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$ no reacciona con CO ni con PPh_3 , indicando que los puentes triazenuro en el compuesto son poco lábiles.¹⁰⁸

1.2.4.A. Comportamiento fluxional de complejos de paladio(II) con triazenuro monodentados

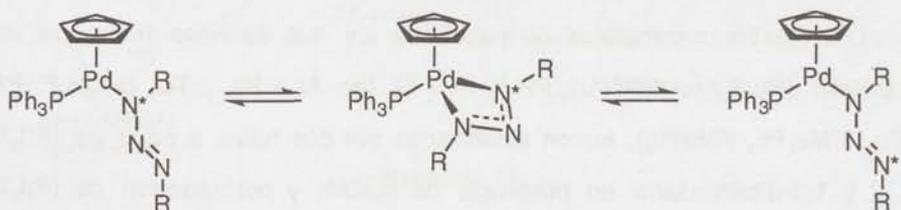
El comportamiento fluxional de estos complejos que fue descrito por vez primera por Robinson y Uttley en 1972,¹¹² fue confirmado por estudios de RMN a

temperatura variable y se propuso un mecanismo en el que participaban intermedios con triazenuro quelato,^{99,101} como se muestra en el **esquema 12**.



Esquema 12. Equilibrio 1,3-metalotrópico en κ^1 -triazenuro-complejos

Los complejos $[\text{Pd}(\text{ArNNNAr})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PPh}_3]$, preparados a partir de $[\text{PdBr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ y $\text{Ag}(\text{ArNNNAr})$,¹¹³ muestran comportamiento fluxional similar al observado para las especies de níquel análogas y que se recoge en el **esquema 13**.



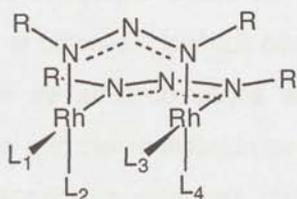
Esquema 13.

Los valores de ΔS^\ddagger encontrados apoyan el mecanismo asociativo intramolecular.

1.2.5. Complejos de valencia mixta con ligandos triazenuro puente

Los estudios de las propiedades redox de especies polimetálicas pueden proporcionar información sobre muchos aspectos de las mismas. Entre otros pueden citarse la naturaleza del HOMO y el LUMO, la posible conexión entre los centros redox, la existencia o no de compuestos de valencia mixta y los caminos por los cuales los cambios de un electrón (o, de forma menos común, de dos) pueden afectar a la estructura y la reactividad de dichas especies.¹¹⁴

De entre los modos de coordinación descritos para los ligandos 1,3-diariltriazenuro (ver apartado 1.2.2.), el modo bidentado puente conduce a complejos binucleares con estructura "face-to-face" para metales con una configuración electrónica d^8 ,⁸² por ejemplo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{CO})_2\text{L}^2_2]$, cuya estructura se muestra en la siguiente figura.¹¹⁵



R = *p*-Tol

4: $\text{L}_1 = \text{L}_4 = \text{PPh}_3$, $\text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{CO}$

5: $\text{L}_1 = \text{L}_3 = \text{dppm}/2$, $\text{L}_2 = \text{L}_4 = \text{CO}$

Tales especies forman parte de extensas series de compuestos obtenidos por reacciones de transferencia electrónica que contienen los "cores" $[\text{Rh}_2]^{n+}$ ($n = 2, 3$ ó 4) e $[\text{Ir}_2]^{n+}$ ($n = 2$ ó 3)]. Dichas series de compuestos pueden ser sintetizadas de forma sistemática. La variación de los ligandos L_2 permite una fina sintonización de los potenciales asociados a cada transferencia electrónica.^{115,116} Además, la variación de la distancia de enlace M-M con n está de acuerdo con una descripción teórica por medio de un cálculo "extended-Hückel" de orbitales moleculares, y una despoblación secuencial de un orbital σ^* (metal-metal).

Sin embargo, las especies con un "core" $[\text{Pd}_2]^{4+}$ relacionadas con las del párrafo anterior son mucho menos numerosas y se reducen a las descritas en el apartado 1.2.4.. Además, la detección electroquímica o el aislamiento químico de complejos con otros "cores" $[\text{Pd}_2]^{n+}$ no habían sido descritos anteriormente.

Por las razones expresadas en el párrafo anterior, en este trabajo se estudian desde un punto de vista electroquímico especies de paladio con ligandos triazenuro bidentado puente.

Objetivos Generales del Trabajo de Tesis Doctoral

El trabajo de investigación que recoge esta Memoria responde a los siguientes objetivos que marcaron las correspondientes etapas en su realización:

a) A la vista de los complejos amido de paladio obtenidos con el ligando acetofenonafenilhidrazona, el objetivo inicial fue comprobar si era posible generalizar a otros metales la obtención de amidocomplejos similares. Dado que otros metales pueden no ser tan proclives a la ciclometalación se introdujo el cambio del anillo por un grupo piridilo, cuya coordinación a cualquier metal está prácticamente asegurada. Pasamos así de la acetofenonafenilhidrazona a la 2-acetilpiridinafenilhidrazona e iniciamos el estudio de su coordinación a paladio.

b) Fruto de los resultados obtenidos inicialmente, nos propusimos realizar un estudio comparativo de los complejos de paladio(II) con los ligandos aniónicos isoelectrónicos hidrazonato y triazenuro

c) Finalmente, apoyándonos en los antecedentes citados,^{3,115,116} realizamos experimentos electroquímicos y reacciones de transferencia electrónica con el fin de inducir nueva reactividad sobre los complejos sintetizados y obtener así especies de valencia mixta.

El primer nivel de aprendizaje es el nivel de conocimientos y habilidades que el estudiante debe adquirir para poder desempeñarse en el campo de la actividad profesional.

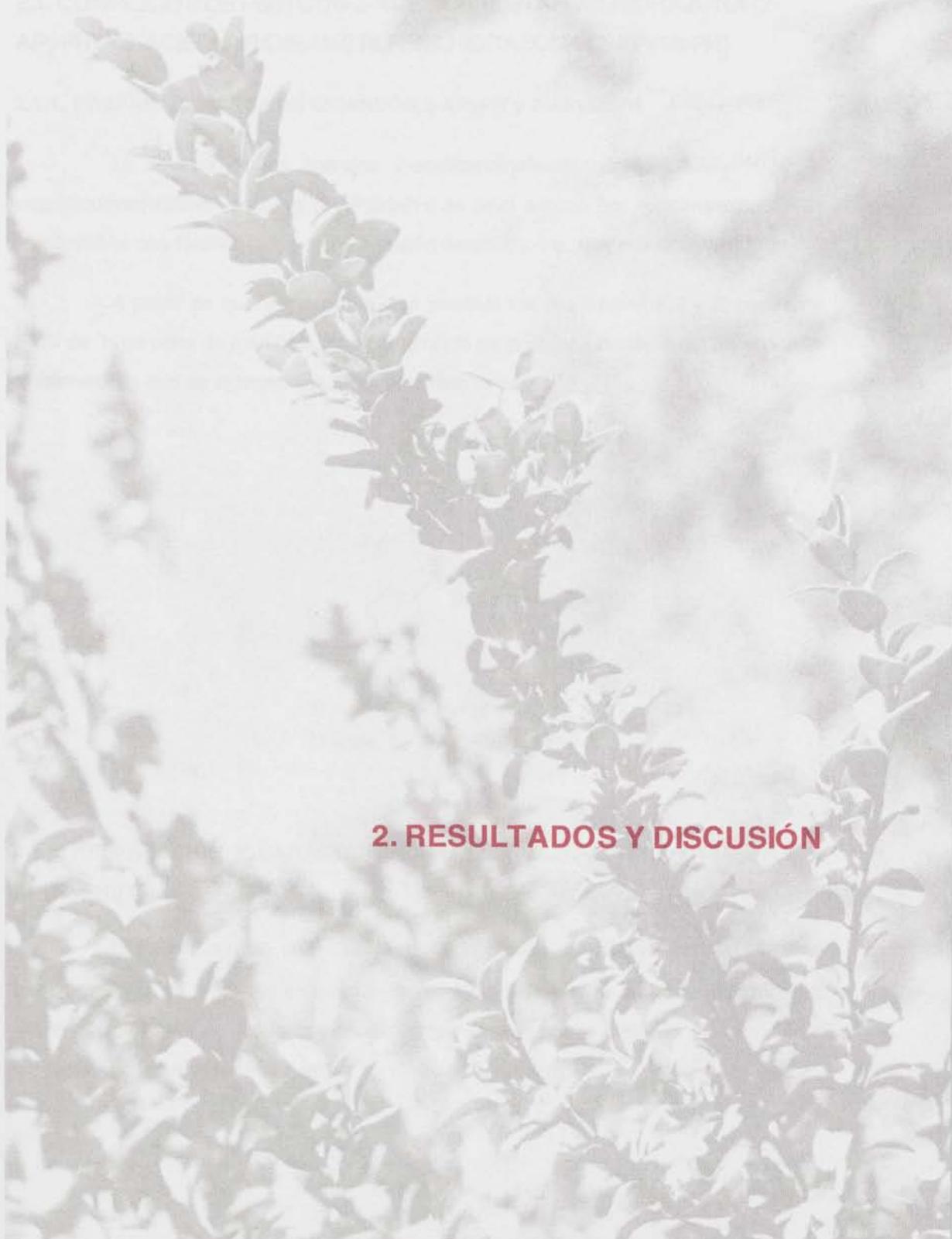
El segundo nivel de aprendizaje es el nivel de competencias que el estudiante debe adquirir para poder desempeñarse en el campo de la actividad profesional. Este nivel de aprendizaje se refiere a la capacidad del estudiante para aplicar los conocimientos y habilidades adquiridos en el primer nivel de aprendizaje a situaciones reales del campo de la actividad profesional.

El tercer nivel de aprendizaje es el nivel de actitudes que el estudiante debe adquirir para poder desempeñarse en el campo de la actividad profesional. Este nivel de aprendizaje se refiere a la capacidad del estudiante para actuar de manera ética y responsable en el campo de la actividad profesional.

El cuarto nivel de aprendizaje es el nivel de valores que el estudiante debe adquirir para poder desempeñarse en el campo de la actividad profesional. Este nivel de aprendizaje se refiere a la capacidad del estudiante para actuar de manera ética y responsable en el campo de la actividad profesional.

EL COMPLEJOS POLICOMPLEJOS DE LAS PLANTAS
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DE LA ALIMENTACION
EL COMPLEJOS POLICOMPLEJOS DE LAS PLANTAS

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

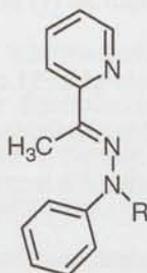


2.1. COMPLEJOS DE Pd(II) CON 2-ACETILPIRIDINAFENILHIDRAZONA (2-APyPH) Y 2-ACETILPIRIDINAMETILFENILHIDRAZONA (2-APyMePH)

2.1.1. PREPARACIÓN DE LOS LIGANDOS 2-APyPH y 2-APyMePH

La síntesis de los ligandos 2-acetilpiridinafenilhidrazona (2-APyPH) y 2-acetilpiridinametilfenilhidrazona (2-APyMePH) se llevó a cabo por condensación de 2-acetilpiridina con fenilhidrazina o con 1-metil-1-fenilhidrazina, respectivamente.¹⁴⁶

A pesar de que, en principio, son posibles los dos isómeros *Z* y *E*, mediante RMN de ¹H se pone de manifiesto que únicamente se produce uno de ellos, en concreto el isómero *E*, que es el termodinámicamente más estable.¹¹⁷



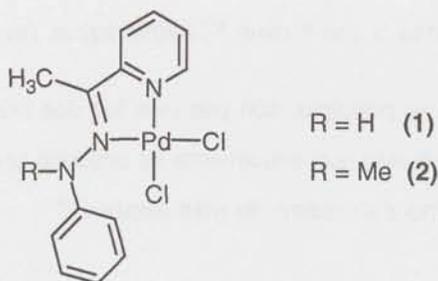
R = H, *E*-2-APyPH

R = Me, *E*-2-APyMePH

2.1.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE [PdCl₂(2-APyPH)] (1) Y [PdCl₂(2-APyMePH)] (2)

El tratamiento de una disolución de Li₂[PdCl₄] en metanol con la cantidad estequiométrica de 2-APyPH en relación molar 1:1 a temperatura ambiente, produce un sólido de color amarillo. Dependiendo del tiempo de reacción se obtienen productos que presentan distintos espectros de IR.

El espectro IR del producto resultante (una vez que el registro no se modifica con el tiempo) presenta dos bandas, a 321 y 348 cm^{-1} asignables a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica respectivamente, correspondientes a una disposición *cis* del grupo "PdCl₂",¹¹⁸ lo que permite proponer la estructura molecular (1) de la figura siguiente.



Por su parte, la reacción de 2-APyMePH con [PdCl₄]²⁻ produce un precipitado de color rojo que, con IR y análisis CHN bien definidos y constantes, se corresponde con la estructura (2). Su espectro de IR presenta dos bandas $\nu(\text{Pd-Cl})$ a 343 y 319 cm^{-1} .

Los compuestos (1) y (2) son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución.

El complejo (1) es parcialmente soluble en diclorometano, acetona y metanol; soluble en acetonitrilo; muy soluble en DMSO e insoluble en hexano y éter etílico. El compuesto (2) es soluble en DMSO y es prácticamente insoluble en el resto de los disolventes orgánicos comunes.

Los complejos (1) y (2) fueron caracterizados por espectroscopía IR, RMN de ¹H y análisis elemental CHN. En la **tabla I** se presentan los datos espectroscópicos más destacables de los complejos que se estudian en este apartado.

Tabla I. Datos espectroscópicos más significativos de los complejos (1) y (2).

Comp.	IR (cm ⁻¹)			RMN de ¹ H (ppm) ^{a, b}
	v(N-H)	v(C=N)	v _{asim} (PdCl ₂) y v _{sim} (PdCl ₂)	
(1)	3249	1592	348 y 321	2,36 (s, Me); ...8,25 (m, H ³ + H ⁵), 8,72 (td, H ⁴), 9,03 (d, H ⁶)
(2)		1594	343 y 319	2,53 (s, Me); 3,37 (s, N-Me); ... 7,90 (m, H ⁵); 8,37 (m, H ³ + H ⁴); 8,50 (m, H ⁶)

^a No se incluyen las resonancias de los protones fenílicos. La numeración de los protones hace referencia a la piridina.

^b Espectros realizados en disolución de DMSO-d₆.

La reacción de formación de (1) es más lenta que la del complejo (2) y además transcurre a través de especies intermedias, como se puso en evidencia por espectroscopía IR. Puesto que los ligandos son muy similares, esta diferencia de comportamiento sólo puede atribuirse al cambio del grupo N-H por N-CH₃. A pesar de que el producto resultante en ambos casos es similar, todo parece indicar que inicialmente se produce la coordinación a través del nitrógeno amino de la hidrazona y que poco a poco se transforma en el sistema quelato.

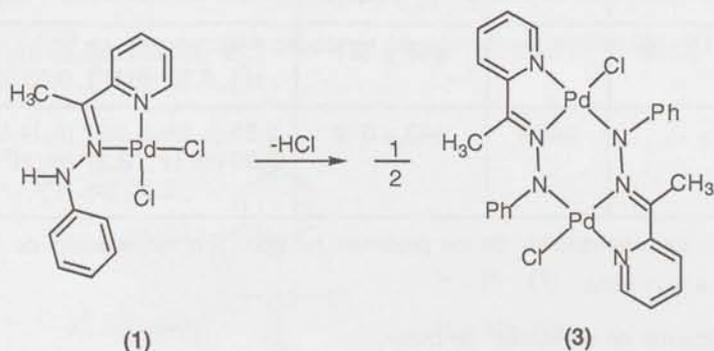
La presencia del grupo metilo enlazado al átomo de nitrógeno en el ligando 2-APyMePH, introduce suficiente variación estérica o electrónica como para que el resultado de la reacción no dependa del tiempo de la misma, obteniéndose el quelato-complejo desde el primer momento.

2.1.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO ORTOMETALADO [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5)

2.1.3.A. MÉTODO A: Tratamiento con bases de [PdCl₂(2-APyPH)] (1)

Con el objetivo de eliminar HCl en el complejo (1) para llegar a posibles amidoderivados según se recoge en el **esquema 14**, donde el amidocomplejo (3) sería

análogo al descrito previamente por este laboratorio con 2-acetofenonafenilhidrazonas,^{3,47} el complejo (1) fue tratado con diferentes bases.



Esquema 14.

En principio, la reacción de eliminación de HCl podría verse favorecida: a) por la alta solubilidad del mismo en MeOH; b) por un medio básico, que podría venir suministrado por la propia naturaleza del ligando, o por una base.

En primer lugar, se sometió el complejo (1) a reflujo en MeOH durante 4 horas y no se observó reacción. Ante este resultado se forzó la reacción tratando el mismo complejo con distintas bases (NaOMe,⁴⁷ $\text{NH}_3(\text{aq})$, NEt_3). Los mejores rendimientos se obtuvieron con NEt_3 en CH_2Cl_2 bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 h. De esta forma la reacción se completaba, obteniéndose un sólido de color naranja de composición y espectros de IR y RMN de ^1H bien definidos y constantes.

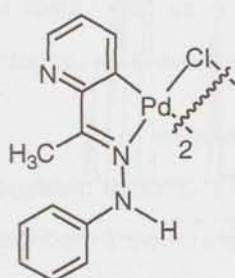
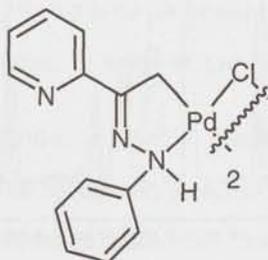
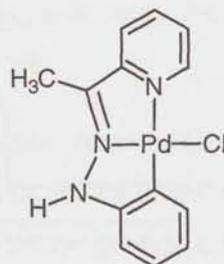
Sin embargo, la eliminación de HCl en el compuesto (1) presenta cuatro alternativas posibles. La primera es la que se planteó como objetivo al principio de este apartado: la formación de amidocomplejo binuclear de paladio, (3).

La segunda y la tercera surgen al considerar la ciclopaladación *endo* del ligando 2-APyPH, descritas por las estructuras (4a) y (4b) de la siguiente figura. En ambas los metalaciclos son de cinco miembros, si bien en (4a) se propone la ortometalación de un anillo piridínico (del que se han descrito muy pocos casos, véase

un ejemplo relacionado incluido en la introducción de este trabajo, **esquema 5**), y en **(4b)** se propone la ciclometalación a través de un C(sp³) (ciclopaladación análoga a las descritas por Echavarren y col.,^{42,43} recogidas en la en el apartado **1.1.3.B.** de la introducción).

La cuarta posibilidad implicaría la ortometalación *exo* de la hidrazona considerada, con un metalaciclo de cinco miembros, **(5)** (complejo semejante al descrito por Nonoyama,⁵⁹ y relacionado con los descritos por Granell y col.,^{53,54} recogidos en **1.1.5.** y **1.1.3.B.**, respectivamente).

Las tres opciones de ciclopaladación se muestran a continuación,

**(4a)****(4b)****(5)**

De las cuatro alternativas propuestas para la eliminación de HCl en el complejo **(1)** la correspondiente a la formación del amidocomplejo **(3)** ha de excluirse ya que en el espectro de IR aparecía una banda a 3230 cm⁻¹ sólo asignable a $\nu(\text{N-H})$.

Lo dicho anteriormente deja como única opción razonable la reacción de ciclometalación. Se trata ahora de distinguir entre los posibles complejos ortometalados los isómeros **(4a)**, **(4b)** ó **(5)**, esto se hizo mediante RMN de ¹H, comparando los espectros realizados en DMSO-d₆ del ligando y del compuesto ortometalado que se muestran en la **figura 1**.

En el espectro del ligando 2-APyPH el grupo de señales que aparece por encima de 7,60 ppm corresponde a los 4H del anillo piridínico. En el espectro del

complejo las señales correspondientes a los protones de la piridina sustituida aparecen por encima de 7,30 ppm, lo que confirma que no se ha producido pérdida de ningún protón en el anillo piridínico.

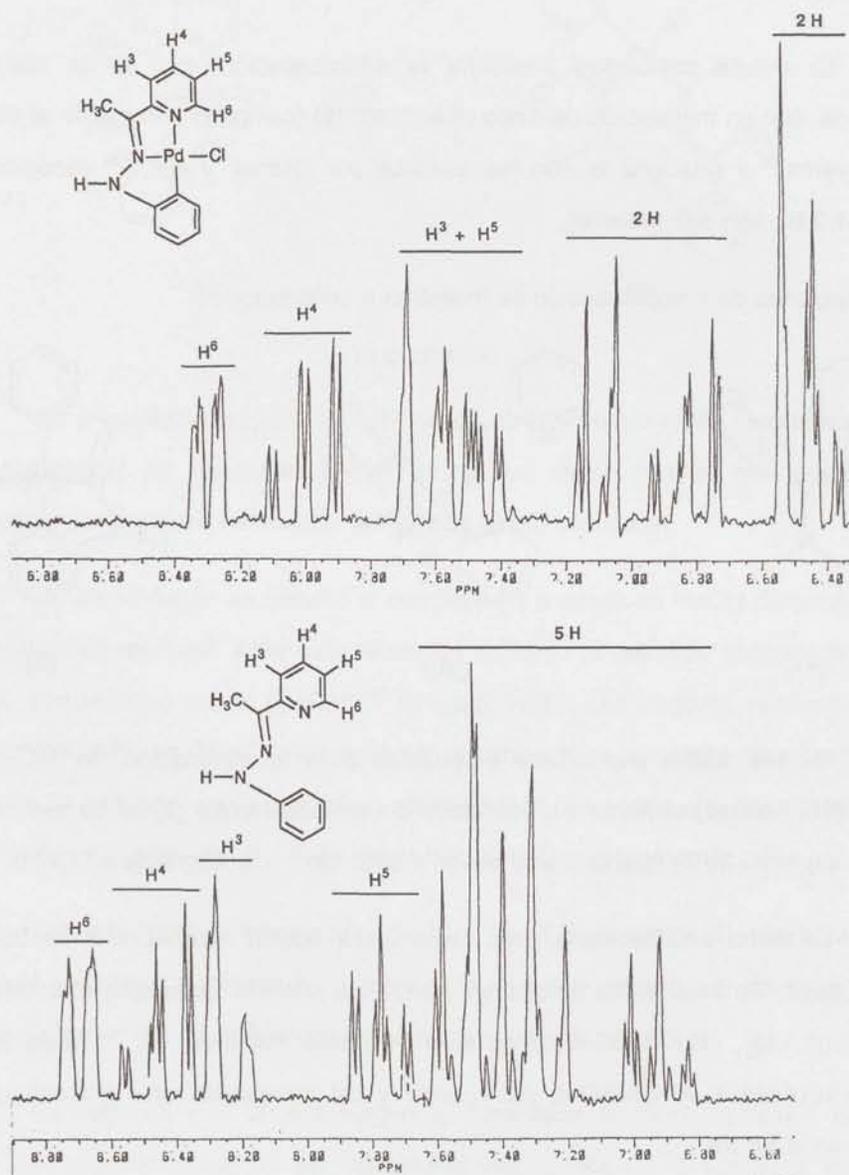


Figura 1. Ampliaciones de la zona de aromáticos de los espectros de RMN de protón (80MHz, DMSO-d₆) del complejo (5) (superior), y del ligando 2-APyPH (inferior).

Además, el pseudodoublete centrado a 8,00 ppm que aparece en el espectro del complejo se asigna al H³(el cual debería desaparecer si la ortometalación se produjera en el anillo piridínico) de acuerdo con lo observado en la literatura.^{119,120,121}

El grupo de señales por debajo de 7,60 ppm en la zona de aromáticos del espectro del ligando se corresponde con 5H del anillo fenilo. Sin embargo, en el espectro del complejo el grupo de señales que aparece por debajo de 7,30 ppm, también en la región de aromáticos integra como 4 protones, lo cual apoya que la ortometalación se produce sobre ese anillo.

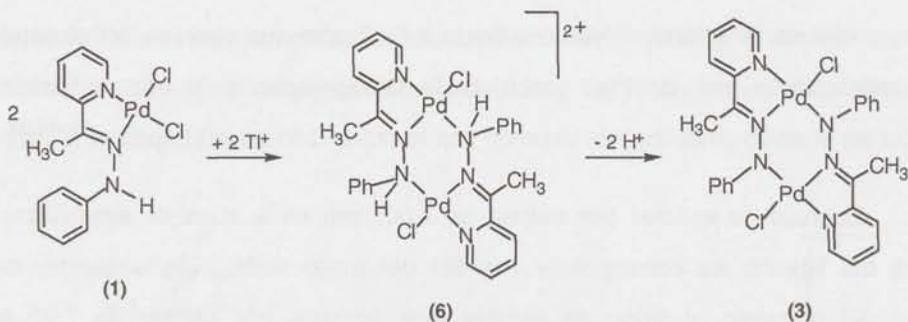
Por otra parte, ha de tenerse en cuenta que si se hubiera metalado a través del metilo (**4b**) se observaría un sistema de espín AB que integraría como 2H. Sin embargo, en el espectro se observa un singlete que integra como 3H.

En resumen, el ligando 2-APyPH desprotonado actúa como tridentado bisquelato dador C,N,N' según se recoge en la estructura (5). En COMC-I y COMC-II se describen otras muchas estructuras relacionadas con el mismo patrón general C,N,N' para el ligando ciclometalado.^{8,9}

En las mismas condiciones de reacción en las que se forma (5) a partir de (1) por tratamiento con bases, el complejo (2) no reacciona. Más adelante se dará una explicación a estos comportamientos diferentes.

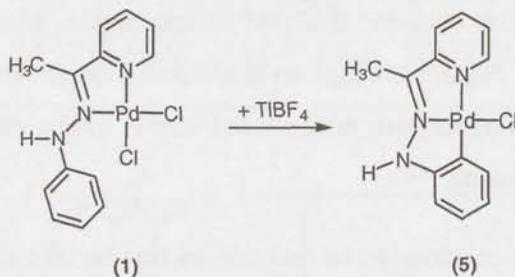
2.1.3.B. MÉTODO B: Reacción de [PdCl₂(2-APyPH)] y [PdCl₂(2-APyMePH)] con TIBF₄

Se pensó que la presencia de un átomo de nitrógeno no coordinado en el complejo (1) podría permitir obtener el compuesto binuclear (6) (ver **esquema 15**). A dicha estructura se llegaría mediante el desplazamiento de uno de los Cl⁻ coordinados con un extractor de halógenos como el TIBF₄. Recordamos que el objetivo continuaba siendo la síntesis del amidocomplejo (3) que, como ya se vio en el apartado anterior, no se obtenía por tratamiento con bases de (1).



Esquema 15.

La reacción entre $[\text{PdCl}_2(2\text{-APyPH})]$ y una cantidad equimolar de TIBF_4 se llevó a cabo en acetona. Sorprendentemente, a pesar de observar la formación de TlCl , el producto de esta reacción no presentaba la banda correspondiente al anión $[\text{BF}_4]^-$ en el espectro de IR. El compuesto así obtenido resultó ser el complejo (5) (esquema 16).



Esquema 16.

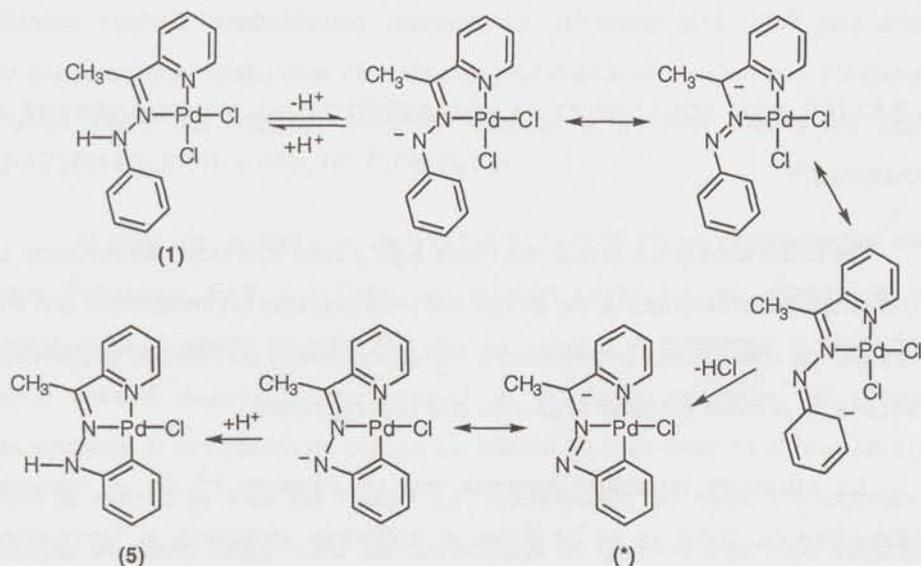
Una posible explicación de este comportamiento consiste en que la extracción del cloruro exalta el carácter electrófilo del metal favoreciéndose el ataque del mismo sobre el anillo y conduciendo a la ortometalación, como ha sido observado y descrito en otros casos.¹²² Las dos rutas sintéticas (tratamiento básico y extracción de cloruro) se encuentran de acuerdo con el mecanismo aceptado para la ortometalación.¹² y que se discute en el apartado siguiente.

En las mismas condiciones de reacción en las que se forma (5) a partir de (1) por tratamiento TIBF_4 , el complejo (2) no reacciona.

Sin embargo, como se mostrará más adelante, se puede preparar el producto ortometalado de 2-APyMePH siguiendo un camino muy diferente.

MECANISMO DE LA ORTOMETALACIÓN

La presencia de los enlaces N-H o N-Me parece desempeñar una función importante en el mecanismo propuesto para la reacción de ortometalación, el cual se recoge en el **esquema 17**.



Esquema 17.

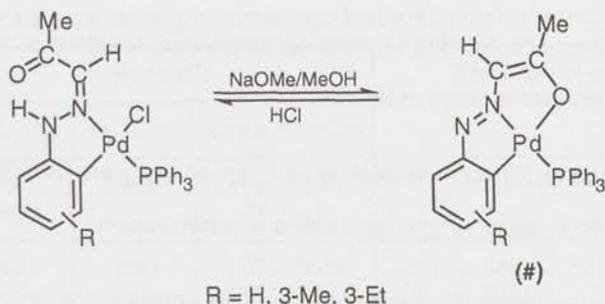
La primera etapa del mismo es de desprotonación del enlace N-H, produciendo un anión altamente conjugado, que puede adoptar la estructura resonante tipo "azobenceno" que presenta elevada tendencia a dar ortometalación.¹⁹ Por otra parte, la forma resonante con la carga negativa en la posición *orto* favorece el ataque electrófilo del metal sobre el anillo fenilo. De este modo, aunque la extracción del cloruro puede contribuir a la reacción, la pérdida del protón del enlace N-H parece ser la etapa limitante de la misma. La presencia en (1) pero no en (2) de un enlace N-H fácilmente

desprotonable debe ser responsable, en última instancia, del diferente comportamiento que exhiben las hidrazonas coordinadas 2-APyPH y 2-APyMePH.

La importancia de esa primera etapa se pone de manifiesto cuando se consideran los tiempos de reacción referidos para reacciones de ortometalación de arilhidrazonas sustituidas.^{53,54} Estas reacciones son más rápidas cuando los sustituyentes del anillo fenilo presentan efecto electrón atractor, el cual incrementa el carácter ácido del enlace N-H. Además, la metilfenilhidrazona de la pinacolona reacciona con Pd(II) bajo diferentes condiciones, obteniéndose siempre complejos ciclometalados con enlaces Pd-C(alifático), acentuando esto último la importancia de la presencia del enlace N-H en la reacción de ortometalación del anillo fenilo en fenilhidrazonas.⁴⁴

De forma contraria a lo descrito hasta aquí y para ligandos relacionados tales como osazonas de fenilhidrazona, no se obtienen compuestos ortometalados con Pd(II). Sin embargo, los compuestos ortometalados correspondientes con diacetil bis(*N*-metil-*N*-fenil)osazona se pueden preparar siguiendo una ruta no sencilla.^{123,124}

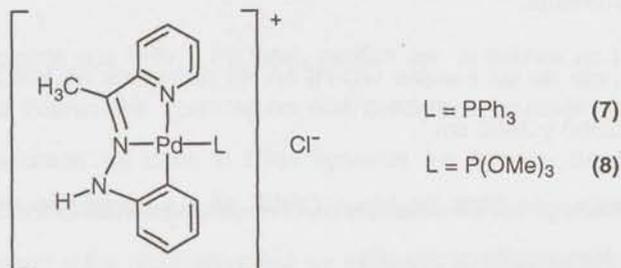
La estructura resonante marcada con un asterisco (*) en el mecanismo propuesto presenta, como ya se ha dicho, el fragmento semejante al "azobenceno". Recientemente Granell y col.¹²⁵ han demostrado la existencia de un derivado con azobenceno metalado, estructura (#) del **esquema 18**, proveniente de la desprotonación del enlace N-H de una hidrazona ortometalada a paladio(II). Además, en el citado trabajo los autores han mostrado por primera vez, la reversibilidad de la reorganización entre el grupo *hidrazo* y el *azo* en complejos metalados. Dicha reorganización (que se recoge en la **esquema 18**) produce un cambio en el modo de coordinación del ligando desde bidentado monoaniónico C,N a tridentado bianiónico C,N,O.



Esquema 18.

2.1.4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS MONONU-CLEARES [Pd(2-APyPH-H)L]Cl {L = PPh₃ (7), P(OMe)₃ (8)}

Al tratar una suspensión de [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5) en diclorometano con los ligandos P-dadores, PPh₃ y P(OMe)₃ en relación molar 1:1, se observa la rápida formación de disoluciones de color rojo intenso. Aunque se mantenga la reacción bajo agitación durante 1 hora no se produce la disolución completa del precipitado correspondiente al compuesto de partida. La adición en cada caso de exceso de ligando produce la disolución total del mismo. La concentración de estas disoluciones y la adición de *n*-hexano proporciona los compuestos de color naranja cuya estructura se muestra a continuación:



Los compuestos (7) y (8) fueron caracterizados mediante espectroscopía de IR, RMN de ¹H y análisis CHN.

Los complejos sintetizados en este apartado son solubles en diclorometano y acetona e insolubles en éter etílico y *n*-hexano.

Tanto (7) como (8) son estables al aire en sólido pero en disolución liberan parcialmente el ligando P-dador, como se explica a continuación.

Cuando se someten disoluciones de estos compuestos en diclorometano a lenta difusión en *n*-hexano se observa para ambos complejos la formación, junto a cristales de (7) u (8), de un sólido microcristalino de color naranja correspondiente al compuesto de partida (5) (caracterizado por IR). Este hecho puede ser explicado por la existencia de un equilibrio de desplazamiento del ligando P-dador por el Cl⁻ según:



Los espectros de IR de los complejos (7) y (8), realizados en pastilla de KBr, se caracterizan por la banda correspondiente a $\nu(\text{N-H})$ que aparece alrededor de 3400 cm^{-1} y la banda asignada a $\nu(\text{C=N})$ en torno a 1600 cm^{-1} . Cuando se trata del compuesto (7) son observadas las bandas características de la PPh_3 a 522 cm^{-1} (típica del ligando coordinado)¹²⁶ y una banda a 1100 cm^{-1} (debida a los modos P-Ph). Para el compuesto (8), conforme a la literatura podemos asignar las bandas que aparecen a 800, 745 y 520 cm^{-1} con la tensión asimétrica de PO_3 , la tensión simétrica de PO_3 y la deformación del grupo PO_3 respectivamente.¹²⁷

La presencia de las bandas $\nu(\text{C-H})$ en los derivados de fosfitos alquílicos es característica entre 2800 y 3000 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 de los complejos mencionados son consistentes con la formulación propuesta.

En la **tabla II** se presentan los datos espectroscópicos más destacables de los complejos estudiados en este apartado.

Tabla II. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos (7) y (8).

Comp.	IR (cm ⁻¹)			RMN de ¹ H (ppm) ^{a, b}
	v(N-H)	v(C=N)	otras bandas	
(7)	3472, 3407	1595	1091, 530 [PPh ₃]	2,76 (s, Me); ... ^c
(8)	3425	1591	1002, 828, 764, 539 [P(OMe) ₃]	2,67 (s, Me); 3,83 (d, P(OMe) ₃ , ³ J _{P-H} = 13 Hz); ... 7,90 (m, H ³); 8,50 (m, H ⁶)

^a No se incluyen las resonancias de los protones fenílicos. La numeración de los protones hace referencia a la piridina.

^b Espectros realizados en disolución de CDCl₃.

^c La superposición de las señales correspondientes a los grupos fenilo impidió una asignación precisa del resto de las señales.

Con el fin de evitar los mencionados equilibrios de desplazamiento del ligando P-dador por Cl⁻, se procedió a cambiar el anión Cl⁻ por otro con menor capacidad coordinante, como el [BF₄]. Estas experiencias, que conducen a nuevas especies iónicas, se recogen en el apartado siguiente.

2.1.5. PREPARACION Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS MONONU-CLEARES [Pd(2-APyPH-H)L][BF₄]

{L = PPh₃ (9), P(OMe)₃ (10), P(OPh)₃ (11), γ-pic (12), tht (13)}

A la vista de que PPh₃ y P(OMe)₃ podían ser, al menos en parte, desplazados por Cl⁻, resultaba interesante conocer en qué medida la posición de coordinación en juego permitía la unión de unos u otros ligandos en función de sus características estéricas y electrónicas. Con este propósito se utilizaron varios ligandos neutros N, P y S dadores conduciendo a los resultados que se exponen a continuación.

La adición de las cantidades estequiométricas (relación molar 1:1) de los ligandos N, P o S dadores a suspensiones del compuesto ortometalado [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5) en acetona a temperatura ambiente produce únicamente la reacción parcial del

compuesto (5), como ya se indicó en el apartado anterior. Al añadir la cantidad estequiométrica de TIBF_4 (relación molar 1:1) se observa la formación casi instantánea de precipitado blanco de TICl y la desaparición del sólido naranja correspondiente al compuesto de partida. En todos los casos se deja evolucionar la reacción bajo agitación a temperatura ambiente durante cerca de una hora. Una vez filtradas, las disoluciones de colores que van desde el naranja hasta el rojo, según los casos, se evaporan hasta sequedad a vacío. Los sólidos que se obtienen en este punto son de color naranja-rojizo dependiendo del complejo de que se trate. Los precipitados se tratan con diclorometano y a las disoluciones filtradas se añade *n*-hexano. La concentración a vacío proporciona los distintos compuestos $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{L}][\text{BF}_4]$ cuyas estructuras son:



Estos compuestos son estables al aire tanto en sólido como en disolución. Todos ellos son solubles en diclorometano y en acetona, e insolubles en *n*-hexano y éter etílico.

Todos los complejos fueron caracterizados mediante espectroscopía IR, RMN de ^1H , y análisis CHN.

Los ligandos P-dadores con los que se obtuvieron derivados fueron: PPh_3 (9), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (10) y $\text{P}(\text{OPh})_3$ (11). También se intentó preparar el correspondiente derivado con PCy_3 , no observándose su formación a pesar de utilizar exceso de ligando. Este comportamiento puede interpretarse sobre la base del impedimento estérico que ofrece esta fosfina con un ángulo cónico de 170° , frente a 148° de PPh_3 , 107° de $\text{P}(\text{OMe})_3$ y 128° de $\text{P}(\text{OPh})_3$.^{12b}

Aunque se intentó la preparación de complejos con varios ligandos N-dadores sólo se consiguieron aislar complejos con γ -picolina (**12**) y con 4,4'-bipiridina (del que se hablará en el apartado 2.1.7.), con rendimientos bastante bajos. Ambos compuestos son mucho menos solubles en diclorometano y acetona que los complejos obtenidos con ligandos P-dadores o S-dador. El compuesto con tht (**13**) resultó ser el compuesto más soluble de esta serie de complejos.

Los espectros de IR se realizaron con pastilla de KBr. En todos ellos aparece la banda ancha característica de la vibración de tensión T_2 del ión $[BF_4]^-$, alrededor de 1000 cm^{-1} . También presentan todos los compuestos de este apartado la banda de tensión $\nu(N-H)$ que resulta de fácil asignación, dado que su rango se ha determinado entre 3200 y 3350 cm^{-1} ,¹¹⁸ zona que se presenta libre de otras absorciones.

Las bandas correspondientes a los modos de vibración $\nu(C=N)$ del grupo hidrazona se han asignado de acuerdo con lo descrito por Dehand y col.⁴⁹

La presencia de las bandas $\nu(C-H)$ en los derivados de fosfitos alquílicos es característica entre 2800 y 3000 cm^{-1} , para los derivados con fosfitos arílicos se presenta a valores superiores a 3000 cm^{-1} .

Para los complejos con fosfito se esperan las bandas que corresponden a la vibración del grupo PO_3 que aparecen para el $P(OMe)_3$ en torno a 800 , 745 y 520 cm^{-1} , debidas a $\nu(P-O)$ asim, $\nu(P-O)$ sim y $\delta(P-O)$ respectivamente.

Los espectros de RMN de 1H permitieron confirmar la estequiometría de los complejos, de acuerdo con la relación y los desplazamientos químicos de los protones, demostrando inequívocamente que todos los complejos poseen una única molécula de ligando P-dador, N-dador o S-dador, según el caso.

Las bandas de IR más características de los complejos descritos en este apartado, junto con los desplazamientos químicos y demás datos relacionados con los espectros de RMN de 1H de los mismos, aparecen reflejados en la **tabla III**.

Tabla III. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos (9) a (13).

Comp.	IR (cm ⁻¹)			RMN de ¹ H (ppm) ^{a, b}
	v(N-H)	v(C=N)	otras bandas	
(9)	3277	1600	993, 530 [PPh ₃]	2,56 (s, Me); ... ^c
(10)	3295	1609	997, 837, 764, 544 [P(OMe) ₃]	2,54 (s, Me); 3,95 (d, P(OMe) ₃ , ³ J _{P,H} = 13 Hz); ... ^c 7,52 (m, H ⁴ +H ⁵); 8,18 (td, H ³); 8,79 (dt, H ⁶)
(11)	3277	1581	910, 600 [P(OPh) ₃]	2,48 (s, Me); ... ^c 8,20 (td, H ³); 8,96 (dd, H ⁶)
(12)	3323	1595	817, 784, 756 [γ-pic]	2,53 (s, Me); 2,58 (s, Me γ-pic); ... ^c 8,95 (m, H ⁶)
(13)	3290, 3226	1595	2860, 1425 ν _{asim} (S- CH ₂) δ(S- CH ₂)	2,25 (m, 4H, tht); 2,47 (s, Me); 3,40 (m, 4H, tht); ... ^c 7,70 (m, H ⁴ + H ⁵); 8,11 (d, H ³); 8,30 (m, H ⁶)

^a No se incluyen las resonancias de los protones fenílicos. La numeración de los protones hace referencia a la piridina.

^b Espectros realizados en disolución de CD₃COCD₃.

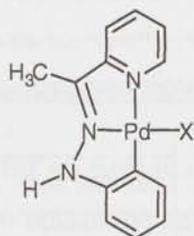
^c La superposición de las señales correspondientes a los grupos fenilo impidió una asignación precisa del resto de las señales.

La formación de los complejos catiónicos con fosfitos coordinados (8), (10) y (11) contrasta con lo descrito para el complejo relacionado [Pd(thbpy)Cl] -donde thbpy es el ligando tridentado ortometalado C,N,N' 6-(2-tienil)-2,2'-bipiridina- con P(OMe)₃, donde se produce una reacción de Arbuzov, la cual conduce a [Pd(thbpy){P(O)(OMe)₂}]¹²⁹.

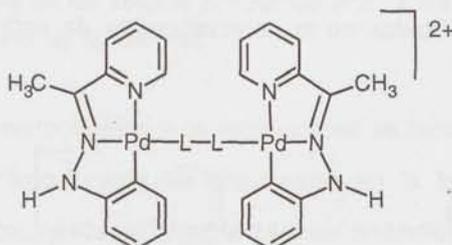
2.1.6. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DÍMERO

[[Pd(2-APyPH-H)]₂(μ-dppm)][BF₄]₂ (14)

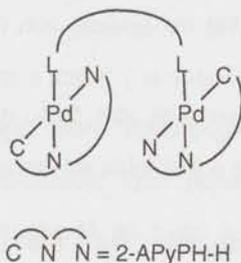
El ligando tridentado ortometalado, que no era desplazado en ningún momento en las condiciones de trabajo, dejaba una posición de coordinación intercambiable, la señalada con X en el complejo siguiente



Dicho complejo se consideró como un buen producto de partida para obtener especies binucleares con ligandos capaces de formar puentes a dos metales como se muestra a continuación:



Dependiendo del ligando puente utilizado se podrían obtener productos del tipo "face-to-face" tales como

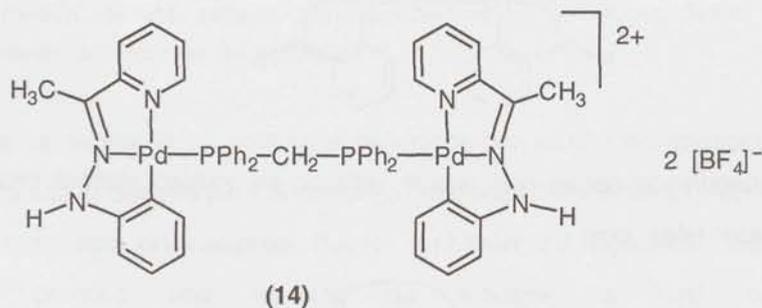


sobre los que llevar a cabo reacciones de transferencia electrónica para explorar la posibilidad de obtener compuestos de valencia mixta conteniendo formalmente Pd(II)Pd(III) ó Pd(II)Pd(I). Para este propósito se eligió como ligando puente la difosfina dpdm, bis(difenilfosfino)metano.

Cuando se trata una suspensión de [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5) en acetona con la cantidad estequiométrica de bis(difenilfosfino)metano (dpdm), en relación molar [Pd]²⁺/ligando 2:1, se observa la inmediata formación de una disolución de color rojo.

Al añadir la cantidad estequiométrica de TIBF₄ (relación molar [Pd]²⁺/TI⁺ 1:1) se aprecia la formación casi instantánea de precipitado blanco correspondiente al TICI que se produce en la reacción. Dicho precipitado es fácilmente eliminado por filtración con Kieselgur*. Por cristalización en CH₂Cl₂/*n*-hexano se obtiene un sólido cristalino de color rojo.

Los métodos utilizados en la caracterización de este compuesto confirman que se trata de



El complejo (14), es estable al aire tanto en sólido como en disolución; es soluble en diclorometano y acetona e insoluble en hexano y éter etílico.

La estructura del compuesto (14) fue deducida en primer lugar por espectroscopía IR, RMN de ¹H y análisis CHN, y confirmada después mediante difracción de RX. En el espectro de RMN de ¹H realizado en acetona deuterada el metileno de la dpdm aparece centrado a 4,9 ppm y el valor de ²J_{P_H es de 13 Hz.}

En la **tabla IV** se recogen los datos espectroscópicos más destacables del complejo estudiado en este apartado.

La estructura molecular del complejo (**14**) en estado sólido fue confirmada, como ya se ha dicho, a través de un estudio por difracción de RX. Los monocristales analizados crecieron por difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada del compuesto en acetonitrilo.

Tabla IV. Datos espectroscópicos más significativos del compuesto (**14**).

Comp.	IR (cm ⁻¹)			RMN de ¹ H (ppm) ^{a, b}
	v(N-H)	v(C=N)	otras bandas	
(14)	3288	1596	-	2,54 (s, 6H, Me); 4,97 (t, Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂ , ² J _{PH} = 13 Hz)... ^c

^a No se incluyen las resonancias de los protones fenílicos.

^b Espectro realizado en disolución de CD₃COCD₃.

^c La superposición múltiple de las señales correspondientes a los grupos fenilo impidió una asignación precisa del resto de las señales.

Los detalles estructurales y de refinamiento se recogen en la **tabla 14-a**, las coordenadas atómicas fraccionales se encuentran en la **tabla 14-b**, y distancias y ángulos de enlace seleccionados en la **tabla 14-c** del **apéndice**.

En la **figura 2** se presenta una vista en perspectiva con el esquema de numeración atómica de la estructura molecular del catión complejo.

La estructura consta de dos átomos de paladio en una configuración plano-cuadrada cada uno, situados "cara a cara" ("face-to-face") con una distancia Pd-Pd de 3,114(1) Å, la cual se encuentra fuera del rango de distancias (2,546-2,848 Å) encontrado para complejos de dipaladio que poseen interacciones enlazantes Pd-Pd.^{130,131} La configuración plano-cuadrada en torno a cada átomo de paladio involucra no sólo a aquellos átomos directamente unidos al de Pd sino que también a los restantes átomos del ligando tridentado. Así, del mejor plano (calculado por mínimos cuadrados) que pasa a través de Pd(1), P(1) y los dieciseis átomos pesados del ligando

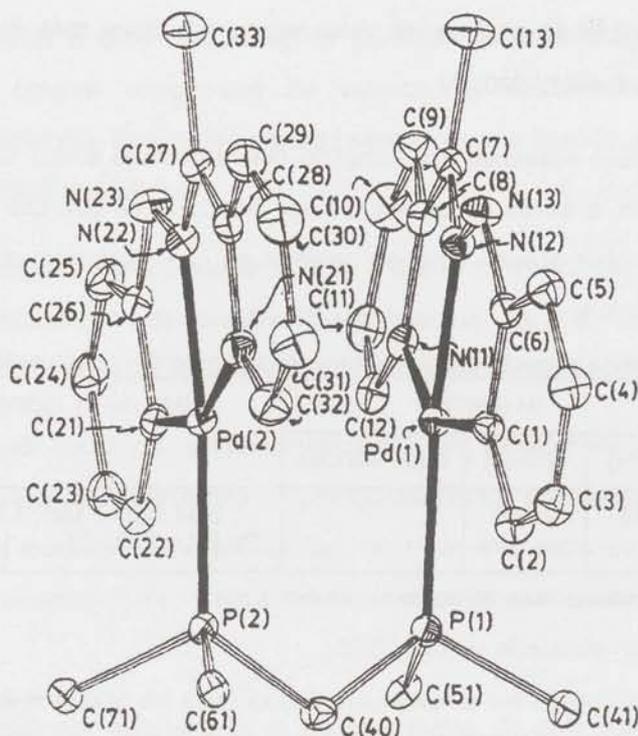


Figura 2. Vista en perspectiva del catión del compuesto (14), donde se muestra el etiquetado atómico. Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel de probabilidad del 30%. Todos los átomos de hidrógeno y los átomos C2-C6 de los anillos fenílicos del ligando dppm se han omitido con la intención de dar claridad a la figura.

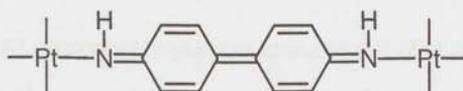
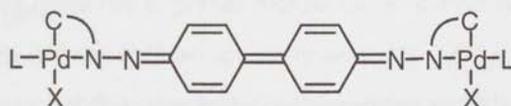
2-acetilpiridinafenilhidrazona ortometalado, la máxima desviación es 0,321(5) Å, afectando esta última al átomo C(10). Del correspondiente plano en torno a Pd(2) la máxima desviación afecta al átomo C(29), el cual se sitúa 0,132(5) Å fuera del plano. Los dos planos de coordinación son casi paralelos [el ángulo entre los mismos es de 6,57(3)°]. Lo dicho anteriormente debería permitir interacciones favorables de apilamiento intermolecular, las cuales, sin embargo, no se han encontrado en la red cristalina. Lo más probable es que los requerimientos estéricos de los anillos fenílicos de la dppm impidan la aproximación de las moléculas, haciendo imposible la disposición apilada de las mismas. Los dos ligandos metalados se encuentran en una ordenación cabeza-cola que no está completamente eclipsada, como se muestra por los valores del ángulo de torsión P(1)-Pd(1)-Pd(2)-P(2) de 9,16(7)°. Las geometrías de los átomos de

nitrógeno amínicos N(13) y N(23) se encuentran distorsionadas de piramidal (sp^3) a plana (sp^2) con metalaciclos de cinco miembros prácticamente planos. Esto sugiere un alto grado de conjugación lo cual, a su vez, explicaría la acidez observada del enlace N-H, que será estudiada más adelante.

2.1.7. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DÍMERO

$[\{Pd(2-APyPH-H)\}_2\{\mu-(4,4'-bpy)\}][BF_4]_2$ (15)

La síntesis que se describe en este apartado tiene su motivación en dos hechos: por un lado, la aparente facilidad para preparar dímeros utilizando ligandos puente adecuados, unida a los antecedentes encontrados en nuestro laboratorio,³ que muestran que es posible estabilizar sistemas quinónicos haciendo puente entre dos átomos de paladio o platino en la forma siguiente,

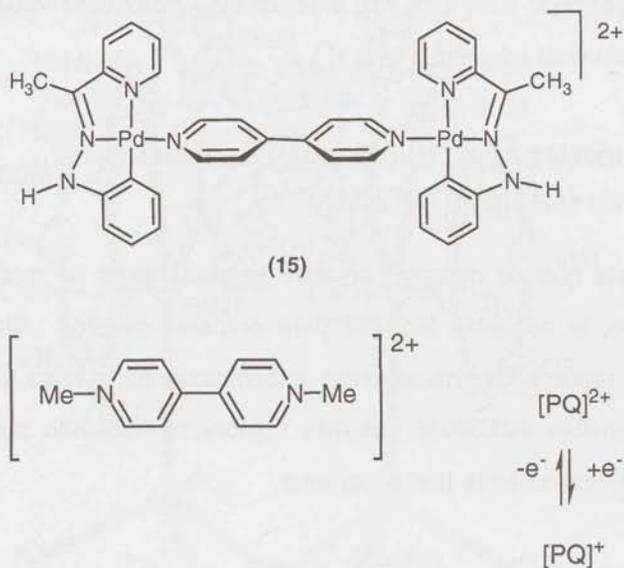


Tales complejos son además electroquímicamente activos y experimentan reacciones de transferencia electrónica, esencialmente centradas en el ligando.

En segundo lugar, es bien conocido el interés del metilviológeno ($[MV]^{2+}$) o "paraquat" ($[PQ]^{2+}$) como especie activa en aspectos fotoelectroquímicos relacionados con la conversión y almacenamiento de energía solar mediante fotosensibilizadores como el complejo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

Resulta evidente la relación entre $[PQ]^{2+}$ ó $[MV]^{2+}$ y el complejo (15) que fue preparado por tratamiento de una suspensión de $[Pd(2-APyPH-H)Cl]$ (5), en acetona con

la cantidad estequiométrica de 4,4'-bpy y TIBF₄ en relación molar [Pd]²⁺/ligando/TI⁺ 2:1:2, ver figura inferior.



El complejo (15) es estable al aire tanto en sólido como en disolución; es parcialmente soluble en diclorometano y acetona e insoluble en *n*-hexano y éter etílico.

La estructura de (15) fue resuelta por espectroscopía IR, RMN de ¹H y análisis CHN. En la **tabla V** se presentan los datos espectroscópicos más destacables del mismo.

Tabla V. Datos espectroscópicos más significativos del compuesto (15).

Comp.	IR (cm ⁻¹)			RMN de ¹ H (ppm) ^{a, b}
	ν(N-H)	ν(C=N)	otras bandas	
(14)	3309	1594	-	2,53 (s, Me);... 8,12 (t, H ⁴); 7,49 (m, H ⁵); 7,83 (d, 4H, J _{AB} = 6,2 Hz, H _B + H _{B'} , bpy); 8,32 (d, 4H, J _{AB} = 6,2 Hz, H _A + H _{A'} , bpy); 9,21 (m, H ³ + H ⁶); 10,96 (s, N-H) ^c

^a No se incluyen las resonancias de los protones fenílicos.

^b Espectro realizado en disolución de DMSO-d₆.

^c La superposición múltiple de las señales correspondientes a los grupos fenilo impidió una asignación precisa del resto de las señales.

2.1.8. ESTUDIO DE LA DESPROTONACIÓN DEL ENLACE N-H EN LOS COMPLEJOS CON EL LIGANDO 2-APyPH ORTOMETALADO

La formación de un complejo ortometalado por eliminación de HCl del compuesto $[\text{PdCl}_2(2\text{-APyPH})]$ (1) suponía una dificultad clara de cara a alcanzar amidocomplejos, objetivo que inicialmente nos planteamos en este trabajo. No obstante, la presencia aún de un enlace N-H en los compuestos (5) y (7) a (15) invita a explorar su desprotonación, si bien no es posible la coordinación del nitrógeno al átomo de paladio de la misma molécula.

En las etapas de filtración de las disoluciones de dichos complejos sobre Kieselgur se observaba el oscurecimiento de las mismas debido a la reacción alcalina del Kieselgur comercial. Éste fue el primer indicio de la relativa facilidad con la que era posible desprotonar el enlace N-H en los complejos (5) y (7) a (15). Para evitar esta complicación, cuando no se deseaba provocar desprotonación, el Kieselgur fue tratado con HBF_4 diluido, lavado sucesivamente con agua destilada y secado en la estufa (Kieselgur*).

Tanto el complejo ortometalado de partida (5), como todos los derivados que poseen el enlace N-H del ligando 2-APyPH ortometalado {del (7) al (15)} experimentan un cambio de color drástico desde amarillo-naranja a azul intenso al ser tratados con disoluciones metanólicas de NaOMe. Dado que las especies (7) y (8) presentaban equilibrios de desplazamiento del ligando no metalado en disolución, se estudiaron las reacciones de desprotonación de las especies (5) y (9) a (15), con la intención inicial de simplificar los sistemas a estudiar. Por esta razón a partir de ahora sólo se hablará de la desprotonación del último grupo de especies.

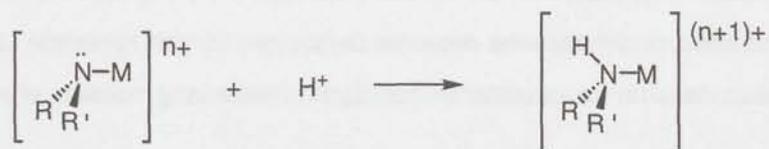
De las disoluciones de (5) y de (9) a (15) después de ser tratadas con NaOMe/MeOH, es posible aislar sólidos de colores que van del azul al violeta muy intensos. Los espectros de IR de los mismos no presentan, en ningún caso, banda $\nu(\text{N-}$

H). En el espectro de IR de la especie azul asociada a (5) no aparece banda $\nu(\text{Pd-Cl})$ y en los espectros de aquellas asociadas a (9)-(15) no lo hace la banda ancha característica de la vibración T_2 del ion $[\text{BF}_4]^-$

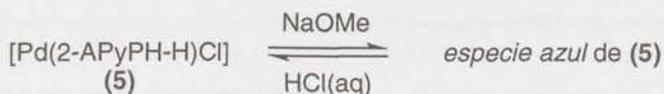
En este punto la cuestión que se planteaba era la caracterización de estas *especies azules*.

En primer lugar, se consideró el producto de desprotonación del clorocomplejo $[\text{Pd}(2\text{-APyPH})\text{Cl}]$ (5). La primera hipótesis planteada consistió en suponer que la mencionada especie azul era un amidocomplejo de paladio, es decir, presentaba un enlace Pd-N (amiduro).

Con la intención de comprobar la validez de dicha hipótesis se recurrió a una de las reacciones que suelen dar los amidocomplejos de los metales de transición,⁵ que al ser tratados con ácidos próticos dan lugar al aminocomplejo correspondiente:

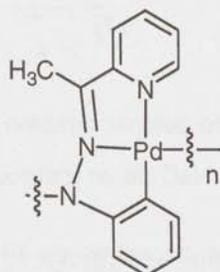


Por lo dicho en el párrafo anterior, se hizo reaccionar el complejo $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ (5) en disolución de DMSO con la cantidad estequiométrica de NaOMe en metanol (en relación molar 1:1), obteniéndose una disolución de color azul oscuro. Después de mantener dicha disolución bajo agitación durante dos horas a temperatura ambiente, fue tratada con la cantidad equimolar de HCl acuoso, recuperando $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ (5) de forma prácticamente cuantitativa.



El color azul, que resulta poco habitual en la química de complejos de paladio en su estado de oxidación (II), motivó que se dedicase un notable esfuerzo, aunque sin éxito, en crecer cristales adecuados para difracción de RX.

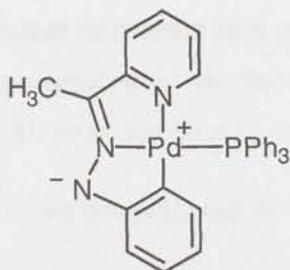
No obstante, la reactividad que (16) presenta frente a H^+ nos permite proponer una estructura como la siguiente:



(16)

Así, el extraño color que presenta dicha especie podría justificarse por la presencia de enlaces Pd-N (amido) que unirían los monómeros,^{3,47} junto con la estructura plana de cada unidad que permitiría una elevada deslocalización electrónica. La naturaleza oligómera o polímera de (16) explicaría su prácticamente nula solubilidad (en todos los disolventes no coordinantes, o debilmente coordinantes probados) y los enlaces Pd-N (amiduro) serían fácilmente protonados con HCl (a la vez se provocaría la ruptura del oligómero o polímero) para dar el compuesto de partida [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5), como se ha descrito anteriormente.

El compuesto (16) se disuelve en THF en presencia de PPh_3 para dar una disolución de color verde azulado muy intenso de la que se puede aislar por adición de hexano un sólido negro para el cual se propone la siguiente estructura:



(17)

El compuesto (17) se puede obtener también por tratamiento del complejo (9) en THF con la cantidad equimolar de NaOMe en metanol.

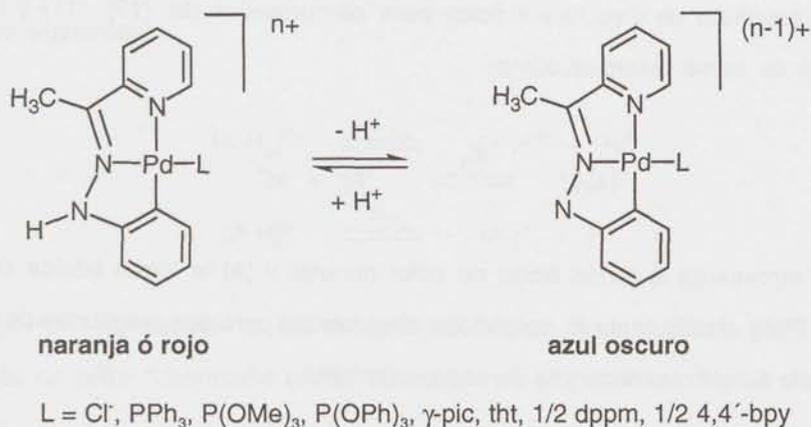
Como era de esperar, los espectros de IR de los compuestos (9) y (17) difieren, esencialmente, en la ausencia en (17) de la banda debida a $\nu(\text{N-H})$ a 3220 cm^{-1} y la correspondiente a $[\text{BF}_4]^-$ a 1000 cm^{-1} .

Tal como se ha formulado el compuesto (17), sería un zwitterión (especie con una distribución dipolar de carga; en este caso la carga negativa se encuentra sobre el átomo de nitrógeno amínico y la positiva sobre el de paladio) probablemente muy reactivo, lo cual dificultó la obtención de muestras cristalinas para su estudio estructural mediante difracción de RX.

Se observaron comportamientos ácido-base análogos cuando L era cualquiera de los ligandos neutros utilizados en la síntesis de los complejos (10) a (15); las especies de color azul correspondientes pueden ser consideradas también como zwitteriones. El extraño color de las mismas podría explicarse considerando que la desprotonación induce una alta deslocalización electrónica, haciendo posible la participación de formas resonantes que contienen el grupo azo, el cual es la base de muchos tintes industriales.

El comportamiento ácido-base que presentan los complejos (5) y (9) a (15) es consistente con la descripción clásica de un ácido prótico débil. Además, por la gran diferencia de color existente entre la forma ácida y la básica de cada uno de ellos,

podrían ser considerados como *indicadores ácido-base organometálicos* (ver el equilibrio del **esquema 19**).



Esquema 19.

2.1.8.A. Comportamiento ácido-base de los complejos (9)-(12) y (14)

El comportamiento ácido-base de los complejos (9)-(12) y (14) que presentan enlace N-H fue objeto de un trabajo en colaboración con el Área de Química Física de la Universidad de Burgos.¹³³

Las formas ácidas y básicas de los complejos estudiados, presentan curvas espectrales UV-vis muy distintas, por lo que las constantes de disociación ácida pueden ser determinadas por espectrofotometría. Todos los compuestos son insolubles en agua y totalmente solubles en DMSO, por lo que las medidas se realizaron en mezclas DMSO/H₂O al 10% v/v. Debido a las fuertes absorciones que presentan, fue necesario utilizar disoluciones muy diluidas (5x10⁻⁵ M).

Como ya se ha explicado anteriormente, la desprotonación de los cinco compuestos investigados produce especies azules de naturaleza zwitteriónica, las cuales

han sido caracterizadas por su reactividad como nucleófilos frente a H^+ (ya comentada) y CH_3I (de esta reactividad se hablará en el apartado siguiente).

El equilibrio de disociación ácida para los complejos (9), (10), (11) y (12) se puede escribir de forma resumida como:



donde $[AH]^+$ representa la forma ácida de color naranja y $[A]$ la forma básica de color azul oscuro. Para el cálculo de K_1 se midió la absorbancia para dos longitudes de onda y en un intervalo de pH que dependía de cada complejo.

Como ejemplo de estas medidas se recoge en la **figura 3** la variación de las curvas espectrales con el pH para una disolución $5 \cdot 10^{-5}$ M de (12) en una mezcla DMSO:H₂O (1:9) (valor máximo de pH 10,51; valor mínimo de pH 6,48).

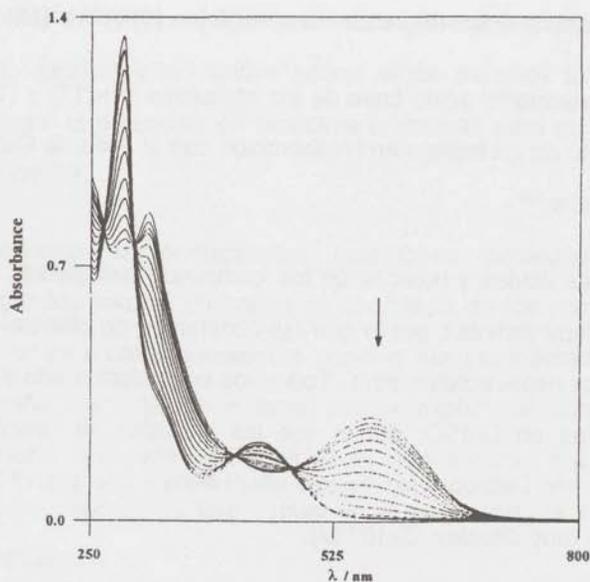
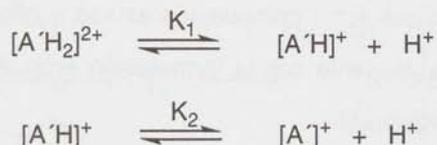


Figura 3. Variación de las curvas espectrales con el pH para una disolución $5 \cdot 10^{-5}$ M del complejo (12) en DMSO:agua (1:9): valor máximo de pH 10,51 y mínimo 6,48.

La especie binuclear (14) presenta dos enlaces N-H. La disociación de los mismos se observa en el rango de pH estudiado (en este caso entre 8,08 y 10,79), por lo que a esta especie le corresponden dos equilibrios ácido-base, que de forma resumida serían los siguientes:



donde $[A'H_2]^{2+}$ representa la forma ácida de color naranja-rojizo, $[A'H]^+$ la forma intermedia de color "intermedio"(difícil de asignar) y $[A]$ la forma básica de color azul intenso.

Para determinar pK_1 y pK_2 fue necesario aplicar el método de separación de equilibrios superpuestos.^{134,135}

En la **tabla VI** siguiente se recogen los valores obtenidos para pK_1 y pK_2 (calculado este último para equilibrios superpuestos) de los distintos complejos estudiados.

Tabla VI. Valores de pK_1 obtenidos para los complejos (9) a (12) y (14).

Compuesto	pK_1	pK_2
(9)	8,59	
(10)	10,09	
(11)	7,19	
(12)	8,66	
(14)	9,52	10,14

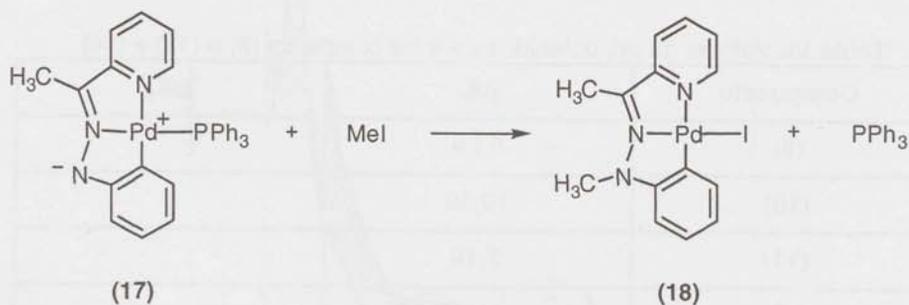
La influencia del ligando L (es decir, el ligando no ortometalado de cada complejo) sobre la fortaleza de estos "ácidos próticos organometálicos" es evidente cuando se consideran los datos que aparecen en la tabla. Sin embargo, no resulta tan

evidente establecer una correlación entre la fortaleza de los "ácidos" y las propiedades electrónicas de los ligandos L, lo que, probablemente, se encuentra relacionado con aspectos estéreos que inciden sobre la energía de solvatación y ésta, a su vez, de sobre los equilibrios ácido-base.

El comportamiento que estos compuestos azules exhiben al enfrentarlos a un electrófilo como el CH_3I es consistente con la formulación propuesta con anterioridad y se describe en el apartado siguiente.

2.1.9. ATAQUE ELECTRÓFILO CON CH_3I A LOS COMPLEJOS DESPROTONADOS, COMPLEJOS (18) Y (19)

El estudio de la reacción de CH_3I con la especie zwitteriónica (17) en acetona confirmó la naturaleza propuesta para las *especies azules* y permitió obtener el producto de ortometalación *exo* del ligando 2-APyMePH, que como ya se ha resaltado en apartados anteriores, no se pudo sintetizar ni por tratamiento con bases, ni por reacción con sales de talio. La reacción de ataque electrófilo se recoge en el **esquema 20**.



Esquema 20.

Cuando se piensa en las formas resonantes más probables para el zwitterión (17) en todas ellas la carga positiva debe encontrarse localizada en el átomo de paladio, por ser éste el más electropositivo. En cuanto al átomo que soporta la carga negativa, las

La síntesis del compuesto (19) fue llevada a cabo de forma análoga a la descrita para los complejos del apartado 2.1.5., es decir, por tratamiento de (18) con $TiBF_4$ en presencia de PPh_3 en relación molar 1:1:1 en acetona.

En el registro de RMN de protón del nuevo complejo (19) se observa claramente la presencia de dos singletes a 2,78 y 3,54 ppm debidos a dos metilos no equivalentes y con desplazamientos químicos coherentes con la estructura propuesta para (19). Por su parte, la incorporación del metilo en el carbanión (17-A) haría que ambos metilos fueran equivalentes y por lo tanto debería aparecer un solo singlete en esta región.

2.1.10. ESTUDIO FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18)

Los complejos (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18) fueron estudiados desde los puntos de vista fotofísico, fotoquímico y electroquímico en colaboración con el Profesor Mauro Maestri de la Universidad de Bolonia.¹³⁶

La caracterización fotofísica y fotoquímica será objeto del presente apartado, en el siguiente, se abordará el estudio electroquímico de dichos complejos.

Los ligandos libres y los complejos mononucleares son térmicamente estables durante unas 12 horas. Sin embargo, los complejos de naturaleza dimérica estudiados muestran ligeros cambios en el espectro de absorción dentro de las 3 primeras horas. Por esta razón las medidas se tomaron sobre muestras recién preparadas.

Para llevar a cabo experiencias de fotoluminiscencia es preciso conocer con precisión el espectro de absorción electrónica, pues es necesario determinar primero la longitud de onda (λ_{exc}) con la que será excitada la muestra, así como el coeficiente de extinción molar (ϵ) que permitirá cuantificar los resultados.

2.1.10.A. FOTOFÍSICA

espectros de absorción

El ligando 2-APyPH muestra bandas intensas de absorción, dependientes tanto del pH como del disolvente. En acetonitrilo, la banda de absorción de más baja energía presenta un máximo a 335 nm, mientras que en diclorometano y en acetonitrilo acidulado se desplaza a 345 nm y 414 nm respectivamente. En la **figura 4** se recogen los espectros de absorción del ligando en acetonitrilo neutro y ácido.

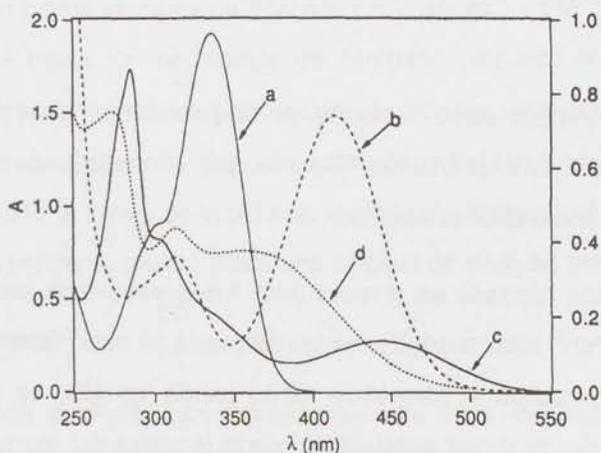


Figura 4. Espectros de Absorción en CH_3CN de 2-APyPH ($6,62 \cdot 10^{-5}$ M) (a), 2-APyPH protonado ($6,62 \cdot 10^{-5}$ M) (b), $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ ($3,02 \cdot 10^{-5}$ M) (c) y $[\text{PdCl}_2(2\text{-APyPH})]$ ($1,8 \cdot 10^{-4}$ M) (d). Las curvas (a) y (b) están referidas a la escala de la derecha.

De acuerdo con asignaciones previas⁵⁶ la banda a 335 nm que presenta el ligando 2-APyPH se atribuye a una transición intraligando ($\pi\text{-}\pi^*$) (IL). La dependencia de esta banda con el disolvente indica que existe transferencia de carga (CT), por lo que la asignación de la transición sería: intraligando con transferencia de carga (ILCT). Cuando se añade H^+ a disoluciones del ligando, la banda que aparece a menor energía se desplaza a 414 nm, debido probablemente a la formación de un enlace de hidrógeno que implica los átomos de nitrógeno piridínico e imínico. Este enlace de hidrógeno

intramolecular fuerza a estos dos grupos a estar en el mismo plano, con el consiguiente aumento en la conjugación π y disminución en la energía de la transición.

Los complejos estudiados muestran en la región del ultravioleta cercano y el visible intensas bandas de absorción dependientes del disolvente. El espectro de absorción del clorocomplejo [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5) en acetonitrilo aparece también en la figura anterior. En todos los casos cuando el disolvente es diclorometano el máximo observado a más baja energía se desplaza hacia el rojo alrededor de 20 nm.

Los complejos estudiados absorben en la región del UV-vis y en sus espectros de absorción presentan una banda sin estructura en la zona de baja energía (en torno a 450 nm).

Tanto la energía como la forma de la banda son independientes de la naturaleza del ligando no ortometalado,¹³⁷ por lo que el carácter de transferencia de carga (CT), tanto ML como LM, fue excluido.

La transición centrada en el metal (MC) fue desestimada debido a que para otros complejos de Pd(II) relacionados la banda asignada de esta manera aparece a $\lambda < 415$ nm.¹³⁸ Además, cuando la naturaleza de la banda es MC, es de esperar que aparezca una dependencia de las transiciones con la fortaleza del cuarto ligando, la cual varía considerablemente del I⁻ al PPh₃.

Por estas razones, las transiciones asociadas con la banda de más baja energía de los espectros de absorción de los complejos estudiados, sólo pueden ser asignadas a transiciones intraligando (IL). El ligando implicado en esta transición debe ser el ligando tridentado común a todos ellos, debido a la invariabilidad de la energía y la forma de la banda en todos los casos.

El desplazamiento de la banda hacia el rojo con respecto a la del ligando libre puede ser debido a la perturbación inducida por la ciclometalación, la cual fuerza al anillo piridínico, al grupo imino y al anillo fenilo a estar en el mismo plano (veáse lo que

se refiere al complejo (14) en el apartado 2.1.6.). Esto extiende el sistema π a toda la molécula del ligando 2-APyPH rebajando consiguientemente la energía de la transición π - π^* . La dependencia de la banda con el disolvente indica cierto carácter de transferencia de carga (CT) para la transición. La transición sería, por tanto, de tipo intraligando con transferencia de carga (ILCT).

Se observó también un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción a medida que el número de enlaces (de coordinación) del ligando aumenta. El ligando libre en medio neutro mostraba una banda a 335 nm. Cuando es monodentado (a través del átomo de nitrógeno de la piridina), como en $[\text{Pd}(\text{PAP})\text{X}_3]$ (piridina-aldehído-fenilhidrazona),⁵⁶ la banda se mueve a 344 nm. En la especie en la que 2-APyPH actúa como bidentado (a través de los átomos de nitrógeno piridínico e imínico), $[\text{PdCl}_2(2\text{-APyPH})]$ (2), y el ligando mismo en medio ácido, las bandas correspondientes aparecen a 356 y 410 nm respectivamente. Para las especies estudiadas en las que el ligando actúa como tridentado (a través de la piridina, el nitrógeno imínico y el átomo de carbono del anillo fenilo) la banda se mueve hasta una longitud de onda en torno a 450 nm.

espectros de emisión

El ligando 2-APyPH muestra luminiscencia débil, dependiente del pH y de vida muy corta, a 298 K en acetonitrilo y en diclorometano; y a 77 K en matriz de butironitrilo. Las longitudes de onda de los máximos de emisión (acetonitrilo y butironitrilo) se recogen en la **tabla VII**.

Tabla VII. Datos de absorción, emisión de los complejos estudiados y algunos compuestos de referencia.

Compuesto	Absorción ^a		Emisión a 298 K ^a			Emisión a 77 K ^b	
	λ (nm) ^c	ϵ	λ (nm) ^d	τ (ns) ^e	Φ_{em}^f	λ (nm) ^d	τ (ns) ^e
2-APyPH	335	14 500	414	2,0	$\sim 10^{-5}$	405	3,0
2-APyPH en medio ácido	414	11 500	497			500	
dppm	280	32 600	332				
4,4'-bpy	280	9 000	357				
[PdCl ₂ (2-APyPH)] (1)	356	4 300	^g				
[Pd(2-APyPH-H)Cl] (5)	447	9 600	608	<1,0	$5 \cdot 10^{-4}^h$	≈ 550	<1,0
[Pd(2-APyMePH-H)I] (18)	441	16 000	612			≈ 545	1,4
[Pd(2-APyPH-H)PPh ₃][BF ₄] (9)	450	5 000	610	<1,0	$7 \cdot 10^{-4}^i$	≈ 550	2,8
[Pd(2-APyPH-H){P(OMe) ₃ }[BF ₄] (10)	446	4 900	610			≈ 555	$\leq 1,0$
[Pd(2-APyPH-H){P(OPh) ₃ }[BF ₄] (11)	445	4 600	608			≈ 555	2,9
[Pd(2-APyPH-H)(γ -pic)][BF ₄] (12)	445	4 400	608	<1,0	$4 \cdot 10^{-4}^j$	≈ 550	$\leq 1,0$
[[Pd(2-APyPH-H)] ₂ (μ -dppm)][BF ₄] ₂ (14)	457	4 800	608	$\leq 1,0$		≈ 545	2,2
[[Pd(2-APyPH-H)] ₂ (μ -(4,4'-bpy))][BF ₄] ₂ (15)	446	7 200	606	<1,0	$7 \cdot 10^{-4}^k$	≈ 545	<1,0

^a Acetonitrilo. ^b Butironitrilo. ^c Longitud de onda de la banda de absorción a más baja energía. ^d Longitud de onda de la banda de emisión a más alta energía. ^e Periodos de vida media de emisión luminiscente ($\pm 10\%$). ^f Rendimientos cuánticos de emisión luminiscente ($\pm 30\%$). ^g Emisión no detectable. ^h $\lambda_{exc} = 470$ nm; cuando $\lambda_{exc} = 308$ nm, $\Phi_{em} \approx 1 \cdot 10^{-4}$. ⁱ $\lambda_{exc} = 472$ nm; cuando $\lambda_{exc} = 357$ nm, $\Phi_{em} \approx 4 \cdot 10^{-4}$. ^j $\lambda_{exc} = 465$ nm; cuando $\lambda_{exc} = 303$ nm, $\Phi_{em} \approx 2 \cdot 10^{-4}$. ^k $\lambda_{exc} = 475$ nm; cuando $\lambda_{exc} = 304$ nm, $\Phi_{em} \approx 2 \cdot 10^{-4}$.

De acuerdo con un trabajo previo,⁵⁶ la emisión luminiscente exhibida por el ligando libre fue asignada a una transición ILCT que implicaba un estado excitado singlete, sobre la base de su corto periodo de vida medio ($\tau = 2,0$ ns) y la proximidad de las bandas de absorción y emisión.

Todos los complejos muestran luminiscencia de vida muy corta con una banda ancha y débil en los respectivos espectros de emisión, a 298 K en acetonitrilo; y a 77 K en butironitrilo. Como ejemplo ver la **figura 5**.

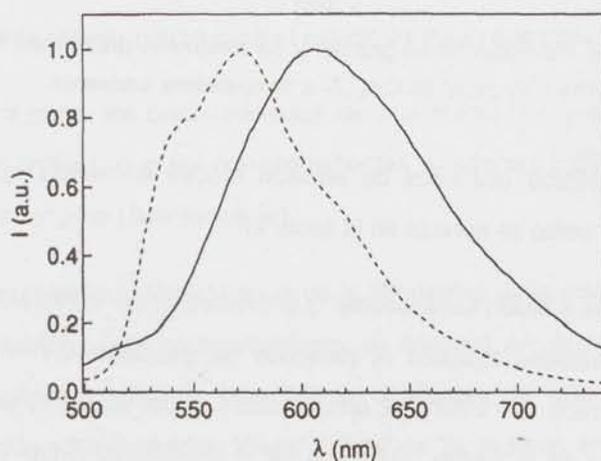


Figura 5. Espectros de emisión de $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\gamma\text{-pic})]^*$ a temperatura ambiente en CH_3CN (—) y a 77 K en BuCN (---).

Las características a más alta energía de los espectros de emisión (acetonitrilo y butironitrilo) se recogen en la **tabla VII**, junto con los correspondientes periodos de vida media. Desairear las disoluciones no afecta ni la intensidad ni la vida media de las emisiones.

Los espectros de excitación a temperatura ambiente encajan de forma cualitativa (no cuantitativa) con los de absorción, ver **fig 6**.

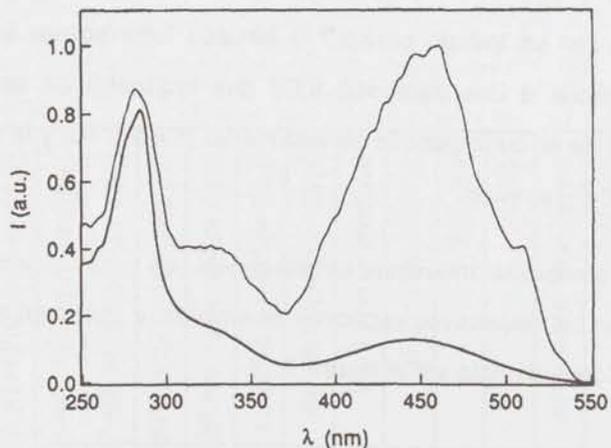


Figura 6. Espectros de absorción (trazo grueso) y de excitación (trazo más fino) de $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\gamma\text{-pic})]^+$ en CH_3CN a temperatura ambiente.

Los rendimientos cuánticos de emisión crecen a medida que aumenta la longitud de onda, tal y como se aprecia en la **tabla VII**.

La banda de emisión luminiscente que presentan los complejos fue asignada a emisiones desde estados excitados IL (después de descartar CT^{139} y $\text{MC}^{140,141}$). El ligando implicado parece ser 2-APyPH, ortometalado a causa de la invarianza de la energía y de la forma de la banda, así como de la proximidad entre las energías de emisión de los complejos y del ligando libre.

El estado excitado luminiscente ha de tener carácter CT (por lo tanto, transición ILCT) como sugiere el desplazamiento de Stokes relativamente alto que presentan los complejos (alrededor de 6000 cm^{-1} en acetonitrilo), y la dependencia de la energía de emisión con la temperatura y el disolvente. El alto valor del desplazamiento de Stokes indica un desplazamiento de la superficie de energía potencial del estado excitado con respecto a la correspondiente al estado fundamental.

En estados excitados IL, como es el caso de los complejos estudiados en este apartado, este comportamiento puede ser debido a la distorsión del ligando o a la estabilización del disolvente. Para los complejos mencionados la distorsión del ligando

(fundamentalmente rotaciones) se encuentra impedida por la ciclometalación del mismo, por lo que el mencionado desplazamiento se ha de producir como consecuencia de fenómenos de solvatación.

La luminiscencia se desplaza bastante hacia el azul (alrededor de 1500 cm^{-1}) cuando disminuye la temperatura. Este hecho indica una reorganización significativa del disolvente (y un importante cambio en el momento dipolar de la molécula) al pasar del estado fundamental al excitado.

Así mismo, una energía de emisión más baja en acetonitrilo que en CH_2Cl_2 sugiere un momento dipolar mayor para el estado excitado que para el fundamental.

Por otra parte, los cortos periodos de vida media que presentan los distintos estados excitados indican que las correspondientes emisiones ILCT se originan desde estados excitados singlete (fluorescencia).

Debe resaltarse la dependencia de la intensidad de la emisión con la longitud de onda de excitación. Este comportamiento se observó en complejos similares de Pd(II)^{56} y fue explicado sobre la base de la existencia de una competencia entre procesos de emisión y fotoisomerización tal y como se ha descrito en la introducción. En nuestro caso, la fotoisomerización no proporcionaría una explicación válida, pues la misma se encuentra impedida por la ortometalación.

En nuestra opinión, lo único que podría decirse es que existen caminos rápidos desconocidos que desactivan los estados excitados superiores singlete en competencia con la conversión interna al estado excitado de más baja energía.

Además, ha de tenerse en cuenta que la intensidad de la emisión es más alta para los complejos que para el ligando libre. También se observó que la luminiscencia del ligando es más eficiente cuando éste se encuentra enlazado al metal. Resultados análogos habían sido descritos con anterioridad,^{137,142} en ellos se sugería que la rigidez provocada por la existencia de varios enlaces con el metal aumentaba la eficacia de la

emisión al impedir las distorsiones moleculares responsables de la desactivación no radiante. Un mecanismo similar podría ser adecuado para explicar nuestros resultados.

2.1.10.B. FOTOQUÍMICA

Todos los complejos estudiados sufren descomposición fotoquímica, como se demuestra por los cambios en el espectro de absorción después de irradiar a $\lambda > 410$ nm (ver figura 7).

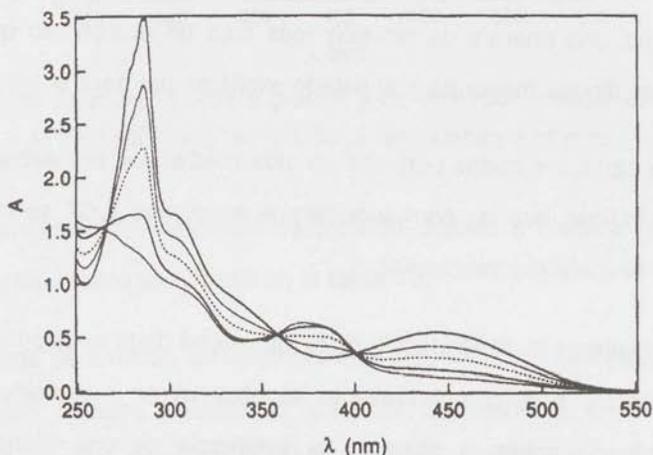


Figura 7. Cambios en el espectro de absorción de $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ en CH_3CN después de irradiar a $\lambda > 410$ nm.

Para $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ se calculó un rendimiento cuántico inicial del orden de 10^{-5} para el decrecimiento de la absorción a 450 nm.

La irradiación de disoluciones de los complejos conduce a reacciones fotoquímicas limpias ($\Phi_r \sim 10^{-5}$) las cuales causan un decrecimiento de la banda de absorción en torno 450 nm y un incremento de la banda en la región espectral de 360 a 380 nm (ver figura 7).

El comportamiento descrito en el párrafo anterior se podría explicar teniendo en cuenta que la banda a 450 nm es característica de la ciclometalación (ver más arriba), y que la desaparición de la misma implicaría la ruptura del anillo ortometalado con la

formación de especies dicoordinadas. El comportamiento observado también se podría explicar mediante una reacción fotoquímica del ligando tridentado que implicase ruptura de la conjugación.

2.1.11. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18)

Los complejos ciclometalados de Pd(II) habitualmente presentan una oxidación irreversible y una reducción reversible de un electrón.⁷¹

Sin embargo, los complejos (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18), que también fueron estudiados desde un punto de vista electroquímico, no entran dentro de la categoría descrita en el párrafo anterior. Dichos complejos sufren oxidaciones y reducciones irreversibles en todos los casos excepto en uno: la reducción de [Pd(2-APyMePH-H)I]. Los valores de potencial de pico (E_p) se recogen en la **tabla VIII**.

Como ejemplos significativos, en la **figura 8** se muestran los voltamogramas cíclicos del ligando 2-APyPH (voltamograma **a**); de (12) (voltamograma **b**); y la reducción reversible del yodocomplejo (18) (voltamograma **c**).

A partir de los datos electroquímicos resulta difícil establecer la localización de los orbitales frontera: HOMO y LUMO, sobre el metal y/o sobre los ligandos. La localización de los mismos sobre el ligando tridentado se puede deducir de los resultados fotofísicos,¹⁴³ y a partir de lo observado para la reducción del complejo [Pd(2-APyMePH-H)I] (18). Ya que este último es el *único* complejo estudiado con el ligando tridentado ligeramente modificado, que a su vez experimenta un proceso electroquímico (reducción) reversible.

Ni los elevados valores de potencial, ni la irreversibilidad generalizada de las transferencias electrónicas invitaron a profundizar en la actividad electroquímica de estos compuestos.

Tabla VIII. Datos de E_p para los complejos estudiados en este apartado.

Compuesto	disol- vente	E_p (V) [°]	
		0/-	0/+
2-APyPH	^a	-1,95	0,95
[PdCl ₂ (2-APyPH)] (1)	^a	-0,82	1,55
[Pd(2-APyPH-H)Cl] (5)	^a	<-2,0	>2,0
[Pd(2-APyMePH-H)I] (18)	^a	-1,34 ^d	1,27
[Pd(2-APyPH-H)PPh ₃][BF ₄] (9)	^a	-1,22	1,31
	^b	<-2,0	1,40
[Pd(2-APyPH-H){P(OMe) ₃ }] [BF ₄] (10)	^a	-1,18	1,35
	^b	<-2,0	1,45
[Pd(2-APyPH-H){P(OPh) ₃ }] [BF ₄] (11)	^a	-1,11	1,34
[Pd(2-APyPH-H)(γ -pic)][BF ₄] (12)	^a	-1,26	1,29
[{Pd(2-APyPH-H)} ₂ (μ -dppm)][BF ₄] ₂ (14)	^a	-1,30	1,20
[{Pd(2-APyPH-H)} ₂ (μ -(4,4'-bpy))][BF ₄] ₂ (15)	^{a, b}	^e	^e

^a Diclorometano.^b Acetonitrilo.[°] Potenciales de pico de los procesos electroquímicos.^d Proceso reversible.^e La baja solubilidad del complejo impidió su caracterización electroquímica.

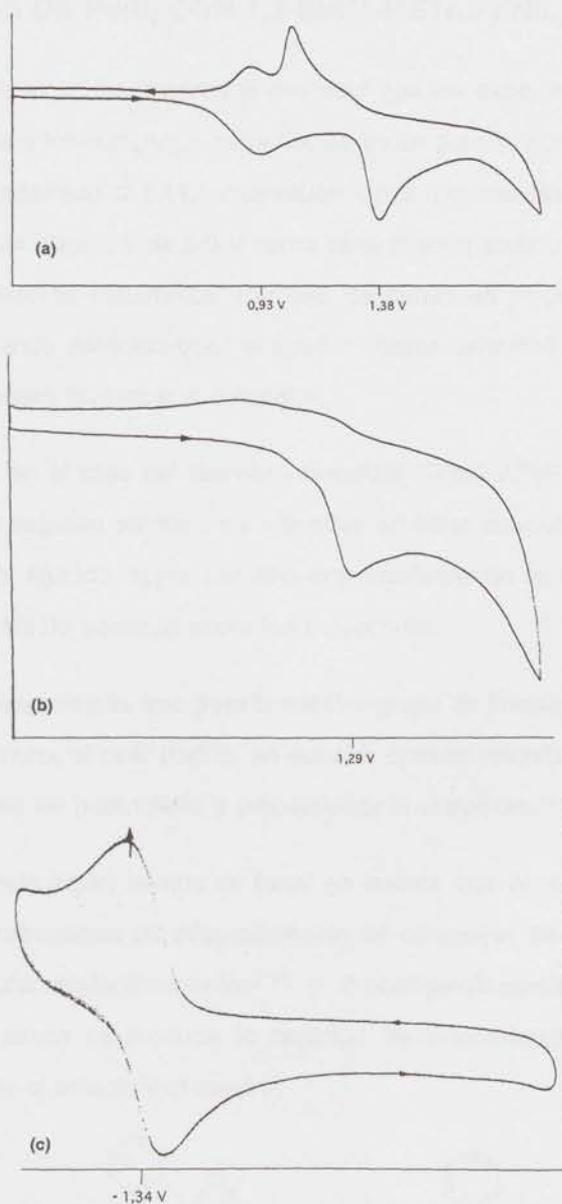


Figura 8. Voltamogramas cíclicos de 2-APyPH (a); (12) (b); y (18) (c) en CH_2Cl_2 . En los tres casos el potencial de partida fue 0,00 V; el electrolito soporte, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; electrodo de trabajo, de bola de platino; el electrodo de referencia de calomelanos saturado; y la velocidad de barrido 200 mV s^{-1} .

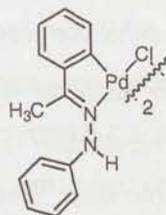
2.2. COMPLEJOS DE Pd(II) CON 1,3-BIS(4-METILFENIL)TRIAZENURO

En primer lugar, es importante destacar que los experimentos de voltametría cíclica realizados para los complejos mononucleares de paladio con el ligando 2-APyPH ortometalado (ver apartado 2.1.11.) mostraban unos potenciales de oxidación y de reducción demasiado alejados de 0,0 V como para intentar sintetizar algún producto de reacción de transferencia electrónica. Por ello, se pensó en preparar otros derivados, esta vez con un ligando aniónico que, al aportar mayor densidad electrónica al centro metálico, tal vez pudiera favorecer la oxidación.

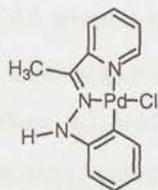
Además, en el caso del derivado binuclear $[\{Pd(2-APyPH-H)\}_2(\mu-dppm)] [BF_4]_2$ (14) los potenciales seguían siendo muy elevados en valor absoluto. Por esta razón, se pensó en sustituir el ligando dppm por otro que manteniendo la unidad "face-to-face", pudiera producir el efecto deseado sobre los potenciales.

Dada la experiencia que poseía nuestro grupo de investigación^{144,145} se pensó en el ligando triazenuro, el cual podría, en nuestra opinión, satisfacer ambos objetivos: hacer más accesibles los potenciales y proporcionar la estructura "face-to-face".

En segundo lugar, hemos de tener en cuenta que en nuestro laboratorio se han estudiado las reacciones de desprotonación de complejos de Pd(II) que contenían los ligandos acetofenonafenilhidrazona^{3,47} y 2-acetilpiridinafenilhidrazona (apartado 2.1.3.). En ambos casos se produce la reacción de ortometalación y los complejos conservan inalterado el enlace N-H según:

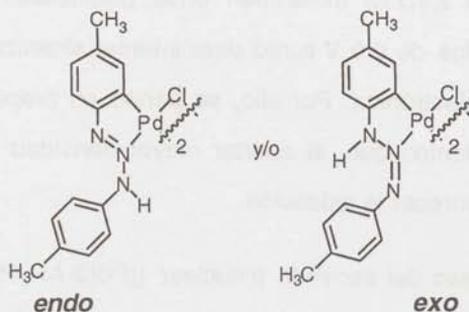


Ortometalación *endo*
(el enlace C=N incluido
en el anillo metalado)



Ortometalación *exo*
(el enlace C=N fuera
del anillo metalado)

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en el estudio realizado de las reacciones de desprotonación del ligando 1,3-diariltriazeno, que pretendían inducir la metalación de dicho ligando, dando lugar a especies como las que se recogen en la figura siguiente



2.2.1. PREPARACIÓN DEL LIGANDO 1,3-BIS(4-METILFENIL)TRIAZENO

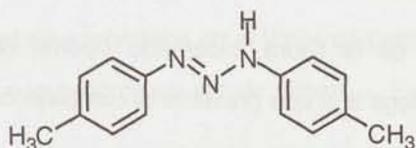
(R-N=N-NH-R, R = *p*-Tol)

La síntesis del ligando se lleva a cabo a través de la reacción de diazotización de *p*-toluidina en ácido clorhídrico con NaNO₂ y posterior adición de una disolución concentrada de acetato de sodio.¹⁴⁶

Se obtienen así cristales de color amarillo-dorado y el producto puede ser recrystalizado desde *n*-hexano caliente.

El compuesto fue caracterizado mediante espectroscopía de IR, RMN de ¹H y análisis elemental CHN. Es de resaltar que en su espectro de resonancia en CDCl₃ únicamente se observan un sistema AA'BB' y una señal correspondiente al grupo metilo, lo que revela que los dos grupos *p*-Tol se hacen equivalentes en disolución por intercambio del protón del N-H. De hecho, ligandos 1,3-diariltriazeno han sido objeto de atención reciente como modelos para el estudio de transferencias protónicas entre dos posiciones degeneradas dentro de la misma molécula.¹⁴⁷

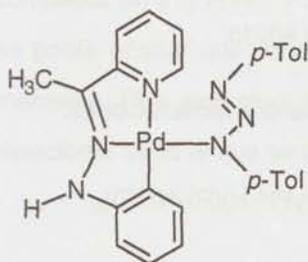
La estructura del compuesto sintetizado es la que se presenta a continuación:



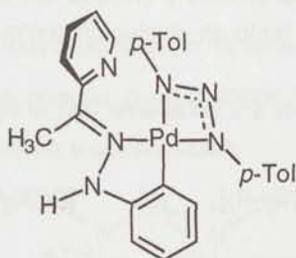
1,3-bis(4-metilfenil)triazeno

2.2.2. COMPLEJO MONONUCLEAR [Pd(2-APyPH-H)(RNNNR)] (20)

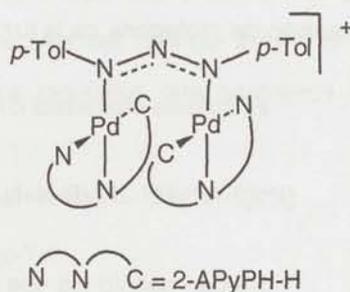
El ligando triazenuro, como se mencionó en la introducción, suele actuar bien como monodentado, como bidentado quelato o como bidentado puente. A continuación se representa una estructura probable para cada uno de los tres modos de coordinación antes mencionados, teniendo en cuenta que el otro ligando es 2-APyPH ortometalado.



(20)



(21)



(22)

La opción monodentado, (20), implicaría la existencia de un enlace Pd-N (amido) terminal que presenta reactividad redox altamente interesante (ver Presentación).

Sin embargo, si el modo de coordinación fuese bidentado quelato, (21), habría de producirse la descoordinación por un punto del ligando tridentado, posiblemente por la piridina. Este modo de coordinación ha sido descrito para muy pocos complejos de Pd(II),¹⁰⁷ aunque sí para otros metales.^{82,148}

La última opción de la figura, bidentado puente (22), daría lugar a una estructura "face-to-face", análoga a la que presenta el complejo con dppm (14) y, tal vez, a interacciones Pd-Pd.

2.2.2.A. Preparación y caracterización estructural de (20)

Cuando una suspensión en acetona del clorocomplejo ortometalado [Pd(2-APyPH-H)Cl] (5) es tratada en primer lugar con 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno y después con NaOMe/MeOH (relación molar 1:1:1), se observa la formación de una especie de color azul intenso, que desaparece tras unos diez minutos para dar lugar a un sólido naranja, el cual se separa por filtración al cabo de una hora y media. En la preparación y en todas las operaciones de manipulación de la nueva especie hay que tener la precaución de protegerla de la luz, tanto en disolución como en sólido.

El análisis elemental CHN era coherente con la siguientes formulaciones:



Se han escrito las dos fórmulas empíricas dado que la base utilizada puede desprotonar tanto el enlace N-H del ligando ortometalado como el del triazeno.

En la bibliografía se encuentran pocos complejos de paladio con triazeno o triazenuro monodentados y bidentados quelato; sin embargo, los complejos con triazenuros actuando como bidentados puente son más abundantes (ver apartado 1.2.4. de la Introducción).

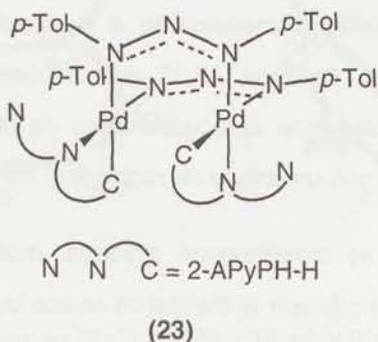
De los tres modos de coordinación mencionados en el apartado anterior, el tercero implicaba un valor de $n > 1$, por lo que se estimó conveniente una determinación de la masa molecular del complejo. Para ello se realizaron medidas de osmometría de presión de vapor, obteniéndose un valor de 960 g/mol (teórico: 1081,88 g/mol). Si bien

este resultado experimental se encontraba en el límite de detección del aparato utilizado, parecía dejar claro que el nuevo complejo era un dímero.

El resultado anterior ($n = 2$) implicaba que el ligando tridentado 2-APyPH-H habría de descoordinarse por uno de sus puntos, probablemente por la piridina.

Con el fin de confirmar si se trataba de un triazeno- o de un triazenuro-derivado, se añadió NaOMe/MeOH a una disolución del complejo en diclorometano, observándose un cambio brusco de color de rojo a azul oscuro. Se observó además que si posteriormente se hacían pasar vapores de HBF_4 sobre la disolución anterior, ésta recuperaba el color rojo inicial.

Este comportamiento ácido/base resultaba análogo al observado para los complejos (5) y (7)-(15), y que fue descrito y estudiado en el apartado 2.1.8., por lo que se podía afirmar que en el nuevo compuesto el enlace N-H del ligando 2-APyPH se mantenía. Una estructura que parecía cumplir todos los requisitos que acabamos de mencionar sería la que se muestra a continuación.



Sin embargo, en el espectro de IR realizado en pastilla de KBr no aparecía la banda de tensión correspondiente al enlace N-H del ligando 2-APyPH. En principio se pensó en una posible reacción de KBr con el complejo en fase sólida, por lo que se hicieron sendos espectros en CH_2Cl_2 y CHCl_3 en celda de NaCl. En ninguno de los casos se observó la banda esperada.

No obstante, en el espectro de RMN de ^1H realizado en CDCl_3 aparece una señal a 13,12 ppm respecto al TMS (200 MHz, 295 K), sólo asignable al protón del grupo N-H de la hidrazona ortometalada. El campo tan bajo al que aparece la señal podría ser explicado por dos causas: la primera, que se tratase de un ácido relativamente “fuerte” (del orden de los ácidos orgánicos); la segunda, que existiese un enlace de hidrógeno.

En la primera opción, en el espectro de IR debería aparecer una banda aguda a valores muy por encima de los normales ($>> 3300 \text{ cm}^{-1}$).

Sin embargo, la segunda posibilidad permitiría explicar el espectro de IR, pues es conocido que la presencia de enlace de hidrógeno rebaja la energía de la banda N-H, pudiendo aparecer ésta en la zona de las bandas $\nu_{\text{C-H}}$ aromáticos y $\nu_{\text{C-H}}$ alifáticos, también presentes en el complejo.¹⁴⁹

Con la intención de determinar la naturaleza del enlace de hidrógeno (inter o intramolecular) se compararon espectros de RMN de ^1H del nuevo compuesto a distintas concentraciones en CDCl_3 . El N-H en una muestra saturada aparece a 13,12 ppm; en una segunda muestra diluida aproximadamente a la mitad, a 13,13 ppm; y en una tercera diluida a la décima parte, a 13,15 ppm. Como se puede apreciar el desplazamiento químico no depende apreciablemente de la concentración, de hecho este resultado es consistente con un enlace de hidrógeno *intramolecular*.

Además, cuando se construyeron modelos moleculares de la estructura dímera (**23**), resultó imposible plantear al menos un enlace de hidrógeno intramolecular.

Por su parte, el modelo molecular de la estructura (**20**) sí que permitía plantear dos enlaces de hidrógeno intermoleculares. Si la asociación de estas dos moléculas de (**20**) fuese lo suficientemente fuerte, la dependencia de $\delta(\text{N-H})$ con la concentración no tendría por que ser marcada.

Con la intención de obtener una caracterización concluyente del nuevo compuesto se recurrió a la técnica de difracción de RX estudiando un monocristal obtenido en una difusión de diclorometano/éter etílico.

En estado sólido el complejo es un monómero en el cual está presente el ligando triazenuro, que aparece monodentado. En la **figura 9** se muestra una vista en perspectiva con numeración atómica.

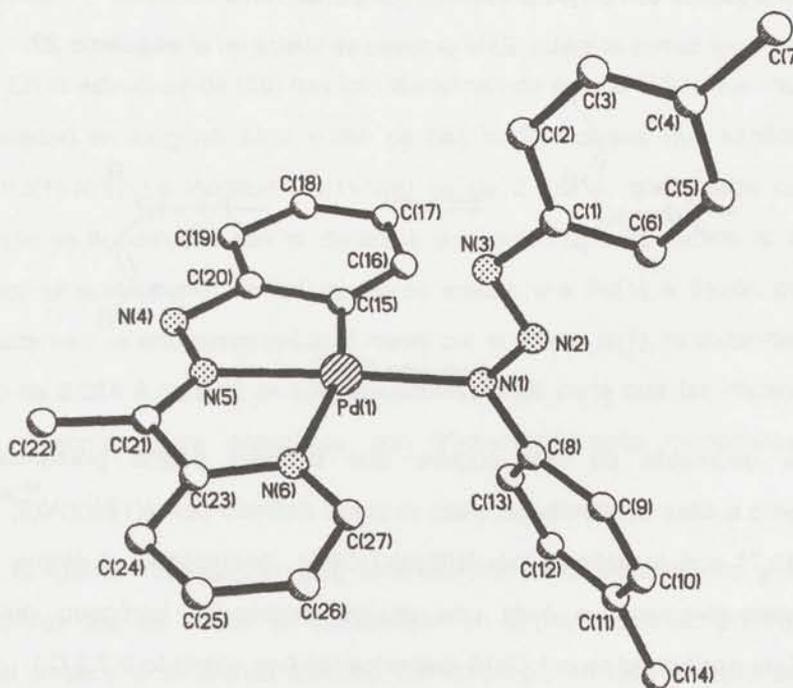
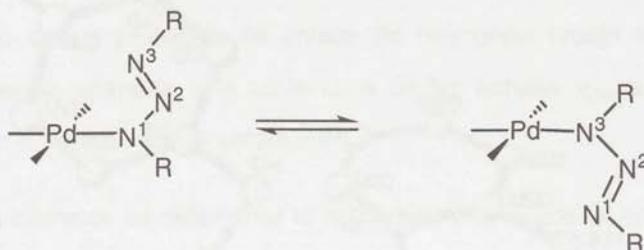


Figura 9. Estructura molecular de $[Pd(2-APyPH-H)(R-NNN-R)]$ (20). Todos los átomos de hidrógeno se han omitido con la intención de dar claridad a la estructura.

La estructura consta de un solo átomo de paladio en una geometría plano-cuadrada unido a un ligando 1,3-bis(4-metilfenil)triazenuro monodentado y un ligando tridentado (NN'C) 2-acetilpiridinafenilhidrazona, formando este último dos anillos quelato de cinco miembros. Éstos son virtualmente planos el uno respecto al otro y cada uno de ellos resulta plano con respecto al anillo de 6 miembros contiguo.

Los complejos de Pd(II) con ligandos triazenuro monodentados son escasos y hasta ahora sólo se han descrito unas pocas estructuras. En la mayoría de ellas se ha observado una distancia corta de no enlace entre el metal y el átomo de nitrógeno terminal, N(3). Obsérvese que esto también se cumple para (20), donde la distancia es de 3,030 Å.

Estudios de resonancia magnética nuclear de protón a temperatura variable muestran que aquellos complejos presentan comportamiento fluxional,^{99,101} donde N(1) y N(3) se enlazan por turnos al metal. Este proceso se ilustra en el **esquema 22**.



Esquema 22.

La geometría de (20) sugiere que también podría presentarse este comportamiento a altas temperaturas, pues el plano definido por N(1)N(2)N(3) forma un ángulo de 83,7° con el definido por N(6)Pd(1)C(15), permitiendo al átomo de metal enlazarse alternativamente a cada uno de los átomos de nitrógeno del ligando triazenuro. Esta posibilidad se estudiará más adelante (ver apartado 2.2.2.C.).

El centro metálico presenta una geometría plano cuadrada distorsionada, ya que el ángulo N(6)-Pd(1)-C(15) es de 162,3° y no de 180° como cabría esperar para Pd(II). El menor ángulo observado es debido a la naturaleza del ligando tridentado, el cual involucra al átomo de Pd en dos anillos de cinco miembros, forzando a los ángulos N(6)-Pd(1)-N(5) y N(5)-Pd(1)-C(15) a tomar los valores de 78,5° y 83,8° respectivamente. Para que el átomo de paladio se enlace de forma eficaz a los otros átomos que lo rodean, consiguiendo el mejor solapamiento de los orbitales de valencia, la geometría que debe adoptar debe ser tan próxima a la plano-cuadrada como le sea posible. Pero

para conseguir esta disposición el átomo de Pd en (20) tendría que encontrarse más cerca de los átomos dadores del ligando tridentado, particularmente de N(5), donde el enlace es ya bastante corto (1,969 Å). Por la razón anterior, la estructura de (20) es un compromiso entre dos situaciones: por un lado que el átomo de Pd se encuentre tan próximo a N(5) como le resulte electrónicamente aceptable, y por otro que se mantenga una estructura lo más próxima posible a plano-cuadrada, dado que el solapamiento de los orbitales es más eficaz entre los orbitales del metal y los de los ligandos de alrededor.

En la estructura de (20) hay tres distancias de enlace Pd-N que muestran una amplia variedad en longitud. Más arriba se han dado razones que explican la corta distancia Pd(1)-N(5). La longitud Pd(1)-N(6) es de 2,122 Å, que puede considerarse larga cuando se la compara con la distancia promedio. Esto es debido al efecto *trans* ejercido por el anillo fenilo, unido mediante enlace σ a Pd(1) a través de C(15). El ligando triazenuro se encuentra unido al metal por el átomo N(1), la distancia de enlace Pd(1)-N(1) de 2,034 Å, la cual es sólo ligeramente más corta que las distancias metal-triazenuro descritas para complejos con triazenuros tanto monodentados como bidentados.⁸²

El ligando triazenuro en (20) se encuentra 1,3-disustituido con grupos *p*-Tol y era de esperar que los anillos se encontrasen en el plano definido por N(1)N(2)N(3), pues así el sistema π sería más extenso. Sin embargo, en (20) el anillo unido a N(3) forma un ángulo de 5,7° con dicho plano, mientras que el anillo unido a N(1) se encuentra 27,3° fuera del plano. Esto último podría ser una consecuencia de la proximidad del átomo de Pd al anillo unido a N(1), puesto que en el caso de ser planar con respecto a los átomos de nitrógeno, podría encontrarse excesivamente próximo a la densidad electrónica del orbital lleno d_{z^2} . Este efecto se muestra en la **figura 10**.

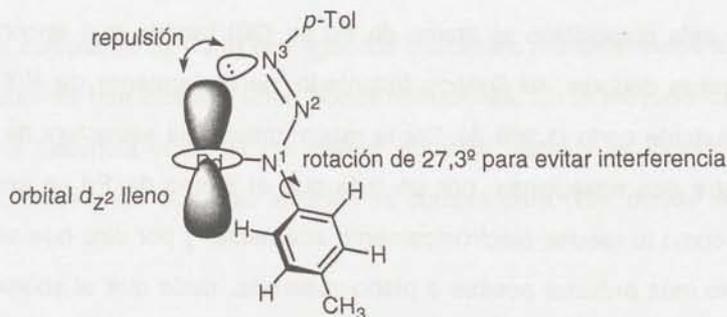
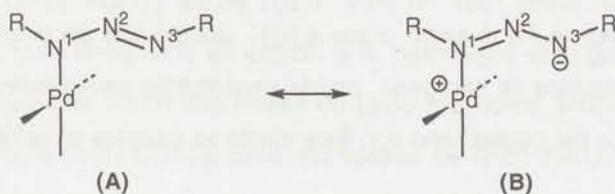


Figura 10.

El ángulo $N(1)-N(2)-N(3)$ es de $116,4^\circ$, y resulta ser mayor que el ángulo promedio ($112,0^\circ$) entre compuestos con ligandos triazenuros monodentados proporcionado por la base de datos estructural (CDB). Este mayor ángulo de enlace podría ser también una consecuencia del orbital d_{z^2} del metal, que en esta ocasión repelería el par de electrones solitario de $N(3)$ (ver **figura 10**).

Sin embargo, si se produjese una oxidación del complejo, y ésta implicase retirar un electrón de un OM con gran participación del orbital d_{z^2} , entonces podría aparecer una fuerza atractiva entre el par solitario de $N(3)$ y el metal.

Tanto el ángulo de enlace $N(1)-N(2)-N(3)$ como la distancia de no enlace $Pd \cdots N(3)$ indican que las repulsiones son mayores en el complejo que nos ocupa que en *trans*- $[PdCl(PPh_3)_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-p})]$.¹⁰⁰ Tales repulsiones se podrían explicar si se describe el enlace en términos de las estructuras resonantes (A) y (B), representadas en el **esquema 23**.



Esquema 23.

La forma canónica (**B**) acumula carga negativa sobre el átomo N(3), aumentando así las repulsiones con el orbital lleno d_{z^2} . Una mayor contribución de la forma canónica (**B**) en (**20**), también permitiría explicar las distancias de enlace prácticamente idénticas: N(1)-N(2) (1,294 Å) y N(2)-N(3) (1,296 Å).

Otros complejos con triazenuros monodentados (para M = Ni y Pt) encontrados en una búsqueda en la base de datos estructural (CDB), muestran en todos los casos lo que se podía esperar, distancias más cortas para N(2)-N(3) que para N(1)-N(2).^{150,151} Esto es lo que ocurre en el complejo anteriormente mencionado, *trans*-[PdCl(PPh₃)₂(*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)],¹⁰⁰ tales distancias son 1,286 Å y 1,336 Å respectivamente, indicando una mayor contribución de la forma resonante análoga a (**A**) que para (**20**). Este hecho es consistente con la presencia de ligandos π -aceptores (PPh₃) y se apoya en cálculos EHMO (Extended-Hückel Molecular Orbital; realizados en nuestro grupo de investigación). Dichos cálculos sobre un modelo simplificado de (**20**) indican que N(3) soporta una carga negativa de -0,815, mientras que para el modelo simplificado del complejo con PPh₃, *trans*-[PdCl(PH₃)₂(H-NNN-H)], la carga neta es de -0,735.

Los detalles estructurales y de refinamiento, las coordenadas atómicas fraccionarias, y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **tablas 20-a, 20-b y 20-c** del **apéndice** respectivamente.

2.2.2.B. Estudio electroquímico de (**20**)

2.2.2.B.1. Voltametría cíclica de (**20**)

Aunque a reducciones el comportamiento de la especie (**20**) es muy semejante al que presentaban el resto de complejos con el ligando ortometalado 2-APyPH (ausencia de ondas a potenciales superiores a -1,0 V), los valores obtenidos para (**20**) a oxidaciones son muy distintos de los obtenidos para los demás complejos

(para todos ellos las ondas aparecen por encima de 1,0 V, apartado 2.1.11.) y son objeto de discusión en este apartado.

Los resultados obtenidos para el complejo (20) son consistentes con lo encontrado para compuestos en los que está presente el enlace Pd-N amiduro, el cual conduce a potenciales de oxidación más bajos y a ondas reversibles.³ Desde un punto de vista electrónico, el ligando triazenuro (que forma con el Pd un enlace Pd-N amido) aporta densidad electrónica sobre el centro metálico enriqueciéndolo y haciendo más fácil arrancar electrones del HOMO del complejo.

Los primeros registros de voltametría cíclica del complejo (20) barriendo hacia potenciales positivos se recogen en la **figura 11**. Las condiciones experimentales aparecen al pie de la misma.

En el voltamograma (a) correspondiente al primer barrido, se observa una onda que se corresponde con una oxidación irreversible a 0,31 V y otra onda menos intensa (como un "hombro"), también irreversible, a 0,55 V. En los voltamogramas posteriores se aprecia cómo se modifican las intensidades relativas de la onda a 0,31 V y de la que aparece a 0,55 V, la intensidad de la última supera a la de la primera, (véase el voltamograma (b) de la **figura 11**).

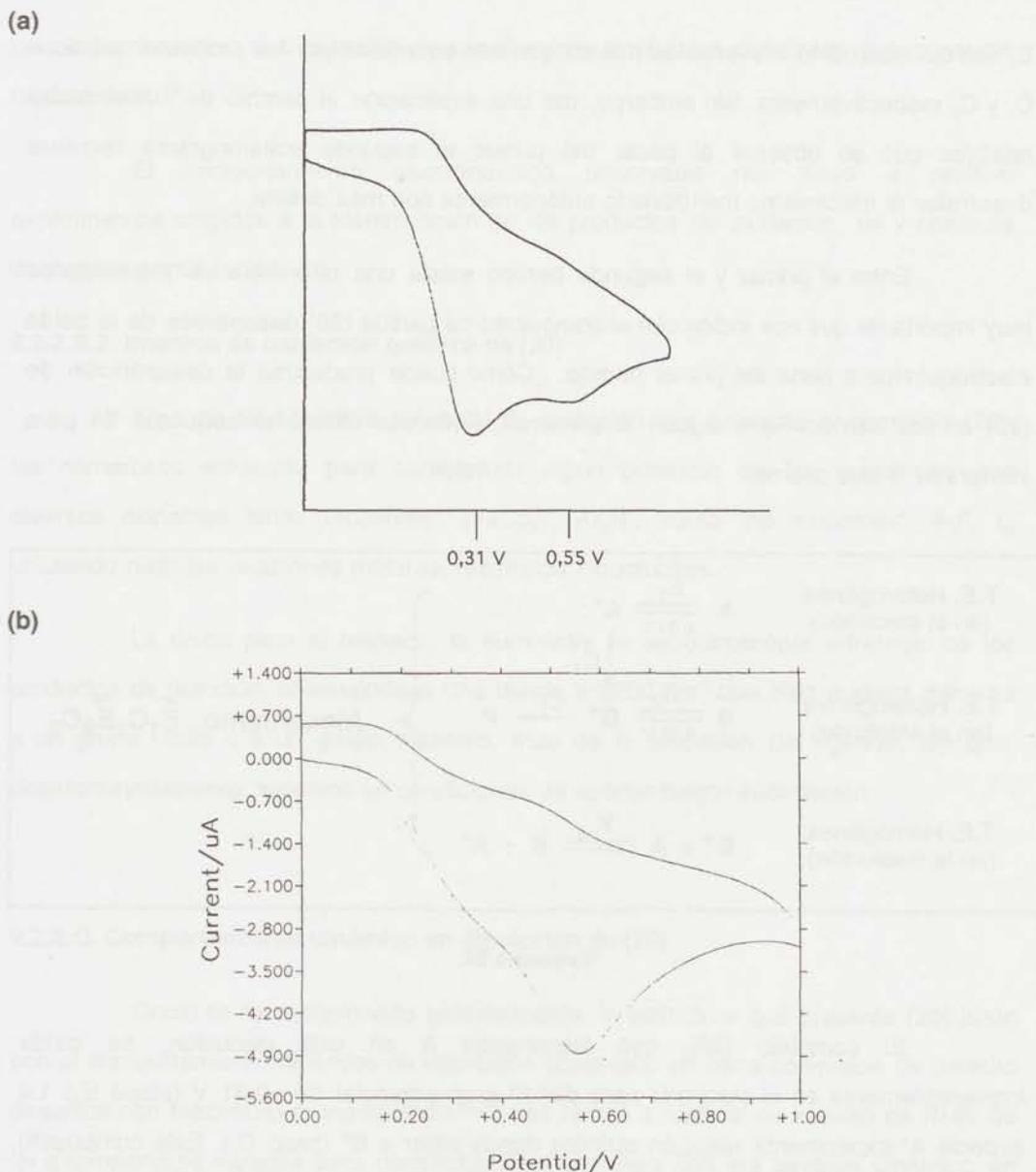
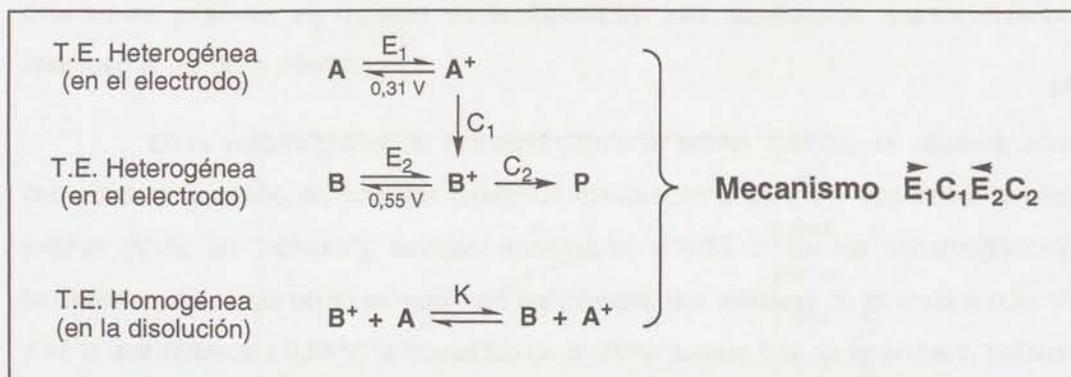


Figura 11. Primer (a) y segundo (b) voltamogramas cíclicos de (20). Realizados en disolución de CH_2Cl_2 con $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ como electrolito soporte, electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referidos al SCE.

Como veremos a continuación los voltamogramas observados se pueden interpretar considerando un mecanismo $\text{E}_1\text{C}_1\text{E}_2\text{C}_2$ donde las etapas electroquímicas E_1 y

E_2 son químicamente irreversibles puesto que son sucedidas por los procesos químicos C_1 y C_2 respectivamente. Sin embargo, dar una explicación al cambio de intensidades relativas que se observa al pasar del primer al segundo voltamograma requiere desarrollar el mecanismo mencionado anteriormente con más detalle.

Entre el primer y el segundo barrido existe una diferencia de intensidades muy importante que nos indica que el compuesto de partida (**20**) desaparece de la celda electroquímica a partir del primer barrido. ¿Cómo puede producirse la desaparición de (**20**) en los barridos que siguen al primero?. Podemos utilizar el **esquema 24** para interpretar lo que ocurre.



Esquema 24.

El complejo (**20**), que llamaremos **A** en esta discusión, se oxida irreversiblemente en el electrodo para dar A^+ a un potencial de +0,31 V (etapa E_1). La especie A^+ experimenta reacción química dando lugar a B^+ (paso C_1). Este compuesto (B^+), por un lado se está transformando en **B** mientras el potencial se mantiene por debajo de +0,55 V (etapa E_2); por otro, se descompone en productos no activos electroquímicamente **P** (paso C_2).

Pero el mecanismo causante de que el compuesto de partida **A** se agote rápidamente de la celda electroquímica es la reacción de transferencia electrónica homogénea que tiene lugar entre B^+ y **A** para dar A^+ y **B**. Puesto que $E_2 > E_1$, se produce

lo que se denomina una *reacción de transferencia electrónica catalizada* que consume totalmente **A**.¹⁵²

El comportamiento electroquímico observado nos llevó a realizar experimentos dirigidos a la identificación de los productos de oxidación, tal y como se describe a continuación.

2.2.2.B.2. Intentos de oxidación química de (20)

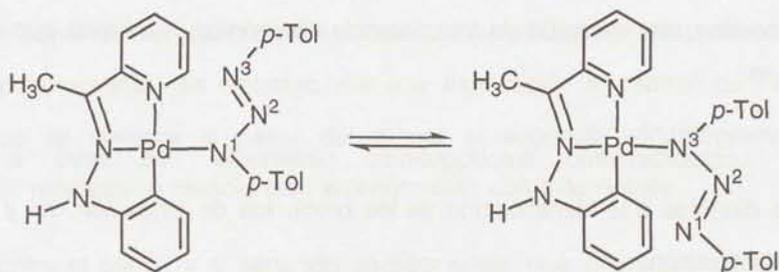
A pesar del accesible potencial de oxidación que presenta el complejo (20), los numerosos esfuerzos para caracterizar algún producto de las reacciones con diversos oxidantes tanto "inocentes", $[\text{FeCp}_2]^+$, Ar_3N^+ , como "no inocentes", Ag^+ , I_2 , utilizando distintas relaciones molares, resultaron infructuosos.

La única pista al respecto la suministra la espectroscopía infrarroja de los productos de reacción, observándose una banda a 2260 cm^{-1} que bien pudiera deberse a un grupo nitrilo o a un grupo diazonio, fruto de la oxidación del ligando, sin que, desafortunadamente, estemos en condiciones de aportar mayor información.

2.2.2.C. Comportamiento dinámico en disolución de (20)

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura que presenta (20) junto con el comportamiento dinámico en disolución observado en otros complejos de paladio descritos con triazenuro monodentado,^{99,101} nos animó a realizar un estudio de RMN de ^1H a temperatura variable para comprobar si el complejo (20) era también dinámico en disolución.

En el **esquema 25** se recoge el equilibrio esperado, se trata de la reacción reversible de intercambio de N(1) por N(3).



Esquema 24.

En el espectro de RMN de ¹H realizado a temperatura ambiente aparecen dos señales a 2,35 y 2,32 ppm, asignables a los grupos metilo de dos *p*-Tol inequivalentes. Este resultado podía tener dos explicaciones posibles: la primera, que este complejo no sufriera intercambio químico; y la segunda, que ese intercambio fuese lo suficientemente lento en la escala de tiempos de RMN como para observar dos señales.

Con la intención de resolver cuál de las dos opciones era la correcta se realizó un estudio cualitativo de RMN a temperatura variable. Observándose que las dos señales antes mencionadas a medida que aumentaba la temperatura daban lugar a una sola señal. A la vista de estos resultados se puede concluir que el complejo (20) presenta comportamiento dinámico en disolución.

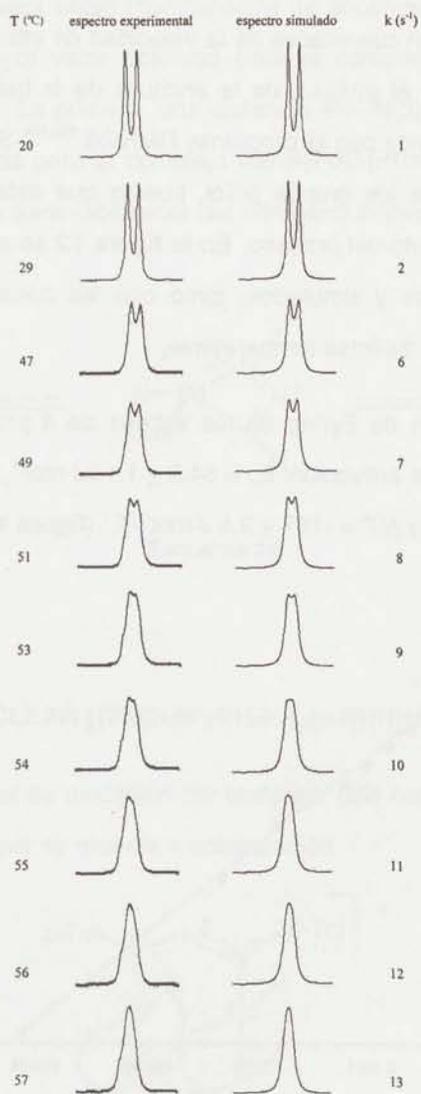


Figura 12. Espectros experimentales de RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃), región de los Me de los grupos *p*-Tol) y espectros simulados (programa DNMR6¹⁵⁴) del complejo (20). En la columna de la derecha se indican las constantes de velocidad *k* medidas a cada temperatura.

Una determinación cuantitativa de la velocidad de intercambio para la especie (20) fue realizada mediante el análisis de la anchura de la banda con la temperatura (LSA) y su simulación numérica con el programa DMNR6.^{153,154} Se eligió el subespectro generado por los metilos de los grupos *p*-Tol, puesto que estas señales son las que permiten un mejor seguimiento del proceso. En la **figura 12** se muestran las secuencias de espectros experimentales y simulados, junto con las constantes de velocidad de intercambio, k , calculadas a distintas temperaturas.

La representación de Eyring de los valores de k proporciona los siguientes valores de los parámetros de activación: $E_A = 54,5 \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 74,1 \pm 1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H^\ddagger = 51,7 \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -197 \pm 3,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (**figura 13**).

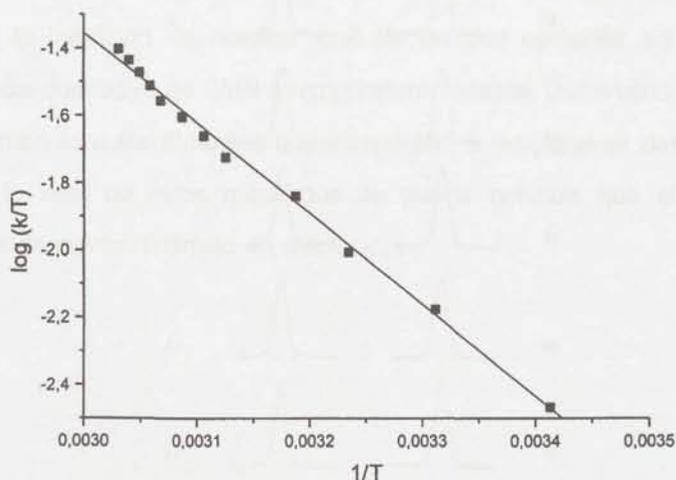
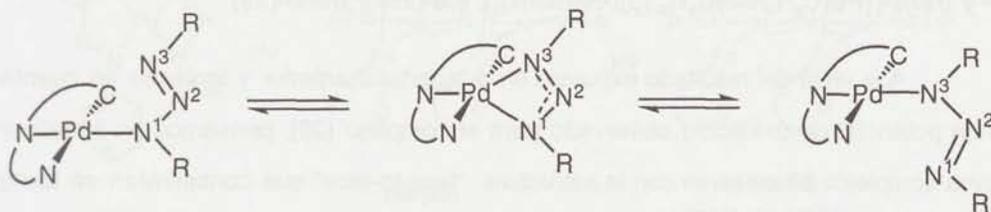


Figura 13. Representación de Eyring de la constante de velocidad del proceso de intercambio para el complejo (20) en CDCl_3 .

El valor tan negativo obtenido para ΔS^\ddagger es consistente con un mecanismo asociativo intramolecular a través de un intermedio pentacoordinado (ver **esquema 26**) de acuerdo con aquellos propuestos para los complejos *trans*- $[\text{PdXL}_2(\kappa^1\text{-RNNNR})]$ ($X = \text{Cl, Br}$; $L = \text{fosfina o arsina}$, $R = p\text{-Tol o } p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$).^{99,101} Mientras que las barreras de

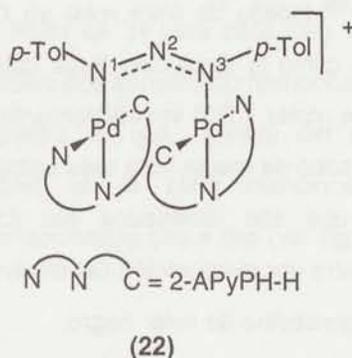
activación para los complejos antes mencionados se encontraban en el intervalo $33,7 \leq E_A \leq 42,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, el mayor valor obtenido para el complejo (20) se podría explicar recurriendo a dos causas. La primera, una distancia Pd...N(3) observada en (20) (3,030 Å) mayor que la encontrada para el complejo *trans*-[PdCl(PPh₃)₂(*p*-TolINNNTol-*p*)] (2,836 Å). La segunda, un efecto *trans*-labilizador del nitrógeno imínico menos intenso que el del ligando cloro.



Esquema 26.

2.2.3. COMPLEJO BINUCLEAR $[\{\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\}_2(\mu\text{-RNNNR})][\text{BF}_4]$ (22)

El bajo potencial de oxidación del complejo (20) nos animó a buscar una ruta de síntesis del complejo que se muestra a continuación



que presentaría una estructura análoga a la del complejo dímico con dppm (14), y tal vez con potenciales redox más fáciles de alcanzar para preparar compuestos de valencia mixta. Todos los intentos resultaron fallidos.

Una búsqueda en la base de datos estructural (CDB) indica la ausencia total de estructuras como la perseguida (un sólo puente triazenuro), sin que podamos aportar por ahora una explicación al respecto.

2.2.4. COMPLEJOS BINUCLEARES

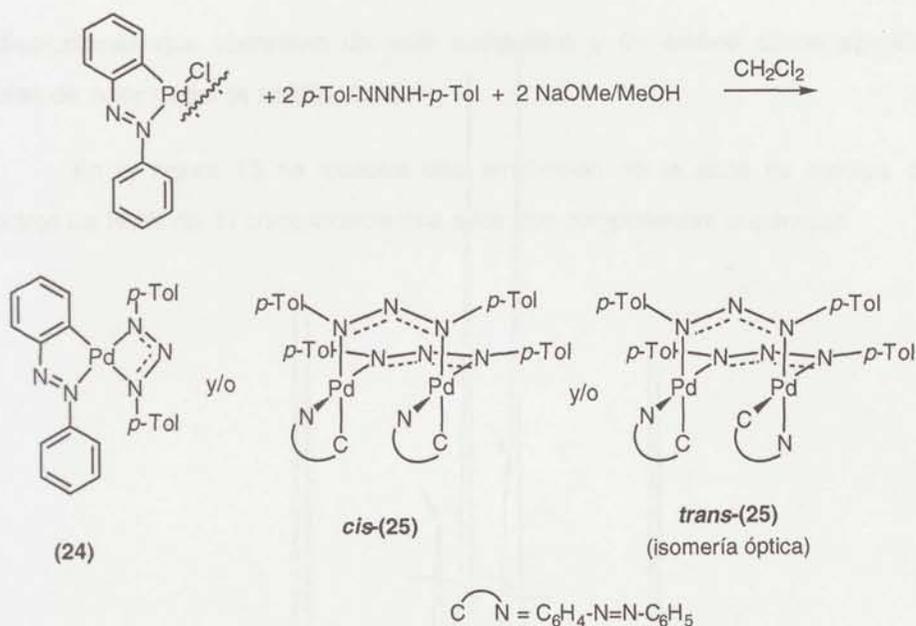
cis- y *trans*- $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-RNNNR})_2]$, *cis*-(25) y *trans*-(25)

A la vista del resultado expuesto en el apartado anterior y teniendo en cuenta el bajo potencial de oxidación observado para el complejo (20), pensamos en sintetizar nuevos complejos binucleares con la estructura "face-to-face" que conservaran en torno al paladio un átomo de carbono y tres de nitrógeno, con el fin de no introducir modificaciones electrónicas importantes que pudieran alterar demasiado los bajos potenciales de oxidación que fueron observados para (20).

2.2.4.A. Preparación y caracterización estructural de *cis*-(25) y *trans*-(25)

Cuando a una suspensión del complejo ortometalado $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-Cl})]_2^{155,156}$ (sólido de color rojo) en CH_2Cl_2 se añade 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno, se observa cómo la disolución toma color amarillo. Si después se añade NaOMe/MeOH (relación molar 1:2:2) inmediatamente se produce un cambio de color a marrón muy oscuro. Al cabo de media hora bajo agitación se aprecia la formación de microcristales incoloros, que son eliminados por filtración con Kieselgur. La disolución resultante se concentra por evaporación del disolvente a vacío, observándose la formación de un sólido microcristalino de color negro.

El análisis CHN era consistente con la fórmula $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{RNNNR})]_n$, por lo que en el **esquema 27** se representan los posibles productos de la reacción coherentes con la fórmula indicada: monómero y/o dímero.



Esquema 27.

Como se recoge en el **esquema 27**, en el caso de que el producto fuera un dímero, éste podría presentar dos isómeros geométricos (*cis* y *trans*). A su vez, el isómero *trans*, por poseer simetría C_2 , presenta isomería óptica (Δ , Λ).

En el espectro de RMN de ^1H para cada uno de los posibles productos del **esquema 27** sólo son previsibles dos señales correspondientes a los grupos metilo. Sin embargo, al realizar el espectro de una muestra del producto crudo de reacción recristalizado, se observaban en la zona mencionada cuatro señales, cuyas intensidades parecían estar relacionadas dos a dos (ver **figura 14**).

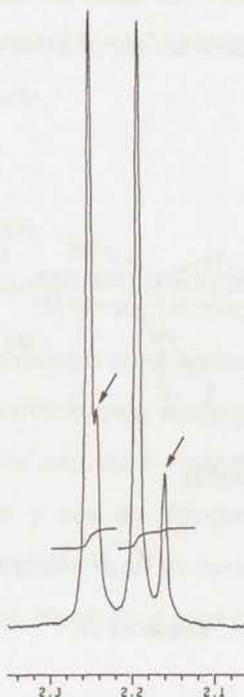


Figura 14. Ampliación del espectro de RMN de protón (270 MHz, CDCl_3) correspondiente a la región de metilos de una primera recristalización del producto crudo de la reacción de obtención de (25).

Este resultado de resonancia dejaba claro que se trataba de una mezcla. Con el objeto de averiguar de cuántos componentes estaba constituida se utilizó la técnica de cromatografía de capa fina en cromatofolios de SiO_2 . La mezcla de disolventes empleada y que proporcionaba una mejor separación fue *n*-hexano: CH_2Cl_2 (7:3). Bajo las condiciones anteriores aparecían dos manchas, de colores marrón y verde, apreciables sin necesidad de recurrir a luz ultravioleta o al revelado con yodo.

Se separaron dos compuestos por cromatografía de columna. Como relleno se utilizó SiO_2 60 G y como eluyente una mezcla de igual composición a la empleada en la cromatografía de capa fina (CCF). Se eliminó disolvente por concentración a vacío en

las disoluciones que contenían un solo compuesto y en ambos casos aparecieron cristales de color negro (a simple vista).

En la **figura 15** se muestra una ampliación de la zona de metilos de los espectros de RMN de ^1H correspondientes a los dos componentes separados.

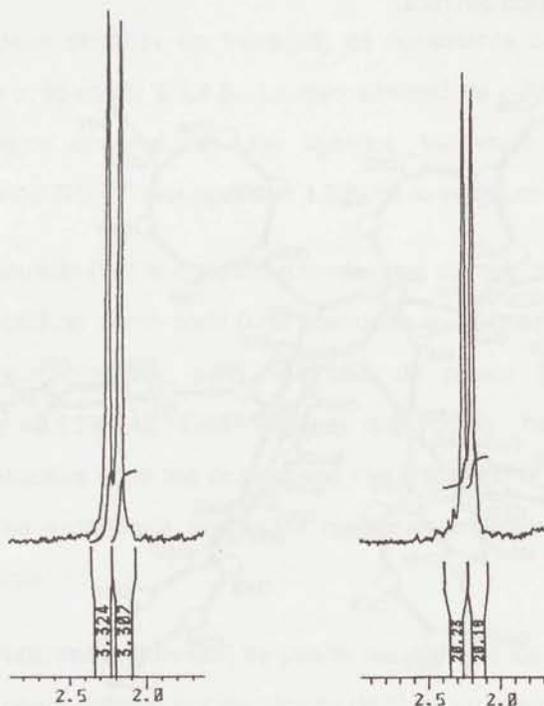


Figura 15. Ampliaciones de la zona de metilos de los espectros de RMN de ^1H (80 MHz, CDCl_3) correspondientes al primer componente "marrón" (izquierda), y el segundo componente "verde" (derecha).

Como se aprecia en la **figura 15**, en cada espectro sólo se observan dos señales asignables a los metilos de los grupos *p*-Tol, por lo que cada compuesto presenta dos tipos de grupo metilo inequivalentes, tal y como se había predicho.

Para caracterizar estructuralmente las especies anteriores (pues no era seguro si su naturaleza era monomérica o dimérica) se realizó un estudio de difracción

de RX a una muestra del compuesto de color "marrón". Se utilizó un cristal obtenido por evaporación lenta de una disolución del mismo en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$.

El complejo resulta ser un dímero con dos ligandos triazenuro actuando como bidentado puente. En la **figura 16** se muestra una vista en perspectiva de la estructura molecular con numeración atómica.

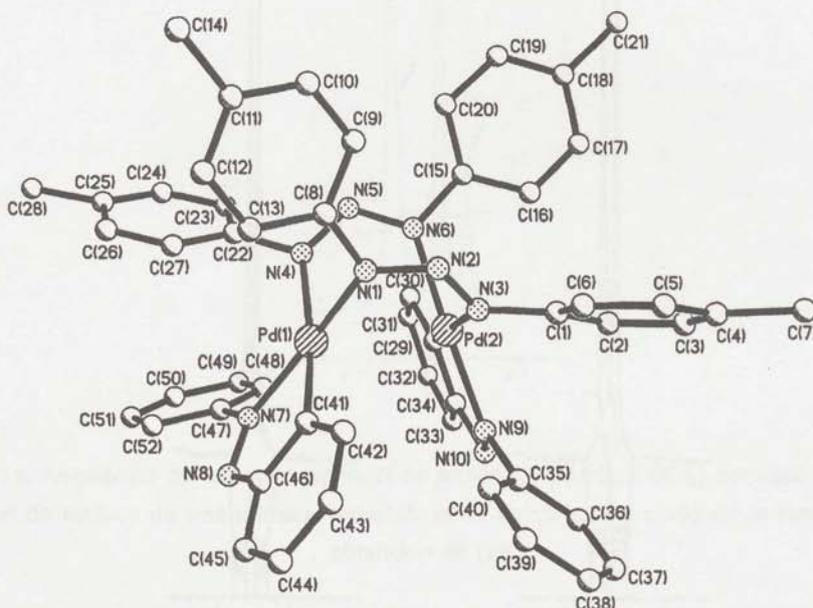


Figura 16. Estructura molecular de *trans*- $[(\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5))_2(\mu\text{-RNNNR})_2]$, *trans*-(25).

Todos los átomos de hidrógeno se han omitido con la intención de dar claridad a la estructura.

En la estructura de *trans*-(25) los átomos de paladio se encuentran en estado de oxidación (II) correspondiéndoles una configuración electrónica d^8 , por lo que es de esperar una geometría plano-cuadrada, con una interacción de no enlace entre los metales.

Estos centros metálicos plano-cuadrados se encuentran unidos por dos ligandos puente triazenuro en disposición *cis* el uno respecto al otro. Cada metal está

unido a un ligando azobenceno quelato ortometalado a través de un anillo de cinco miembros, lo mismo que en el compuesto de partida. Estos anillos quelato son esencialmente planares con respecto al anillo ortometalado y cada grupo fenilo "libre" ha rotado respecto al anillo quelato de la misma molécula de azobenceno. Los dos ligandos azobenceno presentan una disposición *trans* entre sí.

La naturaleza dimérica de *trans*-(**25**) es consistente con su electroquímica como se describe en el apartado **2.2.4.B.**. La reversibilidad de oxidación y de reducción es típica de complejos dímeros con dos ligandos triazenuro puente tales como $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-RNNNR})\}_2]^{115}$ (ver apartado **1.2.5.** de la introducción).

En el compuesto (**25**) la distancia entre los dos átomos de paladio es de 2,895 Å, la cual podemos calificar como corta (una búsqueda en la base de datos estructural (CDB) reveló un valor promedio para distancias de enlace Pd-Pd en complejos organometálicos de 2,837 Å). Esto sugiere que podía haber alguna fuerza fundamentalmente atractiva entre los dos centros metálicos con lo que la formación de enlace metal-metal se encontraría favorecida mediante oxidación. Estos aspectos se discutirán más adelante.

De la estructura de *trans*-(**25**) se puede resaltar que los átomos metálicos no se encuentran en el plano definido por los átomos de N de un mismo ligando triazenuro, provocando que los planos de coordinación de cada átomo de paladio no sean paralelos, sino que se encuentran girados el uno con relación al otro. La magnitud de la torsión puede ser medida por los ángulos de torsión impropios N(1)-Pd(1)-Pd(2)-N(3) y N(4)-Pd(1)-Pd(2)-N(6), los que presentan los valores de 26,8° y 26,4° respectivamente. El complejo antes mencionado, $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-RNNNR})\}_2]$, mostraba una torsión similar, con ángulos de torsión impropios de 19,1° y 21,0°. Un diagrama que resalta este efecto en *trans*-(**25**) se muestra en la **figura 17**.

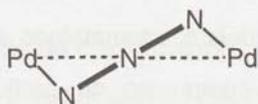


Figura 17.

La razón que explica la torsión no es evidente, pero ésta podría ser debida a la diferencia entre la distancia metal-metal preferida para una situación de no enlace (la que permiten sus radios de van der Waals) y el tamaño del “mordisco” del ligando puente, que le obligaría a adoptar esa conformación. Alternativamente, la torsión podría producirse como un medio de disminuir tensión estérica entre los ligandos que no forman puentes.

Si se examinan los enlaces de los ligandos triazenuro con los átomos metálicos se aprecia que las longitudes de enlace Pd-N *trans* a los átomos de C del anillo ortometalado del ligando azobenceno (Pd(1)-N(4) y Pd(2)-N(3)) son más largas que las Pd-N *trans* a los átomos de N (Pd(1)-N(1) y Pd(2)-N(6)). Esto es debido a la mayor *influencia trans* ejercida por el anillo fenilo σ -enlazado al metal.^{157,158}

Los sustituyentes *p*-Tol de los ligandos triazenuro se encuentran todos ellos girados. Los ángulos de giro son de 37,55°, 27,35°, 40,85° y 22,05° (respecto del plano definido por los los tres átomos de N de los ligandos triazenuro) para los anillos unidos a N(1), N(3), N(4) y N(6) respectivamente. Sin embargo, parece lógico pensar que la conformación más estable fuese aquélla en la que los grupos *p*-Tol fueran coplanares con los tres átomos de N de la función triazenuro, pues de este modo el sistema π se haría más extenso, aunque el grado de torsión sugiere que factores estéreos (por ejemplo, tensión por eclipsamiento) pueden afectar a tal conformación.

El ángulo dihedro formado por los planos de coordinación de los átomos de paladio presenta un valor de 42,1°, el cual es bastante grande cuando se le compara con el de otras estructuras similares del tipo “libro abierto” (dos ligandos puente en disposición *cis* uniendo dos centros metálicos plano cuadrados). Este ángulo se define en la **figura 18**.



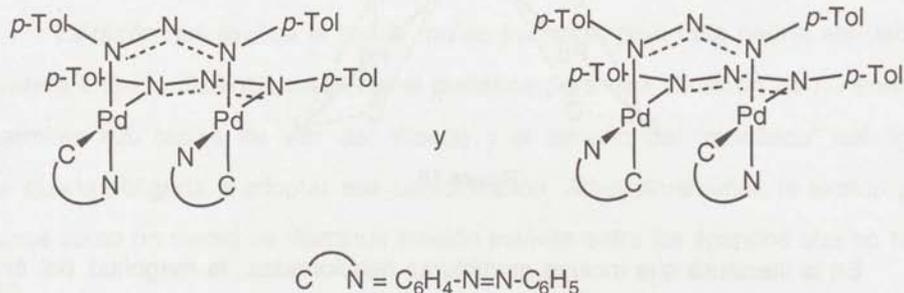
Figura 18.

En la literatura que incluye estructuras relacionadas, la magnitud del ángulo dihedral se ha atribuido al volumen de los ligandos que no hacen de puente.⁸² Ésta parece una buena explicación para el complejo *trans*-(25) pues los ligandos azobenceno están en una conformación tal que pueden interferir el uno con el otro.

Los anillos fenilo no ortometalados de los ligandos azobenceno se encuentran girados respecto a los planos de sus anillos quelato respectivos formando ángulos de 43,1° y 37,7°. Esto se produce presumiblemente para aliviar tensión estérica asociada al eclipsamiento, particularmente entre el enlace doble N=N y los enlaces C=C de los anillos. Sin embargo, este giro de los anillos aumenta los efectos estéricos a lo largo de la molécula, especialmente entre los dos ligandos azobenceno, obligando a que sea mayor el ángulo dihedral entre los planos de coordinación de los metales. Por lo tanto, hay dos efectos estéricos conflictivos actuando simultáneamente y la estructura resultante es un compromiso entre ambos: los anillos fenilo deben girarse lo suficiente como para evitar eclipsamiento y el ángulo dihedral de "libro abierto" debe abrirse lo necesario como para aliviar los efectos estéreos resultantes.

Como se esperaba, los átomos de paladio adoptan una geometría plano-cuadrada aunque los átomos metálicos no se encuentran exactamente en el plano definido por los cuatro átomos dadores que los rodean. De hecho, parecen ser "empujados" fuera del plano 0,1767 Å y 0,1193 Å para Pd(1) y Pd(2) respectivamente, acercándose el uno hacia el otro.

Sólo queda resaltar que, debido a la simetría C_2 que posee la estructura resuelta, se puede considerar un enantiómero de la misma, como se recoge en la figura siguiente.



En el cristal se observó la presencia de ambos isómeros ópticos, como era de esperar, teniendo en cuenta que no se habían empleado ni reactivos asimétricos en la síntesis, ni columnas cromatográficas quirales en la separación.

Los detalles estructurales y de refinamiento, las coordenadas atómicas fraccionarias, y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **tablas 25-a, 25-b y 25-c del apéndice**, respectivamente.

En la cromatografía en columna, las dos bandas (marrón y verde) avanzan muy próximas, por lo que del segundo compuesto siempre se obtuvieron cantidades muy pequeñas. Esto limitó los intentos de crecimiento de cristales adecuados para realizar un estudio de difracción de RX.

Sin embargo, los resultados estructurales obtenidos para *trans*-(**25**) junto con datos electroquímicos recogidos para el mismo y para la mezcla (en el apartado **2.2.4.B.**), permitieron asignar al compuesto "verde" una naturaleza dimérica. De hecho, como se verá, se trata del isómero *cis* que aparece en el esquema del comienzo de este apartado.

2.2.4.B. Estudio electroquímico de *cis*-(25) y *trans*-(25)

2.2.4.B.1. Electroquímica de *trans*-(25)

El voltamograma cíclico de *trans*-(25) se muestra en la **figura 19**, las condiciones del experimento se recogen al pie de la misma. Este registro de voltametría cíclica consta de cuatro ondas reversibles, dos de ellas a potenciales positivos (+0,90 V y +1,29 V) y dos a potenciales negativos (-1,04 V y -1,25 V). Las cuatro ondas tienen la misma intensidad límite y por lo tanto se encuentran asociadas con un número igual de electrones cada una. Aunque no se han realizado experimentos de coulombimetría a potencial controlado, se propone una naturaleza monoelectrónica para las ondas del diagrama, sobre la base de estudios relacionados.¹³²

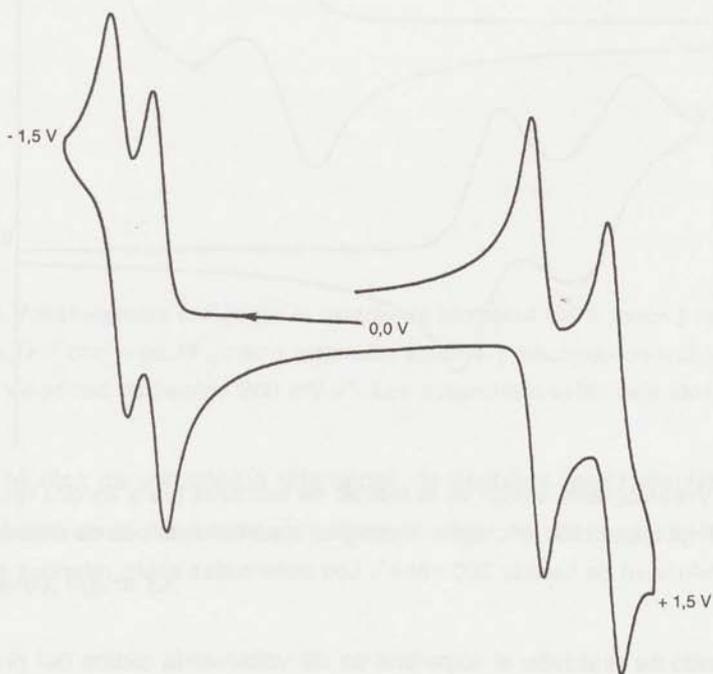


Figura 19. Voltamograma cíclico de *trans*-(25), realizado en disolución de CH_2Cl_2 con $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referidos al SCE.

2.2.4.B.2. Electroquímica de la mezcla de isómeros

Aunque del compuesto "verde" se poseían sus espectros de IR y RMN de ^1H y su análisis elemental CHN, éstos no fueron definitivos para determinar si su naturaleza era dimérica o monomérica.

Lo discutido en el subapartado anterior reafirma el hecho de que el comportamiento electroquímico que presenta una especie es muy sensible a su nuclearidad. Para el caso que nos ocupa, un voltamograma semejante al de *trans*-(25) (igual número de ondas aunque fuesen irreversibles) apuntaría a una estructura dimérica. Si los potenciales además fueran muy parecidos a los de *trans*-(25), esto implicaría que las diferencias estructurales entre los dos compuestos serían mínimas.

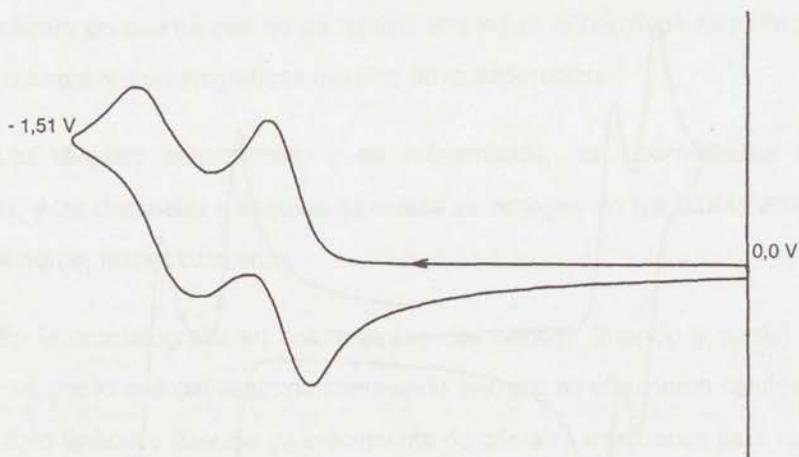


Figura 20. Voltamograma cíclico de la mezcla de isómeros (50% aprox.) realizado en disolución de CH_2Cl_2 con $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ como electrolito soporte, electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referidos al SCE.

Cuando se realizaba el experimento de voltametría cíclica del producto crudo de la reacción (mezcla de composición, según RMN de ^1H : 50% compuesto marrón y 50% compuesto verde (supuesto dímero)) en CH_2Cl_2 , el registro mostraba cuatro ondas: tres de ellas reversibles y a los mismos potenciales que para el complejo *trans*-(25); y

una cuarta (la segunda reducción) algo ensanchada, que no cumplía los requisitos de reversibilidad (ver **figura 20**).

Con la intención de asignar esa segunda reducción se realizó una nueva experiencia de voltametría cíclica, esta vez en THF y se apreció cómo la mencionada reducción se desdoblaba en dos ondas cuya intensidad era aproximadamente la mitad de la de las restantes, **figura 21**.

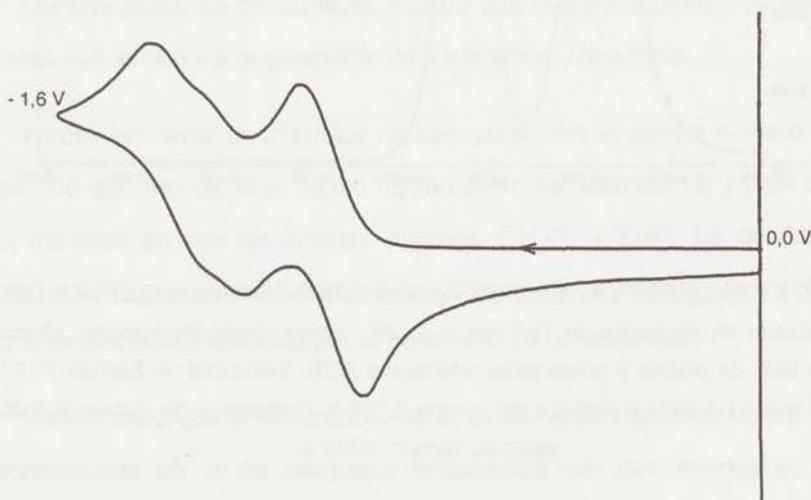


Figura 21. Voltamograma cíclico de la mezcla de isómeros (50% aprox.) realizado en disolución de THF con $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referidos al SCE.

La técnica de voltametría diferencial de impulsos realizada en THF permitió resolver mejor esta onda desdoblada y asignar el segundo potencial de reducción a los distintos isómeros, **figura 22**.

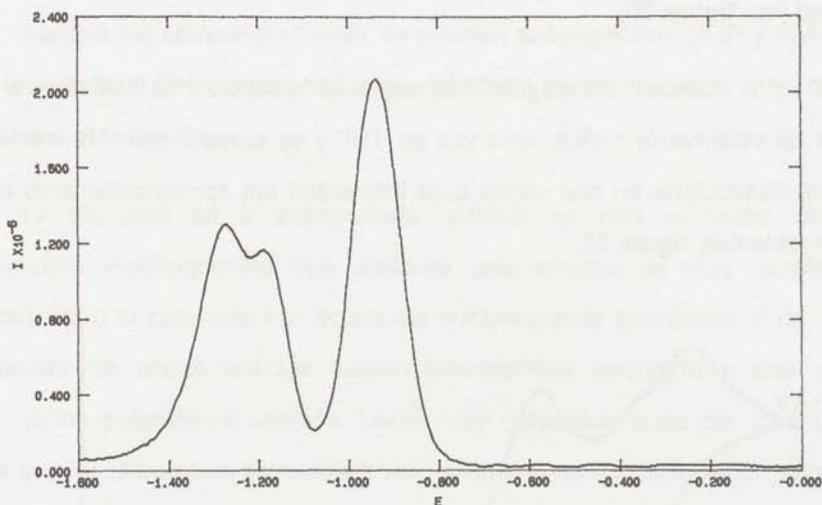
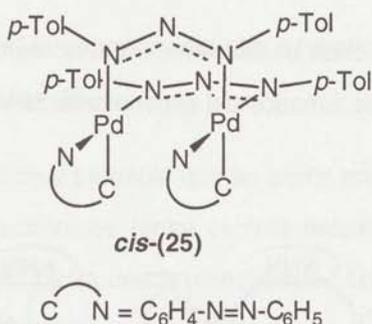


Figura 22. Voltamograma diferencial de impulsos de la mezcla *trans*-(25) + *cis*-(25) (50% aprox.) realizado en disolución de THF con $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ como electrolito soporte, electrodo de trabajo de bola de platino y potenciales referidos a SCE. Velocidad de barrido $7 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Altura del pulso 0,020 V y anchura del mismo 0,100 s. Incremento de potencial 0,002 V y paso de tiempo 0,300 s.

La relación de intensidades de las bandas que aparecen en el voltamograma diferencial de impulsos de la figura es de 2:1:1. Dicha relación es consistente con que la banda más intensa esté asociada a la primera reducción de ambas especies. Las otras dos bandas del diagrama, por tanto, corresponderían a la segunda reducción de los compuestos marrón (-1,19 V) y verde (-1,27 V).

A la vista de todos los resultados expuestos, se puede afirmar que la naturaleza del compuesto verde es *dimérica*, y de forma más concreta se trata del isómero *cis* del complejo *trans*-(25). Una representación de la estructura del mismo se recoge en la figura siguiente.



Por otra parte, es conveniente resaltar que la electroquímica de los isómeros se ha demostrado sensible a la geometría de los mismos: *cis* o *trans*.

Ambos isómeros geométricos no sólo presentan el mismo número de ondas reversibles sino que tres de ellas tienen mismo potencial estándar (E°) (aún cuando se realizaron medidas en dos disolventes distintos, CH_2Cl_2 y THF). La cuarta onda (la segunda reducción), que aparece para los dos isómeros a potenciales muy próximos, es la única que se encuentra afectada por la geometría de la molécula.

Parece claro que el patrón observado en los voltamogramas de los complejos (25) se corresponde con el de complejos binucleares con dos mitades equivalentes, tales que cada mitad sufre dos transferencias electrónicas reversibles. Pero, ¿cuál sería la razón por la que los VC de los dos isómeros coinciden excepto en la segunda reducción?

Aunque se podrían esperar más diferencias, dado que los niveles de energía deberían ser diferentes para ambos isómeros, las energías del HOMO y del LUMO parecen ser idénticas.

La separación de las dos ondas correspondientes a las dos oxidaciones es $\Delta E = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = 0,39$ V, y es una medida de la *comunicación electrónica* (acoplamiento) entre las dos mitades en la especie de valencia mixta (25)⁺ y tiene el mismo valor en los dos isómeros (ver **figura 23**). Sin embargo, la separación entre las dos ondas

correspondientes a las reducciones es diferente, en el isómero *cis*-(25) $\Delta E = 0,33$ V y en el *trans*-(25) $\Delta E = 0,25$ V (datos tomados del experimento de VDI en THF).

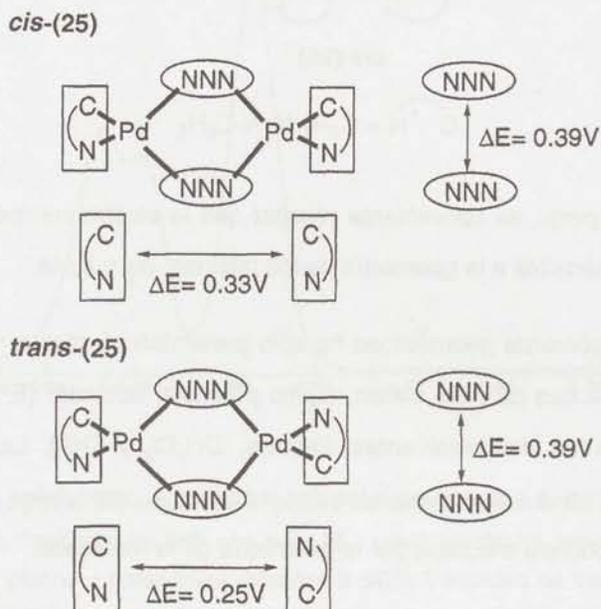


Figura 23.

Lo anterior sugiere que las oxidaciones se encuentran centradas en los ligandos *triazenuro*, los cuales están conectados a través de dos átomos de paladio y esta conexión es idéntica para los dos isómeros.

Por el contrario, las reducciones se encuentran centradas en los ligandos *azobenceno* ortometalados, de acuerdo con la asignación que hacen Bag y col. para complejos mononucleares de paladio con azobenceno ortometalado¹⁵⁹. La conexión electrónica entre los centros redox "azobenceno" se produce a través de los átomos de paladio y de los ligandos triazenuro y depende de la estructura, ver **figura 23**.

En otras palabras, un ligando triazenuro "siente" la oxidación del otro triazenuro de la misma forma en el isómero *cis*-(25)⁺ que en *trans*-(25)⁺, pero un ligando

azobenceno metalado "siente" la reducción del otro azobenceno de manera diferente en el isómero *cis*-(**25**) que en *trans*-(**25**).

A pesar de que es muy probable que en casos anteriores se hayan observado diferentes acoplamientos electrónicos (entre centros redox) para distintos isómeros de complejos bi- o polinucleares, hasta donde conocemos, ésta es la primera ocasión en que se describe dicha observación.

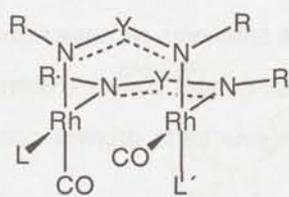
El resultado aporta una interesante sugerencia sobre la construcción de interruptores moleculares. Tal vez sea posible encontrar sistemas que permitan o no, transferencias electrónicas intramoleculares dependiendo de los isómeros involucrados. Además, como las isomerizaciones pueden ser térmica o fotoquímicamente inducidas¹⁶⁰ es posible imaginar un interruptor molecular activado o desactivado térmica o fotoquímicamente.

2.2.5. COMPARACIÓN Y DISCUSIÓN DEL DISTINTO COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS (**20**) Y (**25**)

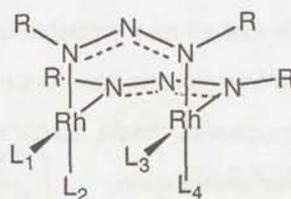
La coordinación en torno al átomo de paladio para los complejos (**20**) y *cis*- y *trans*-(**25**) es prácticamente idéntica. Un enlace Pd-C(*ortometalado*), un enlace Pd-N(*amiduro*) y dos enlaces Pd-N(sp²). A pesar de estas semejanzas, desde un punto de vista electrónico, el primer potencial de oxidación para el complejo (**20**) es 0,31 V y para los complejos *cis*- y *trans*-(**25**) (a partir de ahora en esta discusión se utilizará (**25**) para hacer referencia a ambos) es 0,90 V. Parece razonable asociar ese desplazamiento con las grandes diferencias estructurales existentes.

Complejos binucleares de otros metales como Rh e Ir de estructura relacionada con la de (**25**), han sido extensamente estudiados desde un punto de vista electroquímico por Connelly y col.^{114-116,144,145} En algunos casos fue posible aislar especies de valencia mixta con "cores" [Rh₂]³⁺ e [Ir₂]³⁺, a las cuales se les puede asignar

orden de enlace M-M de 0,5. Sirva de ejemplo la serie de complejos estudiados por Connolly y col.¹¹⁵ y que se representan en la figura siguiente.



- Y = CMe
 1: L = L' = PPh₃
 2: L = L' = P(OPh)₃
 3: L = PPh₃, L' = P(OPh)₃



- R = *p*-Tol
 4: L₁ = L₄ = PPh₃, L₂ = L₃ = CO
 5: L₁ = L₃ = dppm/2, L₂ = L₄ = CO

En los complejos [Rh₂]³⁺ las distancias Rh...Rh son sustancialmente más cortas (entre 0,147(2) y 0,262(4) Å) y los ángulos interplanares (2β) más pequeños que en los complejos [Rh₂]²⁺ correspondientes. Estos y otros cambios indican que el SOMO en los cationes [Rh₂]³⁺ se encuentra basado en los metales con un carácter σ*, esencialmente a través de solapamiento de los orbitales d_{z²}-d_{z²} (ver figura 24). Este tipo de interacción conduce a una disminución del potencial de oxidación con respecto al complejo mononuclear.

Esta conclusión está de acuerdo con cálculos EHMO realizados en el mismo trabajo y sugiere que el ángulo interplanar se encuentra abierto para reducir el carácter σ* de la interacción Rh...Rh. Además estas estimaciones de composición orbital concuerdan con el análisis de los espectros de RSE de los complejos [Rh₂]³⁺.

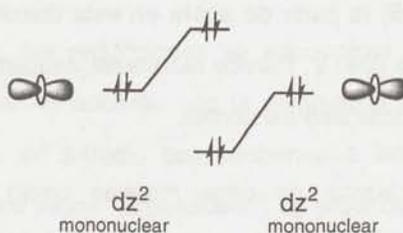
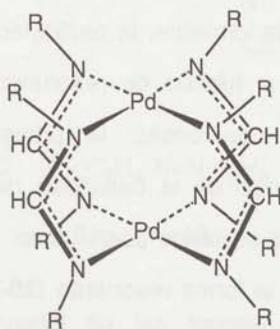


Figura 24.

De forma análoga se podría esperar que las especies binucleares de Pd(II) objeto de estudio presentasen estados de oxidación más bajos que las mononucleares debido a la referida interacción.

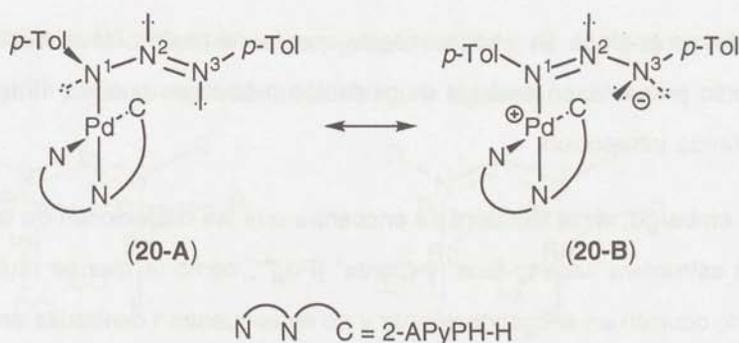
Sin embargo, en la literatura se encuentra que las oxidaciones de especies de paladio(II) con estructura "face-to-face" y "cores" $[Pd_2]^{4+}$, como la que se muestra en la siguiente figura, ocurren en el ligando puente y no se encuentran centradas en el metal y se califica de poco probable la existencia de especies de valencia mixta con "cores" $[Pd_2]^{5+}$.¹³²



Por lo indicado anteriormente no parece probable que en los complejos de paladio objeto de nuestro estudio, (25), se produzcan interacciones M-M, que de existir serían responsables de un comportamiento opuesto al observado para el potencial de oxidación del complejo dímero.

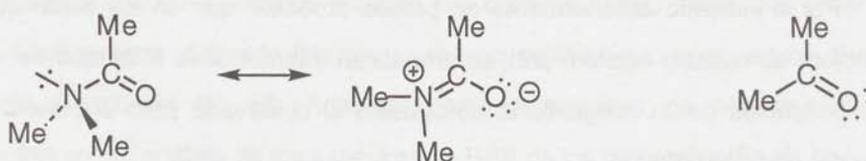
Por todo lo mencionado hasta el momento, el desplazamiento observado del primer potencial de oxidación entre (20) y (25) debe tener su origen en el comportamiento monodentado o puente del ligando triazenuro.

Se pueden escribir formas resonantes tanto para el complejo (20) como para (25). Para el primero, ya fueron utilizadas en la discusión de la estructura molecular del mismo y se reproducen en el **esquema 27**.



Esquema 27.

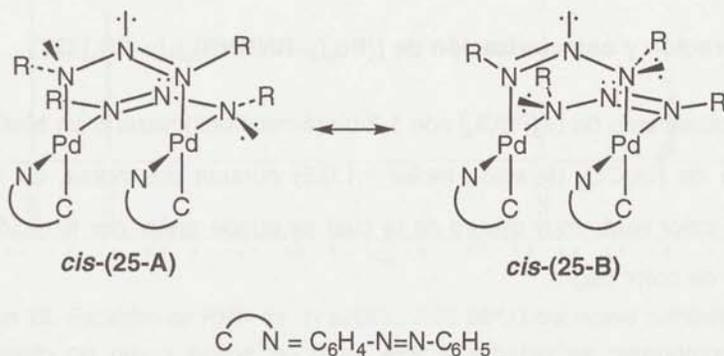
Como se mencionó anteriormente, la participación de la forma resonante con separación de carga (20-B) en el híbrido de resonancia era importante. Sobre esta estructura se pueden señalar dos cosas: la primera, que el átomo de N(3) probablemente actuará como centro de la basicidad del complejo y por lo tanto los orbitales que contienen sus pares solitarios participarán más del HOMO del mismo; la segunda, que la participación de la forma resonante (20-B) hace que el átomo N(3) del complejo se convierta en un dador mejor. Este desarrollo es análogo al utilizado para explicar las diferencias en la capacidad dadora de N,N-dimetilacetamida y dimetilcetona, que se ilustran en el **esquema 28**.



Esquema 28.

Se ha constatado experimentalmente que la primera especie es mejor dadora que la segunda y que el centro de basicidad de la misma se encuentra sobre el átomo de oxígeno.¹⁵⁸ Lo anterior se explica a partir de una importante contribución de la forma resonante con separación de carga y la existencia del enlace π -tricéntrico (NCO), que en nuestro caso sería N(1)N(2)N(3).

Como se aprecia al comparar las formas resonantes de los complejos mononuclear y binucleares, la resonancia π con separación de carga planteada para la especie (20) no se puede escribir para los complejos (25), ya que implicaría ruptura de enlaces σ . Las formas resonantes que se pueden escribir para *cis*-(25) son las del esquema 29.



Esquema 29.

Como puede observarse en las formas resonantes de los complejos binucleares (25), y teniendo en cuenta únicamente los tres átomos de N del ligando puente, cada ligando triazenuro posee dos pares solitarios sobre los átomos de nitrógeno. Sin embargo, en el complejo (20) el ligando triazenuro al actuar como monodentado sólo utiliza un par de electrones en el enlace Pd-N, resultando tres pares solitarios (de los cuales en la forma resonante (20-B) dos se encuentran sobre N(3)).

Además, en los híbridos de resonancia de los compuestos (25) por tratarse de dímeros y poseer dos ligandos triazenuro puente, a cada átomo de Pd le corresponden 2 PS sobre átomos de N. En el caso del complejo (20) a cada átomo de Pd (que es un monómero) le corresponden 3 PS sobre átomos de N.

Por lo que, y a modo de resumen, podemos decir que la riqueza electrónica del complejo (20) es mayor que la de (25). Este hecho podría explicar la relativa facilidad con la que se oxida (20) comparada con (25).

2.2.6. COMPLEJOS TETRANUCLEARES $[\{Pd_2(\mu-RNYNR)_2(\mu-X)_4\} \{Y = N, C(Me); X = Cl, I\}]$ Y SUS DERIVADOS

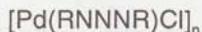
El estudio de los complejos a los que hace referencia este apartado fue objeto de un trabajo en colaboración con el Prof. N.G. Connelly, de la Universidad de Bristol.¹⁶¹

2.2.6.A. Preparación y caracterización de $[\{Pd_2(\mu-RNNNR)_2(\mu-Cl)_4\}]$ (27)

El tratamiento de $Li_2[PdCl_4]$ con 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno en MeOH a reflujo y en presencia de Na_2CO_3 (relación molar 1:1:0,5) durante dos horas, da lugar a una suspensión de color verde muy oscuro de la cual se puede aislar por filtración un sólido microcristalino de color negro.

El compuesto es estable al aire tanto en sólido como en disolución. Esta especie es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona; parcialmente soluble en éter etílico, e insoluble en *n*-hexano.

Su espectro de IR presentaba bandas características del ligando (1500, 1424, 1201, 813 cm^{-1}), lo cual permitía descartar la posibilidad de que este último se hubiese descompuesto, pero no aclaraba en qué modo se encontraba coordinado (si lo estuviera) al centro metálico. El análisis elemental CHN era coherente con la formulación:



Además, la extrema sencillez del espectro de RMN de 1H que se presenta en la **figura 25** dejaba claro que la nueva especie debía presentar elevada simetría.

En el registro de este espectro ($CDCl_3$) únicamente se aprecian el singlete correspondiente al metilo a 2,27 ppm y un solo sistema AA'BB' centrado en 7,39 ppm. Esto demuestra que los dos grupos *p*-Tol del ligando triazeno son equivalentes y que, por tanto, la pretendida metalación del ligando no se había producido (ver apartado 2.2.).

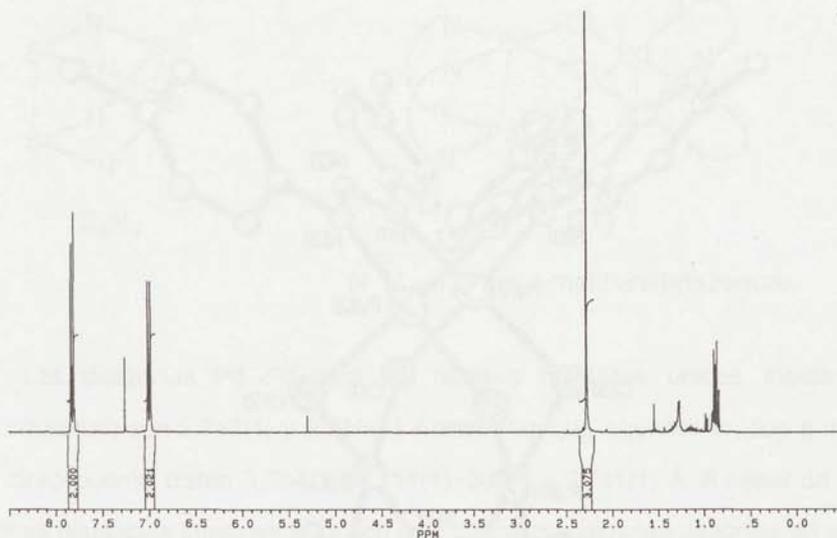
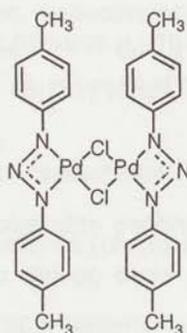


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del nuevo complejo, (27).

La estructura del nuevo compuesto continuaba siendo desconocida. Una estructura que cumplía todos los requisitos (un triazenuro y un cloro por cada átomo de paladio, y elevada simetría) es la de la figura siguiente:



(26)

Sin embargo, los detalles estructurales del nuevo compuesto, (27), sólo se conocieron después de un análisis por difracción de RX. El monocristal estudiado se obtuvo por evaporación lenta de una disolución de (27) en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$. La estructura molecular de $[(\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_2)_2(\mu\text{-Cl})_4]$ (27) es, como se esperaba, altamente simétrica y se muestra en la figura 26.

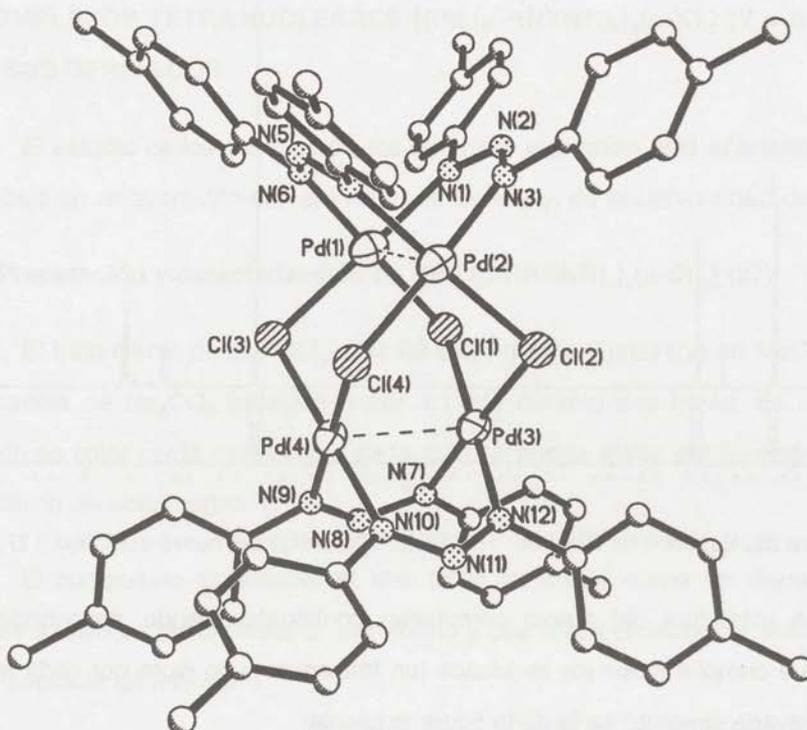
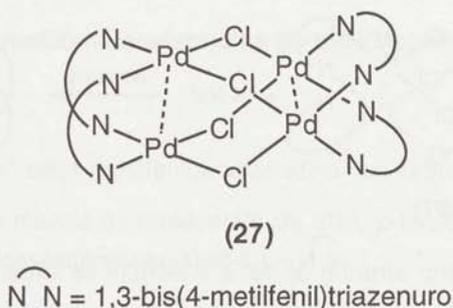
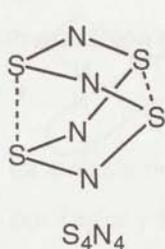


Figura 26. Estructura molecular de $[(\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_2)_2(\mu\text{-Cl})_4]$ (**27**). Todos los átomos de hidrógeno se han omitido con la intención de dar claridad a la estructura.

En este nuevo complejo tetranuclear cada átomo de paladio presenta geometría plano-cuadrada, encontrándose enlazado a dos ligandos triazenuro puente en disposición *cis* y a dos ligandos cloro puente mutuamente *cis*. Las distancias de enlace Pd-N y Pd-Cl se encuentran en el rango 2,011(4)-2,038(4) y 2,331(1)-2,349(2) Å, respectivamente. La molécula posee un esqueleto “Pd₄Cl₄” en el cual los átomos de cloro puente adoptan una disposición plano-cuadrada y los átomos de paladio definen los vértices de un tetraedro. El “pseudo-cluster” tiene simetría D_{2d} y su estructura se asemeja a la de S₄N₄ (ver figura siguiente).



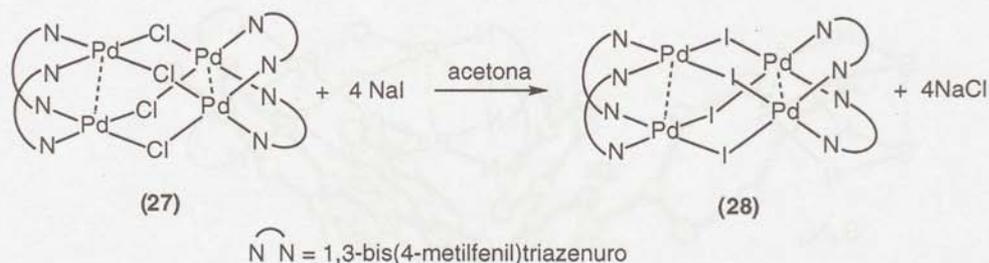
Las distancias Pd...Pd para los núcleos metálicos unidos mediante dos ligandos triazenuro son 2,747(1) y 2,756(1) Å, mientras que aquéllos unidos a través de ligandos cloro puente distan 3,704(1), 3,711(1), 3,695 y 3,741(1) Å. A pesar de que las dos primeras distancias intermetálicas son más cortas que algunas descritas en sistemas con enlace Pd-Pd, las del complejo (27) son formalmente de no enlace, dado el entorno de coordinación plano-cuadrado para los centros de Pd(II).

Los detalles estructurales y de refinamiento, las coordenadas atómicas fraccionarias, y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en las **tablas 27-a, 27-b y 27-c** del **apéndice**, respectivamente.

A partir de (27) es posible obtener varios derivados tetra y binucleares que se estudian en los apartados siguientes.

2.2.6.B. Preparación y caracterización de $[\{Pd_2(\mu-RNNR)_2(\mu-I)_4\}]$ (28)

El tratamiento del complejo tetranuclear (27) con NaI (relación molar 1:4) en acetona a temperatura ambiente durante 24 h da lugar a una disolución de color marrón oscuro y a NaCl. Después de filtrar con Kieselgur se elimina disolvente a vacío hasta sequedad, se añade CH_2Cl_2 y se vuelve a filtrar de igual forma. Por adición de *n*-hexano y concentración a vacío cristaliza el compuesto $[\{Pd_2(\mu-RNNR)_2(\mu-I)_4\}]$ (28), el cual se obtiene con rendimiento elevado. El **esquema 30** resume la reacción de sustitución de los ligandos cloro por yodo.



Esquema 30.

El compuesto (28) es soluble en acetona, CH_2Cl_2 y CHCl_3 e insoluble en éter etílico, *n*-hexano y *n*-pentano.

El nuevo complejo, (28), fue parcialmente caracterizado mediante espectroscopía infrarroja, RMN de ^1H y análisis elemental CHN. La naturaleza tetranuclear del mismo fue asignada sobre la base de los resultados del estudio electroquímico, que fueron análogos a los obtenidos para (27) y que serán discutidos en el apartado 2.2.8..

2.2.6.C. Preparación y caracterización de $[\{\text{Pd}_2(\mu\text{-RNC}(\text{Me})\text{NR})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$ (29)

El comportamiento químico de ligandos triazenuro y amidinato con metales de transición suele presentar grandes similitudes.^{78,107-110}

En la literatura científica se pueden encontrar muchos trabajos que relacionan, y en algunos casos estudian a la vez, triazenuro-complejos y amidinato-complejos. Los ejemplos de especies isoestructurales son abundantes. También son numerosos los casos en los que las reactividades químicas y electroquímicas son semejantes.^{115,162,163}

Con el objetivo ampliar las correlaciones entre los comportamientos electroquímicos de todos los complejos que poseían triazenuros puente, se abordó la síntesis del complejo $[\{\text{Pd}_2(\mu\text{-RNC}(\text{Me})\text{NR})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$ (29).

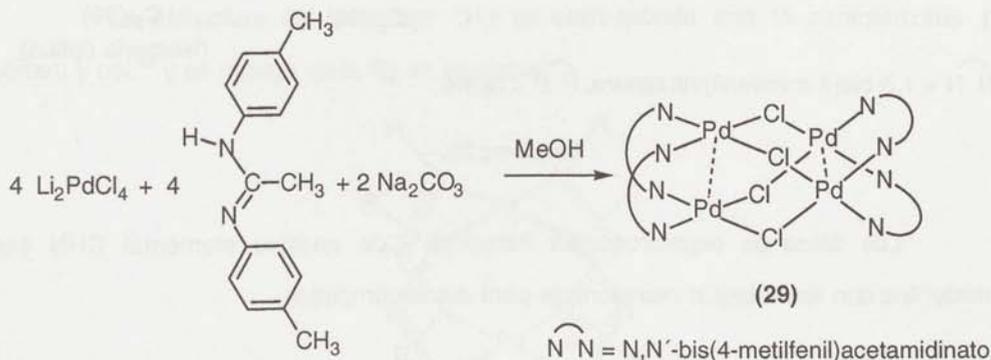
2.2.6.C.1. Preparación de N,N'-bis(4-metilfenil)acetamidina {R-N=N(Me)-NH-R, R = *p*-Tol}

La síntesis del ligando N,N'-bis(4-metilfenil)acetamidina fue realizada según lo descrito por Taylor y Ehrhart.¹⁶⁴ Una mezcla de ortoacetato de etilo, *p*-toluidina y ácido acético (relación molar 1:2:0,004) en etanol se mantiene a reflujo durante dos horas. Los reactivos se retiran por destilación a vacío y el ligando se recrystaliza desde éter de petróleo. El compuesto fue caracterizado por IR, RMN de ¹H y análisis elemental CHN.

2.2.6.C.2. Preparación y caracterización de [Pd₂(μ-RNC(Me)NR)₂(μ-Cl)₄] (29)

A una disolución metanólica de Li₂PdCl₄ se añade, en primer lugar, el ligando N,N'-bis(4-metilfenil)acetamidina y posteriormente Na₂CO₃ (relación molar 1:1:0,5), la disolución adquiere un color marrón negruzco. Al cabo de cuatro horas se puede recoger un sólido de color marrón oscuro que es posible recrystalizar desde CH₂Cl₂ y *n*-hexano.

El compuesto es soluble en CH₂Cl₂ y CHCl₃, e insoluble en MeOH, acetona, *n*-hexano y *n*-pentano.



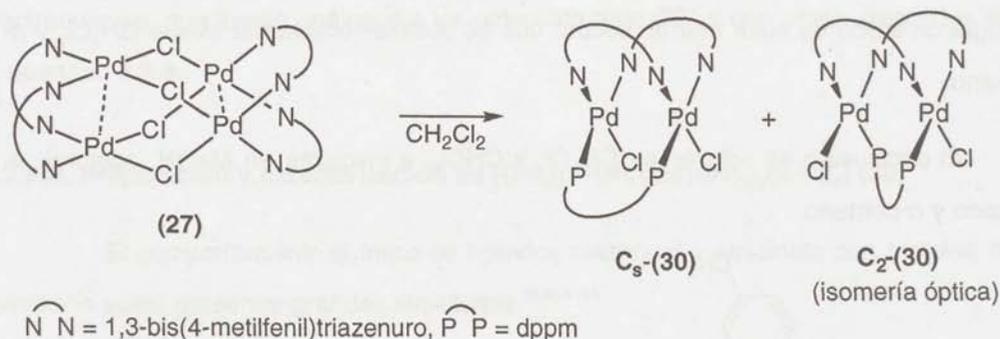
Esquema 31.

El complejo (29), esquema 31, fue caracterizado mediante IR, RMN de ¹H y análisis elemental CHN. El espectro de RMN de ¹H es extremadamente sencillo, pues se

observa un único sistema AA'BB' centrado en 6,84 ppm y dos singletes que corresponden a los metilos de los grupos *p*-Tol (2,29 ppm) y al metilo del acetamidinato (1,53 ppm). La naturaleza tetranuclear del nuevo complejo, cuya estructura se presenta en la figura siguiente, fue confirmada a partir de los datos electroquímicos que se discutirán en el apartado 2.2.8.

2.2.6.D. Preparación y caracterización de $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-RNNNR})_2(\mu\text{-dppm})]$ (30)

Los puentes cloro del complejo (27) se rompen con facilidad con dppm. Así, la reacción de (27) con dppm (relación molar 1:2) en CH_2Cl_2 produce el complejo binuclear $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-RNNNR})_2(\mu\text{-dppm})]$ (30) con rendimiento elevado. Este complejo fue caracterizado mediante RMN de ^1H como una mezcla de isómeros con simetrías C_s y C_2 (que a su vez presenta isomería óptica) cuyas estructuras se recogen en el **esquema 32**.



Esquema 32.

Los datos de espectroscopía infrarroja y de análisis elemental CHN son consistentes con formulación mencionada para estos complejos.

Los complejos son solubles en acetona, CH_2Cl_2 y CHCl_3 e insolubles en éter etílico, *n*-hexano y *n*-pentano.

Los cristales de los isómeros geométricos, obtenidos a partir de mezclas $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexano}$, fueron separados manualmente. Aunque la asignación precisa de su

geometría no fue posible, se realizó el estudio de voltametría cíclica de uno de los isómeros, (ver apartado 2.2.8.).

2.2.7. PREPARACIÓN DE $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_4]$ (31) POR UNA NUEVA RUTA

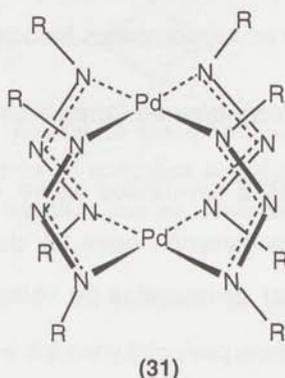
Con el objetivo de establecer correlaciones entre los comportamientos electroquímicos de todos los complejos de este trabajo que poseen triazenuros puente, se sintetizó el complejo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_4]$ (R = p-Tol), (31).

Tal como se ha mencionado en la Introducción, la síntesis del complejo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_4]$ cuando R = Ph había sido descrita por Dwyer en 1941,⁸³ daba lugar a mezclas, por lo que decidimos intentar un nuevo método de obtención.

El complejo (31) fue sintetizado a partir de Li_2PdCl_4 , 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno y NaOMe (relación molar 1:2:2) en metanol a temperatura ambiente durante una hora, obteniéndose por filtración un sólido de color marrón oscuro.

Este compuesto es soluble en CH_2Cl_2 y CHCl_3 , e insoluble en MeOH, *n*-hexano y *n*-pentano.

La estructura del complejo (31) se corresponde con la caracterizada por Corbett y col.⁹⁸ y se recoge en la figura siguiente.



Dada su elevada simetría en su espectro de RMN de ^1H sólo aparece un sistema AA'BB' centrado en 7,15 ppm y un singlete correspondiente a todos los metilos de los grupos *p*-Tol a 2,27 ppm. Los datos de espectroscopía infrarroja y los resultados del análisis elemental CHN son consistentes con la estructura anterior.

2.2.8. COMPARACIÓN Y DISCUSIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS (25), (27)-(31)

En los últimos años se ha prestado gran atención a la síntesis de complejos polinucleares de metales de transición y al estudio de sus propiedades fotoquímicas, fotofísicas y electroquímicas. Este interés ha sido estimulado por los intentos de diseñar y construir sistemas multicomponentes (o especies supramoleculares) que sean capaces de desempeñar funciones útiles: inducidas por la luz y/o por procesos redox.¹⁶⁵

En el caso de los complejos (25), (27)-(31) la naturaleza polinuclear descrita en los apartados 2.2.4., 2.2.6. y 2.2.7. invitó a realizar un estudio electroquímico con la intención de explorar la posibilidad de obtener compuestos de valencia mixta con "cores" del tipo $[\text{Pd}_2]^{n+}$ ó del tipo $[\text{Pd}_4]^{m+}$ ($n = 5$ ó 6 , en binucleares; $m = 10$ ó 12 , en los tetranucleares) que por el momento se han mostrado elusivos.¹³²

Los resultados encontrados permiten realizar una discusión sobre el grado de conexión entre dos centros redox en los complejos binucleares.

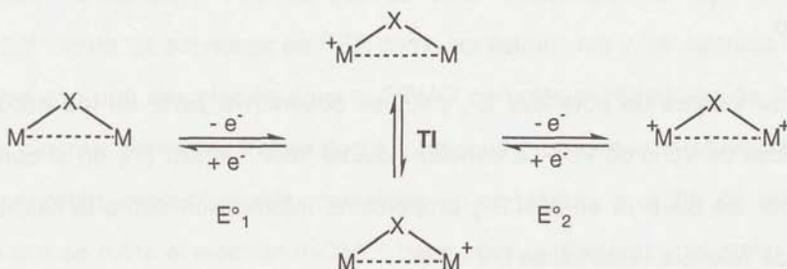
Transferencias Electrónicas Reversibles en Complejos Binucleares

Cuando se estudian RTE reversibles sobre complejos binucleares resulta interesante establecer el grado de conexión entre las dos mitades, en especial por su importancia a la hora de clasificar compuestos de valencia mixta de acuerdo con los criterios de Robin y Day.¹⁵²

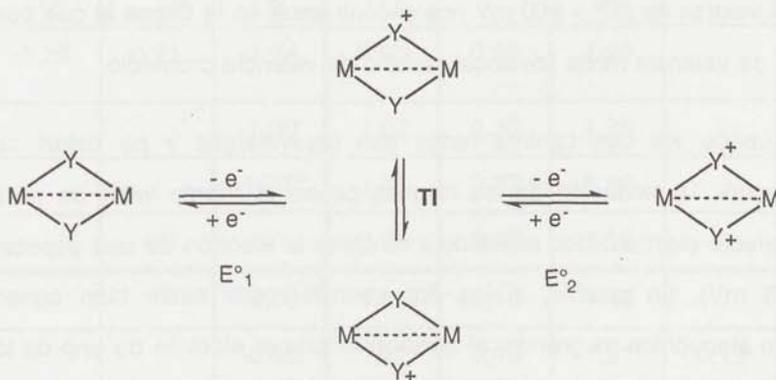
La cuestión de la conexión electrónica o "comunicación electrónica" entre dos centros redox (o mitades) en un compuesto binuclear resulta además de gran interés en

la construcción de dispositivos moleculares electrónicos tales como interruptores moleculares.¹⁶⁰

Los esquemas 34 y 35 pueden ayudar a comprender las RTE sobre complejos binucleares.



Esquema 33. Planteamiento general de dos oxidaciones reversibles y consecutivas centradas en los metales de complejos binucleares, donde TI = Transferencia de Intervalencia correspondiente a la transferencia de la carga de un lado al otro del complejo de valencia mixta.



Esquema 34. Planteamiento general de dos oxidaciones reversibles y consecutivas centradas en los ligandos puente de complejos binucleares que poseen al menos dos ligandos puente idénticos.

* Si suponemos TE centradas en los metales se pueden considerar dos rutas de comunicación entre ambos lados del complejo (**esquema 33**):

- La de los ligandos puente (comunicación a través de los ligandos puente).

- La de la interacción M-M (comunicación electrónica directa a través del enlace M-M).

* Si suponemos TE centradas en los ligandos (**esquema 34**) la comunicación electrónica sólo tiene lugar a través de los metales que hacen "puente" entre los dos centros redox del complejo.

Los valores de potencial E°_1 y E°_2 se obtienen a partir de los experimentos electroquímicos de VC o de VDI. La transferencia de intervalencia (TI) en el complejo de valencia mixta, se observa en el NIR y proporciona información sobre la naturaleza del compuesto de valencia mixta (clase I, II ó III).

La diferencia de potencial, $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1$, es una medida del grado de conexión electrónica entre dos centros redox. Así, cuando $\Delta E^{\circ} = 0$ no existe conexión; cuando $0 < \Delta E^{\circ} < 200$ mV estamos en complejos de valencia mixta localizada o **Clase II**; y cuando los valores de $\Delta E^{\circ} > 200$ mV nos encontramos en la **Clase III** que corresponde a complejos de valencia mixta "deslocalizada" o de valencia promedio.

Cuando los dos centros redox son equivalentes y no están conectados electrónicamente, la oxidación de los mismos ocurre al mismo valor de potencial (en realidad, el efecto electrostático asociado a arrancar el electrón de una especie cargada es de 0,036 mV). En cambio, si los dos centros redox están bien conectados, el acoplamiento electrónico es grande: al arrancar el primer electrón de uno de los centros redox, el "otro" se ve afectado, y arrancar un segundo electrón requiere una energía diferente, por lo que la segunda oxidación se observa a un valor de potencial bastante alejado del que le corresponde a la primera. Por supuesto, un tratamiento análogo se podría hacer considerando reducciones reversibles.

Complejos Binucleares (25), (30) y (31)

En los voltamogramas de los complejos binucleares (25), (30) y (31) se observan dos ondas a oxidación que salvo excepción son reversibles. Los potenciales

estándar asociados a dichas ondas son muy elevados y se corresponderían con "cores" $[\text{Pd}_2]^{5+}$ y $[\text{Pd}_2]^{6+}$. A pesar de que no se ha producido una caracterización adecuada, la representación $[\text{Pd}_2]^{5+}$ no puede extrapolarse a que el electrón desapareado pertenezca a un SOMO centrado en los metales. De hecho, en sistemas relacionados, $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNC(H)NR})_4]$ (**32**),¹³² en los que se aísla la especie correspondiente a una unidad $[\text{Pd}_2]^{5+}$, tanto los espectros de RSE como las estructuras y los cálculos de OM son consistentes con una descripción para el SOMO con más participación de los ligandos que de los centros metálicos. Por analogía, podemos proponer que en nuestro caso las oxidaciones están, probablemente, centradas en el ligando, o dicho de otro modo el orbital del que se retira el electrón (HOMO) tiene poca participación del metal.

Tabla IX. Datos de voltametría cíclica de los complejos a los que se refiere este apartado.*

comp. (n°)	$E_2^{\circ}(\text{red})$ (V)	ΔE° (V)	$E_1^{\circ}(\text{red})$ (V)	$E_1^{\circ}(\text{ox})$ (V)	ΔE° (V)	$E_2^{\circ}(\text{ox})$ (V)	ΔE° (V)	$E_3^{\circ}(\text{ox})$ (V)
<i>trans</i> - (25)	-1,25	0,21	-1,04	0,90	0,39	1,29		
(30)			-1,00 ⁱ	1,02	0,33	1,35		
(31)			-1,23 ^{cr}	1,07	0,33	1,40		
(32) [#]				0,81	0,38	1,19		
(27)			-0,58	1,33	0,13	1,46		
(28)			-0,65	1,22	0,15	1,37	0,19	(1,56)
(29)			-1,09 ⁱ	1,09	0,22	1,31		

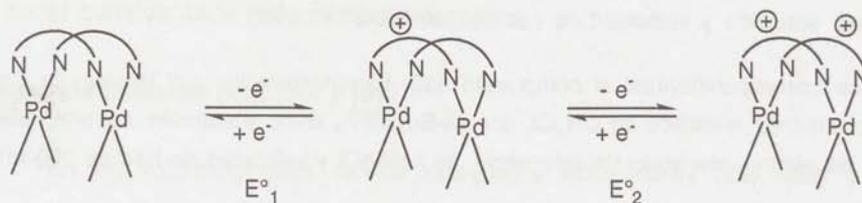
* Todos los experimentos de voltametría cíclica fueron realizados en CH_2Cl_2 con $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte, electrodo de trabajo de bola de platino, electrodo de referencia de calomelanos saturado y velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Los datos correspondientes al compuesto (**32**) fueron tomados del trabajo de Cotton y col.¹³². Experimento realizado en CH_2Cl_2 con $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte, electrodo de trabajo de platino, electrodo de referencia de Ag/AgCl y velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

De los datos experimentales recogidos en la **tabla IX** se extrae que en todos los complejos binucleares con al menos dos ligandos triazenuro puente se observan acoplamientos electrónicos ΔE° entre 0,33 y 0,39 V. Estos valores son sensiblemente inferiores a los encontrados en sistemas binucleares con triazenuros puente, pero basados en Rh, donde los valores de ΔE° se sitúan por encima de 1 V, pero en esos sistemas ha quedado bien establecido que la interacción entre los centros de Rh se realiza vía $M-M^{162}$ (ver **esquema 33**).

Para el complejo (25) se observa el mayor valor de ΔE° (0,39 V) que puede atribuirse a una mayor flexibilidad estructural que permitirá a los triazenuros puente disponerse del modo más cómodo para facilitar la conexión electrónica. Todo ello en consonancia con lo observado por otros autores respecto a la rigidez de los puentes que conectan centros redox.¹⁶⁵

Es conocido que el número de puentes que conectan dos centros redox modifica la comunicación electrónica y por tanto el valor de ΔE° .¹⁵² Los complejos (25), (30), (31) y (32), que tienen diferentes números de ligandos puente (de dos a cuatro), presentan valores de $\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$, entre 0,33 y 0,39 V (**tabla XI**) sorprendentemente parecidos. Si las TE se encontrasen centradas en los átomos de paladio los valores de ΔE° deberían verse fuertemente afectados el número de los ligandos puente. Por otro lado, si las TE estuviesen centradas en el metal se lograría la conexión directa $M \cdots M$ que, como en el caso del Rh, proporciona grandes valores de ΔE° . Por lo tanto, podemos concluir que las oxidaciones de todos los complejos anteriores se encuentran centradas en los ligandos puente, y que las conexiones entre los centros redox se producen a través de dos átomos de paladio, ver **esquema 35**.



Esquema 35.

En suma, fruto de lo observado en nuestros complejos y en otros binucleares "face-to-face"^{115,162,163} nos atrevemos a afirmar que la medida de la comunicación electrónica entre dos centros redox (ΔE°) de un complejo binuclear proporciona información sobre la estructura electrónica del complejo de valencia mixta.

Así, valores de $\Delta E^\circ > 1V$ se observan cuando el SOMO está centrado en los metales. Los valores de $\Delta E^\circ < 0,4V$ encontrados siempre en nuestros complejos indican, en nuestra opinión, ausencia de participación del paladio en el SOMO del complejo.

A modo de conclusión diremos que en complejos binucleares que permiten solapamiento directo de los metales, como es el caso de todos los complejos antes mencionados, cuando los valores de comunicación electrónica se encuentran por debajo de 0,5 V se puede predecir que la transferencia electrónica está centrada en el ligando y no en el metal.

Transferencias Electrónicas Reversibles en Complejos Tetranucleares

La interpretación de los registros de voltametría cíclica que podemos obtener trabajando con complejos tetranucleares, requiere algunas consideraciones previas. En primer lugar hay que tener en cuenta que, aunque desde una aproximación "químico-inorgánica" tenemos inclinación a pensar en el átomo metálico como el lugar sobre el que ocurren las transferencias electrónicas, es posible que sea en los ligandos donde éstas tienen lugar. Éstos son los dos puntos de vista extremos entre los cuales, como siempre, se encontrarán la mayoría de los casos reales. Sólo la determinación de la estructura electrónica, de HOMOs y SOMOs de las especies que difieren en un electrón, nos permitirá asignar inequívocamente el lugar sobre el que ocurre la TE. Sin embargo, ello requiere poder aislar y caracterizar el par redox, lo cual no siempre es posible. A pesar de ello, el intento de asignar las transferencias electrónicas a "centradas en el metal" o "centradas en el ligando", sin disponer de la estructura electrónica del par redox es muy común.

Desde un enfoque puramente electroquímico, el perfil del voltamograma esperado para un complejo "M₄L₄" será el de un tetrámero [(ML)₄], es decir, el de una especie con cuatro centros redox (ML), término más indefinido y más conveniente si se ignora la naturaleza de HOMOs y SOMOs. A los efectos de la discusión siguiente, es indiferente que el lector considere al metal o al ligando como centro redox, lo único importante es que se trata de una especie con cuatro centros redox.

La discusión que se realiza a continuación se refiere a lo que le ocurre a una especie cuando comenzamos a barrer potenciales en la celda electroquímica, es decir cuando comenzamos a oxidar o a reducir. La discusión es igualmente válida si pensamos en barridos de potencial hacia oxidación o hacia reducción.

Caso A) No existe conexión entre los cuatro centros redox (sin conexión)

Si todos los centros redox son químicamente equivalentes aparecerá una sola onda correspondiente a una transferencia de 4 electrones. La única onda cumplirá el criterio $\Delta E(V) = 0,059/1$.¹⁵²

Caso B) Existe conexión electrónica entre los cuatro centros redox (con conexión)

Si todos los centros redox son químicamente equivalentes. Se observan cuatro ondas separadas a distancias iguales, ΔE° , que corresponde al grado de conexión (de acoplamiento) entre los cuatro "sitios redox". Cada onda deberá cumplir el criterio $\Delta E(V) = 0,059/1$. Es por ejemplo el caso de los complejos con cores "Fe₄(μ-S)₄" modelo de las proteínas Fe-S o ferredoxinas (ver estructura en la **figura 28**).

Entre los dos casos extremos de una sola onda y cuatro ondas separadas a intervalos iguales podremos encontrarnos muchos perfiles intermedios dependiendo de:

- El valor de potencial al que ocurran las transferencias electrónicas. Algunas TE pueden no verse por estar fuera del rango de potencial en el que nos permite trabajar el disolvente.

- Si los centros redox son equivalentes pero tienen varios tipos de conexión (dos en el caso los complejos tetranucleares que veremos después), las ondas aparecerán a intervalos ΔE° diferentes que nos informan sobre los tipos de conexión ya que el valor de E° es idéntico para cada uno de los cuatro centros redox por separado.
- Si los centros redox no son equivalentes, entonces los valores de ΔE° dependen no sólo de las diferentes conexiones que existan entre los centros redox sino de los diferentes valores de E° esperados para cada uno de los centros redox por separado. En esos casos, extraer algún tipo de información se complicará considerablemente.

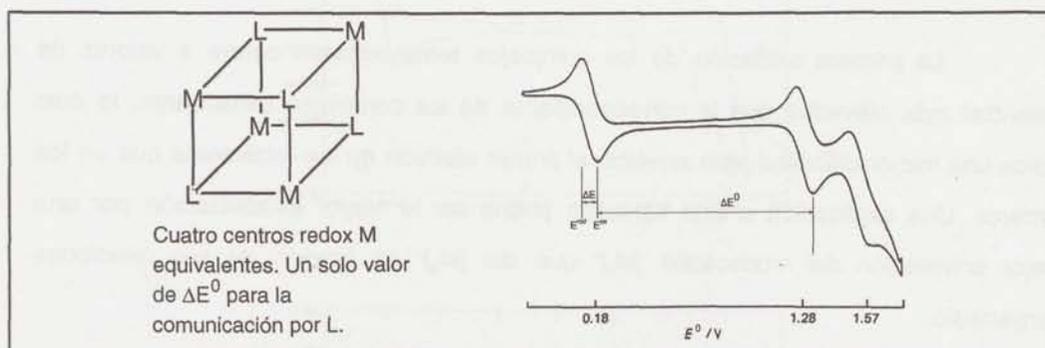


Figura 28.

notas:

ΔE , en la clasificación anterior es la separación entre la respuesta anódica y la catódica para una oxidación (o al revés, si se trata de una reducción) de una onda determinada del voltamograma cíclico. $\Delta E = 0,059/n$ V, donde n es el número de electrones intercambiados en la transferencia considerada, es uno de los criterios de reversibilidad que ha de cumplir un proceso electroquímico. En la práctica, el valor 0,059 V suele ser mayor debido a efectos del disolvente.

ΔE° , se refiere a la separación entre dos valores de E° .

En la **figura 28** se ha elegido un voltamograma que permite ilustrar ambos parámetros.

Complejos Tetranucleares (27), (28) y (29)

En la **figura 29** se muestran los voltamogramas de los complejos tetranucleares (27), (28) y (29). Una primera inspección de la figura nos indica la presencia de transferencias electrónicas reversibles e irreversibles.

En los voltamogramas de los complejos tetranucleares se observan dos oxidaciones reversibles. Los potenciales estándar asociados a dichas ondas son muy elevados, y lo mencionado anteriormente sobre la naturaleza del HOMO de los complejos binucleares [(25), (30) y (31)] sirve para los complejos tetranucleares (27), (28) y (29).

La primera oxidación de los complejos tetranucleares ocurre a valores de potencial más elevados que la correspondiente de los complejos binucleares, lo cual indica una mayor dificultad para arrancar el primer electrón en los tetrámeros que en los dímeros. Una explicación a esta variación podría ser la mayor estabilización por una mejor solvatación del monocatión $[M_2]^+$ que del $[M_4]^+$ en función de sus relaciones carga/radio.

Por otro lado, habiendo aceptado que las oxidaciones están centradas en el ligando triazenuro puente, es razonable que la diferente naturaleza de los grupos en posición *trans* a dicho ligando modifique el primer potencial de oxidación.

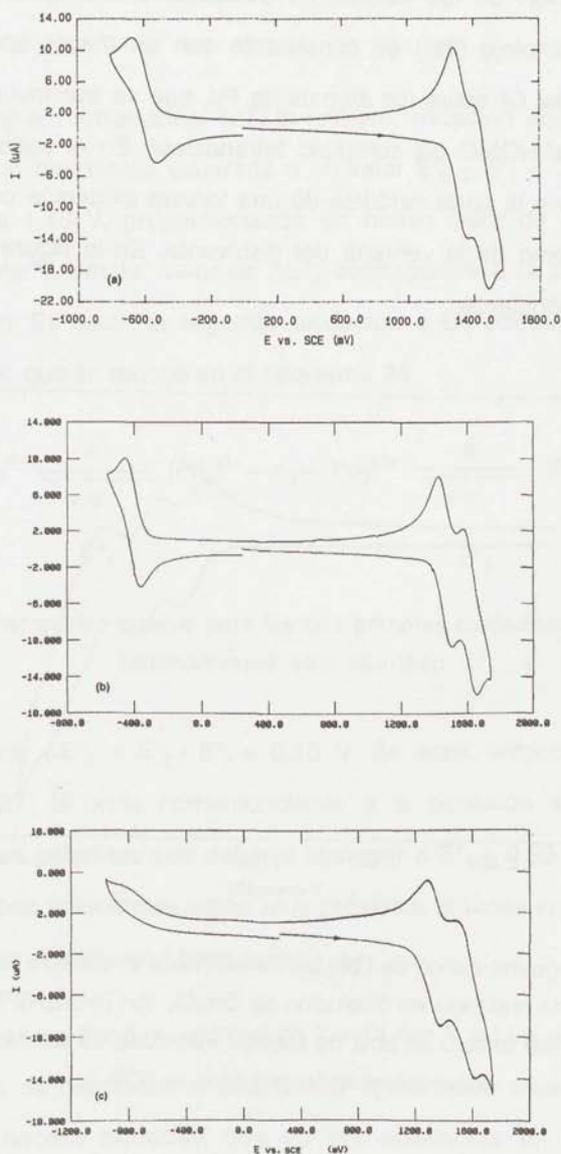


Figura 29. Voltamogramas cíclicos de los complejos tetranucleares (a) (27), (b) (28) y (c) (29), experimentos realizados en disolución de CH_2Cl_2 con $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referidos al SCE.

La modificación de los valores de oxidación introducida en el cambio del ligando Cl por el I (complejo **(28)**) es consistente con un mayor aporte de densidad electrónica del I que del Cl sobre los átomos de Pd, que se transmitiría a los ligandos triazenuro y afectaría al HOMO del complejo tetranuclear. En el yodo-derivado **(28)** es además posible observar la parte catódica de una tercera oxidación cuya parte anódica se solapa con el extremo de la ventana del disolvente. En la **figura 30** se recoge el voltamograma correspondiente.

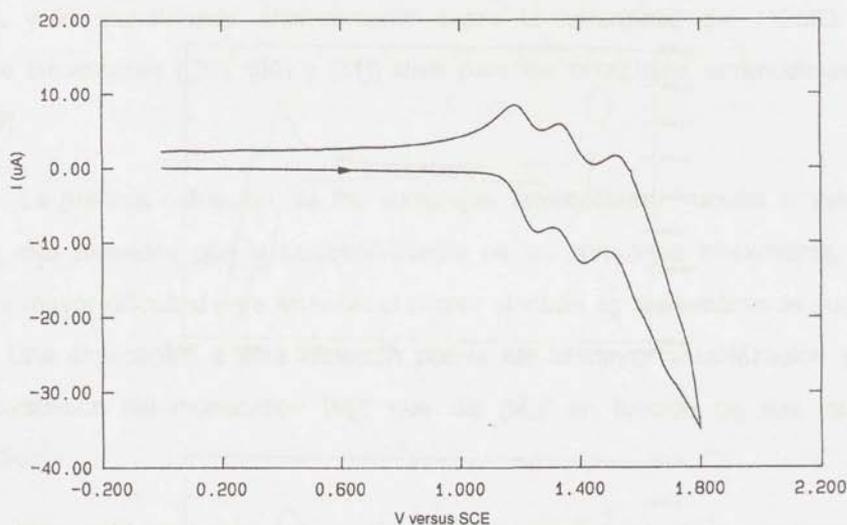


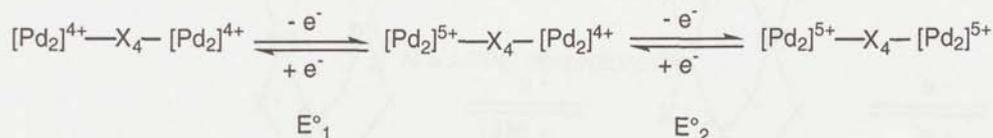
Figura 30. Voltamograma cíclico de **(28)** barriendo hasta el extremo de la ventana del disolvente, experimento realizado en disolución de CH_2Cl_2 con $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido 200 mVs^{-1} . Los potenciales están referidos al SCE.

La interpretación del voltamograma cíclico de la **figura 30** requiere algunas consideraciones que realizamos a continuación.

Si admitimos que las oxidaciones de los complejos binucleares **(25)**, **(30)** y **(31)** están centradas en los ligandos triazenuro, tal como se aceptó para el complejo **(32)** con ligandos formamidinato,¹³² entonces las oxidaciones de los complejos tetranucleares

(27), (28) y (29) con gran probabilidad se encontrarán centradas en los ligandos correspondientes.

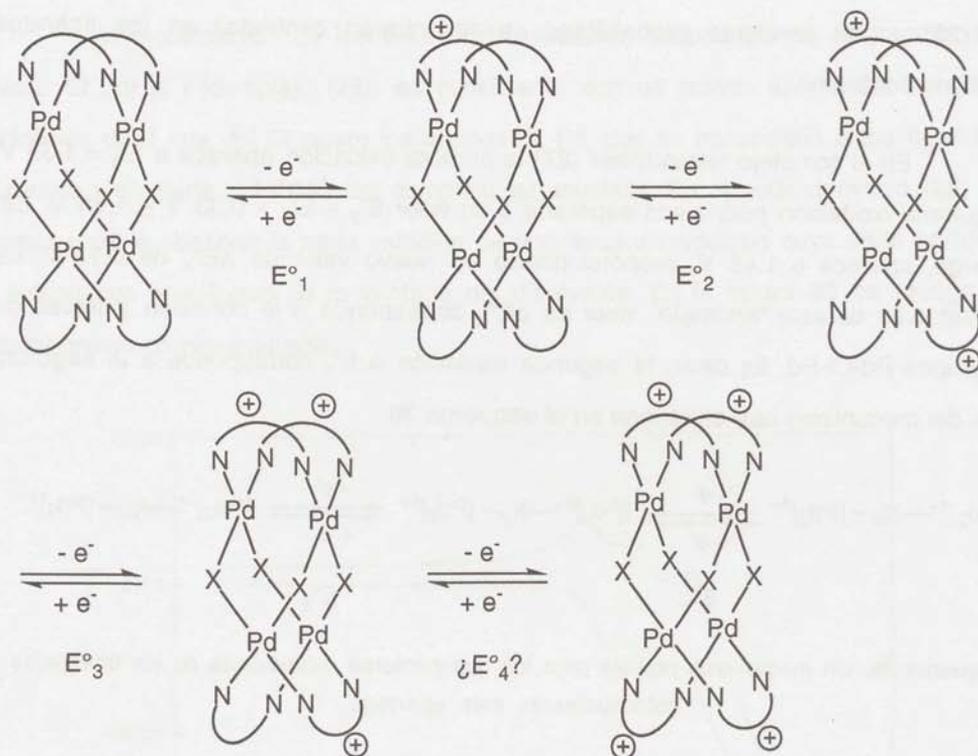
En el complejo tetranuclear (27) la primera oxidación aparece a $E^{\circ}_1 = 1,33$ V, la siguiente oxidación podríamos esperarla a un valor $E^{\circ}_2 \simeq E^{\circ}_1 + 0,33$ V $\simeq 1,66$ V. Sin embargo, aparece a 1,46 V, proporcionando un nuevo valor de ΔE°_A de 0,13 V. La interpretación de este "anómalo" valor de ΔE°_A corresponde a la conexión a través de dos grupos Pd-Cl-Pd. Es decir, la segunda oxidación a E°_2 corresponde a la segunda etapa del mecanismo que se recoge en el **esquema 36**.



Esquema 36. Un mecanismo posible para las dos primeras oxidaciones de los complejos tetranucleares este apartado.

Por lo tanto $\Delta E^{\circ}_A = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = 0,13$ V. Se echa entonces de menos en el voltamograma de (27) la onda correspondiente a la conexión entre los triazenuros puente a través de los paladios, que debería aparecer a $E^{\circ}_1 + 0,33$ V $\simeq 1,66$ V o a $E^{\circ}_2 + 0,33$ V $\simeq 1,79$ V, ambos potenciales están muy próximos al límite superior del disolvente lo que probablemente dificulta su observación.

Como ya se ha dicho, el cambio de $X = \text{Cl}$ por $X = \text{I}$ en el complejo (28) hace que todas las ondas se desplacen a potenciales ligeramente más bajos (ver **tabla IX**) permitiendo ver la tercera oxidación que no era observada en el complejo (27), y apoyando la interpretación de cómo se producen las sucesivas oxidaciones y que se expresa gráficamente en el **esquema 37**.



Esquema 37.

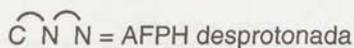
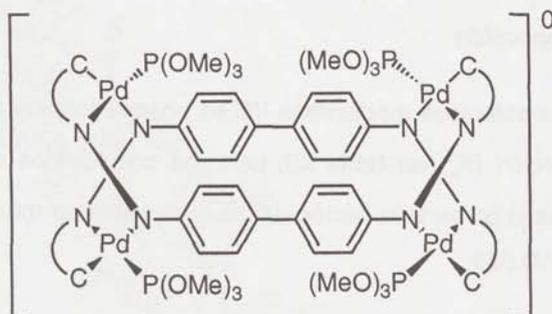
A la vista de de los resultados es posible predecir la existencia de una cuarta oxidación que debería aparecer a un potencial $E^{\circ}_4 = E^{\circ}_3 + \Delta E^{\circ}_A$ (ver **tabla X**).

Tabla X. Datos de voltametría cíclica del complejo (28)

compuesto	E°_1 (V)	E°_2 (V)	E°_3 (V)	E°_4 (V)
(28)	1,22 V	1,37 V	1,56 V	"1,71 V"
ΔE° (V)		0,15	0,19	"0,15"
		0,34		
		"0,34"		

La observación de las cuatro ondas podría realizarse utilizando ligandos que aporten mucha densidad electrónica facilitando la oxidación. Tal es el caso del complejo

tetranuclear (33) que se recoge en la figura siguiente y cuyos potenciales aparecen en la tabla XI.³



(33)

Tabla XI. Datos de voltametría cíclica del complejo (33).*

compuesto	E°_1 (V)	E°_2 (V)	E°_3 (V)	E°_4 (V)
(33)	-0,51	-0,32	0,22	0,44
ΔE° (V)		0,19		0,22
		0,73		
			0,76	

* Fuente: cita número 3.

Para el complejo (33) se observan dos valores de ΔE uno para cada uno de los dos tipos de puentes (C-C ó N-N) que producen acoplamiento electrónico. El primero $\Delta E^{\circ}_1 = 0,19$ V y $0,22$ V y el segundo $\Delta E^{\circ}_2 = 0,73$ V y $0,76$ V, lo que indica una enorme diferencia entre la capacidad de conexión de ambos puentes. La diferencia de $0,03$ V entre $0,19$ V y $0,22$ V, así como entre $0,73$ V y $0,76$ V debe estar relacionada con el efecto electrostático mencionado anteriormente.

Por lo tanto, para determinar el acoplamiento electrónico por las dos posibles rutas es necesario observar al menos tres ondas. Pensando en términos de oxidación, la

distancia entre las dos primeras ondas reversibles corresponde al acoplamiento electrónico menor y la distancia entre la primera y la tercera al mayor.

Constantes de Comproporción

De los valores obtenidos mediante la VC es posible calcular las constantes de equilibrio de comproporción (K_c , ver **tabla XII**) para los compuestos de valencia mixta que se deben formar tras la primera oxidación de los complejos tetranucleares a partir de la expresión: $K_c = 10^{\Delta E^\circ/0,059}$.

Tabla XII. Costantes de comproporción calculadas para los complejos de los que trata este apartado.

comp. (nº)	$E_1^\circ(\text{ox})$ (V)	ΔE° (V)	$E_2^\circ(\text{ox})$ (V)	ΔE° (V)	$E_3^\circ(\text{ox})$ (V)	K_c	K_c'
(27)	1,33	0,13	1,46			159,7	
(28)	1,22	0,15	1,37	0,19	(1,56)	348,6	1660,1
(29)	1,09	0,22	1,31			5355,7	
(32) [#]	0,81	0,38	1,19			$2,8 \cdot 10^6$	
(31)	1,07	0,33	1,40			$3,9 \cdot 10^5$	
(30)	1,02	0,33	1,35			$3,9 \cdot 10^5$	
<i>trans</i> -(25)	0,90	0,39	1,29			$4,1 \cdot 10^6$	

Incluso para el valor de ΔE° más pequeño se obtiene una K_c superior a 100, es decir, que el compuesto de valencia mixta es estable hacia la desproporción. No obstante, el elevado potencial impide abordar su síntesis con perspectivas de éxito. La síntesis de tales especies de valencia mixta requiere modificar los potenciales hasta hacerlos más accesibles, y ello probablemente pasa por la sustitución de los ligandos por otros que aporten más densidad electrónica como en el caso de (33). Alternativamente, la espectroelectroquímica podría aportar datos sobre la naturaleza de los compuestos de valencia mixta.



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.0. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Únicamente las reacciones con reactivos sensibles al aire se llevaron a cabo bajo N_2 seco.

Los disolventes para síntesis se han destilado mediante los procedimientos estándar. Aquellos disolventes utilizados en electroquímica sufrieron un tratamiento previo a ser destilados.¹⁶⁷

Puesto que la mayoría de los compuestos obtenidos son estables en contacto con la atmósfera, las operaciones habituales (filtración, cromatografía, cristalización, etc.) se realizaron al aire. La manipulación de aquellos compuestos inestables al aire se realizó siempre bajo atmósfera de nitrógeno.

La manipulación de aquellos compuestos inestables frente a la luz se realizó siempre protegiendo todo el material de vidrio con lámina de aluminio.

Las cromatografías se llevaron a cabo con gel de sílice comercial (Merk, 100-200 mesh).

Igualmente, la preparación de disoluciones para resonancia magnética nuclear se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados también fueron desoxigenados antes de su uso.

3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

3.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Estas medidas fueron realizadas en un microanalizador Perkin-Elmer 2400 CHN de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid y por el Departamento de Microanálisis de la *School of Chemistry* de la Universidad de Bristol.

3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un Perkin-Elmer 843 con rango de frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} y un Nicolet FT-IR *Impact* 410 con intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para los espectros de infrarrojo en disolución se utilizaron celdas de cloruro sódico con espaciadores de 0,1 mm. Los espectros en fase sólida se realizaron en pastilla de bromuro potásico.

3.1.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los espectros de RMN de ^1H se han registrado en los siguientes espectrómetros: Bruker AF 80 y Varian VXR-200S equipado con unidad de temperatura variable de la Universidad de Burgos; Bruker ARX-300 y Bruker AC-300 de la Universidad de Valladolid equipados con unidad de control de temperatura VT-100; Jeol GX270 de la Universidad de Bristol; y Varian *Mercury* 400-Vx de *Esteve Química S.A.* de Barcelona.

Los desplazamientos químicos δ se dan en ppm respecto del $\text{Si}(\text{Me})_4$.

3.1.4. DIFRACCION DE RX

La determinación estructural mediante difracción de RX llevada a cabo para el compuesto (14) de esta memoria, fue realizada por el Dr. Daniel Miguel y el Dr. Santiago Granda de la Universidad de Oviedo. El estudio difractométrico de los compuestos (20) y *trans*-(25) fue resuelto por el Prof. A. Guy Orpen y Simon D. Politzer, mientras que el de (31) fue realizado por el Prof. A. Guy Orpen y Stephen W. Hickman, de la Universidad de Bristol (el difractómetro utilizado fue un Siemens R3m).

3.1.5. VOLTAMETRÍA CÍCLICA, VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE IMPULSOS Y ELECTROLISIS A POTENCIAL CONTROLADO

El estudio electroquímico de *trans*-(25) fue realizado por el Prof. Neil G. Connelly de la Universidad de Bristol, utilizando un potenciostato EG&G modelo 273 utilizando una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó disco de platino; como electrodo auxiliar, hilo de platino; y como electrodo de referencia el de calomelanos saturado.

El estudio electroquímico del resto de las especies se realizó en un equipo EG&G VersaStat, utilizando una celda de tres electrodos idéntica a la descrita en el párrafo anterior, excepto por el electrodo de trabajo que fue de bola de platino.

En todos los casos, se utilizaron como referencias internas el ferroceno o el decametilferroceno (dependiendo de la zona potenciales objeto de estudio), asignando a las referencias los potenciales que les corresponde según el disolvente utilizado. Como electrolito soporte se utilizó siempre la sal *n*-Bu₄NPF₆ en concentración aproximada 0,1 M.

Las disoluciones de los complejos se prepararon en CH₂Cl₂, CH₃CN y THF (según los casos), trabajando con concentraciones 1 M.

3.1.6. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

El comportamiento ácido-base de los complejos (9)-(12) y (14) se estudió en colaboración con el Prof. José M. Leal, la Dra. Begoña García y el Dr. Saturnino Ibeas y el Ldo. José L. Diez-Izarra del Área de Química Física de la Universidad de Burgos.

Los equilibrios ácido-base dependientes del pH fueron registrados en un espectrofotómetro Milton Roy 3000 utilizando disoluciones en mezclas DMSO/H₂O (1:9). Los distintos valores de pH se ajustaron con disoluciones acuosas de NaOH.

Los espectros de absorción de los compuestos (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18) a los que se les realizó estudio fotofísico fueron registrados con un espectrofotómetro Perkin-Elmer λ6.

3.1.7. FLUORIMETRÍA

Como ya se ha recogido en otros lugares el comportamiento fotofísico y fotoquímico de los complejos (1), (5), (9)-(12), (14), (15) y (18) se estudió en colaboración con el Prof. Mauro Maestri del Departamento Químico "G. Ciamician" de la Universidad de Bolonia (Italia). Todos los aparatos que se mencionan en este apartado pertenecen al citado Centro.

Los espectros de emisión (no corregidos) fueron obtenidos con un Perkin-Elmer LS50 espectrofluorímetro, equipado con un fototubo Hamamatsu R928.

Los periodos de vida medios se midieron con un contador de fotones Edinburgh 199 DS.

Los rendimientos cuánticos de emisión se refirieron a una disolución acuosa (con un contenido en aire equilibrado) de [Ru(bpy)₃]²⁺.^{168,169}

3.1.8. CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES

Los estudios teóricos cuyos resultados se discuten en el apartado **2.2.2.A.** fueron realizados por el Dr. José Vicente Cuevas del Área de Química Inorgánica de la Universidad de Burgos utilizando el programa CACAO.¹⁷⁰

3.1.9. SIMULACIÓN DE ESPECTROS DE RMN

Los espectros de RMN de ¹H de (20) a distintas temperaturas, empleados en el apartado **2.2.2.C.**, se simularon numéricamente por medio del programa DNMR6.¹⁵⁴

3.2. PREPARACIÓN DE PRODUCTOS DE PARTIDA

En la tabla siguiente se recogen las citas bibliográficas en las que se describen los métodos preparativos de los compuestos de partida empleados. El resto de los reactivos, salvo que se indique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin ulterior purificación. Aunque el método preparativo del complejo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_4]$ ($\text{R} = p\text{-Tol}$) se describe en la referencia nº 83 de la bibliografía, en el apartado 3.3.23. se incluye un método alternativo.

Tabla XIII. Referencias bibliográficas de la preparación de compuestos de partida y reactivos empleados.

Compuesto	Referencia
2-APyPH	146
2-APyMePH	146
RNNN(H)R	146
RNC(Me)N(H)R	164
$[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$	171
$[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$	155

3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS, ANALÍTICOS Y ELECTROQUÍMICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.3.1.	[PdCl ₂ (2-APyPH)]	(1)
--------	-------------------------------	-----

A la disolución que se obtiene por agitación de 0,82 g (4,62 mmol) de PdCl₂ en MeOH (aproximadamente 100 ml) con 0,391 g (924 mmol) de LiCl, se añaden 0.975 g (4.62 mmol) de 2-APyPH y 4 gotas de HCl del 35%. Se observa inmediatamente la formación de un polvo de color amarillo brillante, y se deja la mezcla bajo agitación durante 24 h para que la reacción transcurra hasta el producto deseado. El precipitado se aísla por filtración y se lava con metanol y después con éter, y se seca a vacío. Se obtienen 1,56 g (86%) de un sólido microcristalino de color amarillo brillante.

El complejo (1) se puede recristalizar en acetonitrilo, obteniéndose de esta manera cristales de color rojo intenso y con forma rómbica.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3249(d); $\nu(\text{C=N})$: 1592(f); $\nu_{\text{asim}}(\text{PdCl}_2)$: 348(d); $\nu_{\text{sim}}(\text{PdCl}_2)$: 321(d) cm⁻¹.

RMN de ¹H: (DMSO-d₆, 80 MHz) δ 9,03 (d, H⁶); 8,72 (td, H⁴); 8,25 (m, H³ + H⁵);... 2,36 (s, Me) ppm.

VC: (CH₂Cl₂, velocidad de barrido 200 mV·s⁻¹) E_p (red) = -0,82 V; E_p (ox) = 1,55 V

Análisis calculados para C₁₃H₁₃Cl₂N₃Pd: C, 40,18; H, 3,37; N, 10,81. Encontrados: C, 40,30; H, 3,20; N, 10,76.

3.3.2.	[PdCl₂(2-APyMePH)]	(2)
--------	--------------------------------------	-----

A una disolución de Li₂[PdCl₄] que se obtiene por agitación de 0,73 g (4,11 mmol) de PdCl₂ y 347 mg (8,22 mmol) de LiCl en 50 ml de MeOH con 1,01 g (4,46 mmol) de 2-APyMePH (se utiliza exceso de ligando porque este no fue purificado). Después de 1 h bajo agitación, se recoge un precipitado de color rojo intenso que se lava con MeOH y después con éter. Se seca a vacío y se obtienen 1,00 g (60%).

IR: (KBr) $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1594(f); $\nu_{\text{asim}}(\text{PdCl}_2)$: 343(d); $\nu_{\text{sim}}(\text{PdCl}_2)$: 319(d) cm⁻¹.

RMN de ¹H: (DMSO-d₆, 80 MHz) δ 8,50 (m, H⁶); 8,37 (m, H³ + H⁴); 7,90 (m, H⁵);... 3,37 (s, N-Me); 2,53 (s, Me) ppm.

Análisis calculados para C₁₄H₁₆Cl₂N₃Pd: C, 41,66; H, 3,99; N, 10,41. Encontrados: C, 41,84; H, 3,65; N, 10,44.

3.3.3.	[Pd(2-APyPH-H)Cl]	(5)
--------	--------------------------	-----

Método A

A 1 g (2,57 mmol) de compuesto (1) en 100 ml de CH₂Cl₂ se añaden 0,26 g (0,35 ml, 2,57 mmol) de NEt₃. La mezcla se mantiene bajo agitación durante 24 horas, al cabo de las cuales se aísla por filtración un precipitado de color naranja. El compuesto se recristaliza desde DMSO-EtOH. Se obtienen 0,75 g (83 %) de un sólido microcristalino de color naranja.

Método B

A una suspensión de 200 mg (0,51 mmol) de compuesto (1) en 50 ml de acetona se añaden 148 mg (0,51 mmol) de TIBF₄. Después de 4 h bajo agitación a temperatura ambiente, se aísla un sólido por filtración. Con DMSO caliente se extrae del sólido

anterior el complejo (5). Por filtración con Kieselgur* (el asterisco designa que el Kieselgur fue previamente tratado con HBF_4 diluido, lavado varias veces con agua destilada y secado en la estufa) se eliminó el TlCl formado. A la disolución de (5) en DMSO se añade EtOH. Se obtienen 137 mg (78%) de un sólido de color naranja y aspecto cristalino.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3230(m); $\nu(\text{C=N})$: 1593(f); $\nu(\text{Pd-Cl})$: 327(d) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (DMSO- d_6 , 80 MHz) δ 8,30 (dd, H^6); 8,00 (td, H^4); 7,55 (m, $\text{H}^3 + \text{H}^5$);... 2,32 (s, Me) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) E_p (red) $< -2,0 \text{ V}$; E_p (ox) $> 2,0 \text{ V}$

Análisis calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{Pd}$: C, 44,34; H, 3,43; N, 11,93. Encontrados: C, 44,47; H, 3,19; N, 11,98.

3.3.4.	[Pd(2-APyPH-H)(PPh₃)]Cl	(7)
--------	---	-----

A 100 mg (0.28 mmol) de (5) en 50 ml de CH_2Cl_2 se añaden 73 mg (0.28 mmol) de PPh_3 , se observa la disolución casi total del complejo de partida, la cual se consigue añadiendo exceso de PPh_3 . El compuesto se precipita con *n*-hexano y, para romper el aceite que se forma se utiliza éter etílico. El sólido se lava varias veces con éter, después se trata con CH_2Cl_2 , se añade *n*-hexano y se recoge un precipitado microcristalino de color naranja. Se obtienen 115 mg (60%).

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3472(m), 3407(m); $\nu(\text{C=N})$: 1595(f); otras bandas: 1091(f), 530(m) [PPh_3] cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 80 MHz) δ ...2,76 (s, Me) ppm

Análisis calculados para $C_{31}H_{27}ClN_3PPd \cdot CH_2Cl_2$: C, 54,90; H, 4,18; N, 6,00. Encontrados: C, 53,74; H, 4,22; N, 6,10.

3.3.5.	$[Pd(2-APyPH-H)\{P(OMe)_3\}]Cl$	(8)
--------	---------------------------------	-----

Se procede de forma semejante a la descrita para (7).

En la síntesis de (8) para 100 mg (0.28 mmol) de (5) se utilizaron 37 μ l (0,30 mmol, ligero exceso) de $P(OMe)_3$, y se obtuvieron 75 mg (56%) de un sólido sólido microcristalino de color rojo.

IR: (KBr) $\nu(N-H)$: 3425(m); $\nu(C=N)$: 1591(f); otras bandas: 1002(mf), 828(m), 764(m), 539(d) $[P(OMe)_3]$ cm^{-1} .

RMN de 1H : ($CDCl_3$, 80 MHz) δ 8,50 (m, H^6); 7,90 (m, H^3); ... 3,83 (d, $P(OMe)_3$, $^3J_{PH} = 13$ Hz); 2,67 (s, Me) ppm.

Análisis calculados para $C_{16}H_{21}ClN_3PPdO_3$: C, 40,35; H, 4,44; N, 8,88. Encontrados: C, 40,29; H, 4,09; N, 8,77.

3.3.6.	$[Pd(2-APyPH-H)(PPh_3)][BF_4]$	(9)
--------	--------------------------------	-----

En un matraz de 50 ml se prepara una suspensión de 100 mg (0.28 mmol) de (5) en 25 ml de acetona. A la mezcla sometida a agitación se añaden 73 mg (0.28 mmol) de PPh_3 observándose la casi total disolución del compuesto de partida. Se añaden 81 mg (0.28 mmol) de $TIBF_4$ e inmediatamente aparece precipitado blanco de $TiCl$ de aspecto esponjoso. Se mantiene la mezcla bajo agitación durante 1 hora. Al cabo de este tiempo se filtra con Kieselgur*. Se elimina el disolvente a vacío con suave calentamiento. Se añaden al sólido de color naranja 20 ml de CH_2Cl_2 obteniéndose una

disolución roja, algo enturbada por TlCl. Se vuelve a filtrar con Kieselgur* y se añade *n*-hexano, se concentra a vacío y se añade *n*-hexano varias veces para que precipite el compuesto. El sólido se aísla por filtración y se seca a vacío. Se obtienen 174 mg (92%) de un compuesto de microcristalino de color naranja.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H}) = 3277(\text{m})$; $\nu(\text{C=N}) : 1600(\text{f})$; otras bandas: 993, 530 $[\text{PPh}_3] \text{ cm}^{-1}$.

RMN de ^1H : (CD_3COCD_3 , 80 MHz) $\delta \dots 2,56$ (s, Me) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E_p(\text{red}) = -1,22 \text{ V}$; $E_p(\text{ox}) = 1,31 \text{ V}$

(CH_3CN , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E_p(\text{red}) < -2,0 \text{ V}$; $E_p(\text{ox}) = 1,40 \text{ V}$;

Análisis calculados para $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{N}_3\text{PPd}$: C, 55,92; H, 4,08; N, 6,31. Encontrados: C, 55,71; H, 3,83; N, 6,53.

3.3.7.	$[\text{Pd}(\text{2-APyPH-H})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{BF}_4]$	(10)
--------	--	------

Se procede de forma semejante a la descrita para (9).

En la síntesis de (10) para 100 mg (0.28 mmol) de (5) se utilizaron 35 μl (0.28 mmol) de $\text{P}(\text{OMe})_3$ y se obtuvieron 126 mg (84%) de un sólido cristalino de color naranja.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H}) : 3295(\text{m})$; $\nu(\text{C=N}) : 1609(\text{f})$; otras bandas: 997(mf), 837(f), 764(f), 544(d) $[\text{P}(\text{OMe})_3] \text{ cm}^{-1}$.

RMN de ^1H : (CD_3COCD_3 , 80 MHz) δ 8,79 (dt, H^6); 8,18 (td, H^3); 7,52 (m, H^4+H^5); ...3,95 (d, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $^3J_{\text{PH}} = 13 \text{ Hz}$); 2,54 (s, Me) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E_p(\text{red}) = -1,18 \text{ V}$; $E_p(\text{ox}) = 1,35 \text{ V}$

(CH₃CN, velocidad de barrido 200 mV·s⁻¹) E_p (red) <-2,0 V; E_p (ox) = 1,45 V;

Análisis calculados para C₁₆H₂₁BF₄N₃PPdO₃: C, 36,42; H, 4,01; N, 7,96. Encontrados: C, 36,64; H, 3,84; N, 8,30.

3.3.8.	[Pd(2-APyPH-H){P(OPh)₃}] [BF₄]	(11)
---------------	---	-------------

Se procede de forma semejante a la descrita para (9).

En la síntesis de (11) para 100 mg (0.28 mmol) de (5) se utilizaron 77 µl (0.28 mmol) de P(OPh)₃ y se obtuvieron 318 mg (78%) de un sólido microcristalino de color naranja.

IR: (KBr) ν(N-H) : 3277(m); ν(C=N) : 1581(f); otras bandas: 910, 600 [P(OPh)₃] cm⁻¹.

RMN de ¹H: (CD₃COCD₃, 80 MHz) δ 8,96 (dd, H⁶); 8,20 (td, H³); ...2,48 (s, Me) ppm.

VC: (CH₂Cl₂, velocidad de barrido 200 mV·s⁻¹) E_p (red) = -1,11 V; E_p (ox) = 1,34 V

Análisis calculados para C₃₁H₂₇BF₄N₃PPdO₃: C, 52,16; H, 3,18; N, 5,88. Encontrados: C, 51,85; H, 3,33; N, 5,99.

3.3.9.	[Pd(2-APyPH-H)(γ-pic)] [BF₄]	(12)
---------------	--	-------------

Se procede de forma semejante a la descrita para (9).

En la síntesis de (12) para 100 mg (0.28 mmol) de (5) se utilizaron 57 µl (0,28 mmol) de γ-pic y se obtuvieron 90 mg (60%) de un sólido microcristalino de color naranja.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3323 (m); $\nu(\text{C=N})$: 1595 cm^{-1} ; otras bandas: 817(d), 784(m), 756(m)[γ -pic] cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CD_3COCD_3 , 80 MHz) δ 8,91 (m, H^6);...2,58 (s, Me γ -pic); 2,53 (s, Me)

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Análisis calculados para $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{N}_4\text{Pd}$: C, 45,95; H, 3,85; N, 11,28. Encontrados: C, 45,67; H, 3,54; N, 11,24.

3.3.10.

[Pd(2-APyPH-H)(tht)][BF₄]

(13)

Se procede de forma semejante a la descrita para (9).

En la síntesis de (13) para 100 mg (0.28 mmol) de (5) se utilizaron 60 μl (0.28 mmol) de tht y se obtuvieron 92 mg (67%) de un sólido cristalino de color naranja.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3290(m), 3226(m); $\nu_{\text{asim}}(\text{S-CH}_2)$: 2860(m); $\nu(\text{C=N})$: 1595(f); $\delta(\text{S-CH}_2)$ 1425(d) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CD_3COCD_3 , 80 MHz) δ 8,30 (m, H^6); 8,11 (d, H^3); 7,70 (m, $\text{H}^4 + \text{H}^5$);...3,40 (m, 4H, tht); 2,47 (s, Me); 2,25 (m, 4H, tht);

Análisis calculados para $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_3\text{PdS}$: C, 41,53; H, 4,10; N, 8,55. Encontrados: C, 41,25; H, 4,03; N, 8,47.

3.3.11.

$[\{\text{Pd}(\text{2-APyPH-H})\}_2(\mu\text{-dppm})][\text{BF}_4]_2$

(14)

A una suspensión de (5) (200 mg, 0,57 mmol) en acetona (25 ml) se añaden dppm (109 mg, 0,28 mmol) y TIBF_4 (164 ml, 0,57 mmol). La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente durante una hora, al cabo de la cual se filtra con Kieselgur*. El disolvente se retira a vacío y el residuo se trata con CH_2Cl_2 (30 ml) y se vuelve a filtrar con Kieselgur*. La adición de *n*-hexano y la concentración de la mezcla induce la precipitación del complejo, que fue lavado con *n*-hexano (2 x 10 ml) y secado a vacío. Se obtienen así 316 mg (95%) de cristales de color rojo.

Cristales adecuados para el análisis de RX fueron obtenidos por lenta difusión de dietiléter sobre una disolución concentrada de (14) en acetonitrilo.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3288(m); $\nu(\text{C=N})$: 1596(f); 798(d), 727(d), 650(d) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CD_3COCD_3 , 80 MHz) δ ...4,97 (t, PCH_2P , $^2J_{\text{PH}} = 13$ Hz); 2,47 (s, 6H, Me) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E_p(\text{red}) = -1,30$ V; $E_p(\text{ox}) = 1,20$ V

Análisis calculados para $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{P}_2\text{Pd}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 48,93; H, 3,79; N, 6,58. Encontrados: C, 48,92; H, 3,86; N, 6,40.

3.3.12.

$[\{\text{Pd}(\text{2-APyPH-H})\}_2(\mu\text{-(4,4'-bpy)})][\text{BF}_4]_2$

(15)

Se procede de forma semejante a la descrita para (14).

En la síntesis de (15) para 200 mg (0,57 mmol) de (5), se utilizaron 42,2 mg (0,28 mmol) de 4,4'-bpy y se obtuvieron 161,2 mg (62 %) de un sólido cristalino de color naranja.

IR: (KBr) $\nu(\text{N-H})$: 3309(m); $\nu(\text{C=N})$: 1594(f) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (DMSO- d_6 , 80 MHz) δ 10,96 (s, N-H); 9,21 (m, $\text{H}^3 + \text{H}^6$); 8,32 (d, 4H, $J_{\text{AB}} = 6,2$ Hz, $\text{H}_A + \text{H}_{A'}$, bpy); 7,83 (d, 4H, $J_{\text{AB}} = 6,2$ Hz, $\text{H}_B + \text{H}_{B'}$, bpy); 7,49 (m, H^5); 8,12 (t, H^4); ...2,53 (s, 6H, Me) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , y CH_3CN) la baja solubilidad del complejo (15) impidió la caracterización electroquímica del mismo.

Análisis calculados para $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_8\text{Pd}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 42,40; H, 3,27; N, 10,69. Encontrados: C, 42,89; H, 3,83; N, 10,73.

3.3.13.

$[\text{Pd}(2\text{-APyPH-2H})]_n$

(16)

Se prepara una disolución de $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})\text{Cl}]$ (5) (200 mg, 0,57 mmol) en la menor cantidad de DMSO. Una vez que la disolución está perfectamente transparente se añade NaOMe/MeOH (0,27 M, 2,10 ml, 0,57 mmol), y se observa cambio brusco de color a azul muy intenso. Después de media hora sometido a agitación, se añade MeOH (20 ml) y precipita un compuesto de color azul muy oscuro. Se filtra y se lava varias veces con MeOH para eliminar el NaCl que también se forma.

Se obtienen 130 mg (58%) de un sólido pulverulento de color azul muy intenso.

IR: (KBr) $\nu(\text{C=N})$: 1588(mf); otras bandas: 1012(f) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (DMSO- d_6 , 80 MHz) sólo se observan señales anchas en las regiones del espectro en las que aparecen las bandas correspondientes a 2-APyPH para los demás complejos.

Análisis calculados para $C_{13}H_{11}N_3Pd$: C, 49,47; H, 3,51; N, 13,31. Encontrados: C, 49,15; H, 3,30; N, 12,97.

3.3.14.	[Pd(2-APyPH-2H)(PPh₃)]	(17)
---------	--	-------------

Método A

Se suspenden 200 mg (0,30 mmol) de [Pd(2-APyFH-H)(PPh₃)] [BF₄] (**9**) en 20 ml de THF y se añaden 1,1 ml (0,30 mmol) de una disolución metanólica de NaOMe (0,27 M), observándose cambio instantáneo de color a azul verdoso muy intenso. Después de 10 minutos sometida la mezcla a agitación se observa que la disolución es perfectamente transparente. Se lleva la disolución a sequedad eliminando el disolvente a vacío, después se añade tolueno. Se filtra con Kieselgur normal, se añade *n*-hexano y precipita un compuesto de color negro. Se obtienen 109 mg (65%).

Método B

A una suspensión del complejo (**16**) (94,7 mg, 0,30 mmol) en THF (20 ml) se añade PPh₃ (78,7 mg, 0,30 mmol) y se observa la formación de una disolución de color verde azulado muy intenso. Se filtra la disolución anterior con Kieselgur normal y se añade *n*-hexano (30 ml), y se forma un sólido de color negro. Se obtienen 115 mg (69%).

El compuesto (**17**) se puede recrystalizar bajo nitrógeno dejando difundir lentamente *n*-hexano sobre una disolución del compuesto en tolueno.

IR: (KBr) $\nu(C=N)$: 1588(mf); otras bandas: 1106(f), 558(d) [PPh₃] cm^{-1} .

RMN de ¹H: (CD₃COCD₃, 80 MHz) se observan señales anchas en las regiones del espectro en las que aparecen las bandas correspondientes a 2-APyPH para los demás complejos, y señales asignables a PPh₃, también anchas.

Análisis calculados para $C_{31}H_{26}N_3PPd \cdot CH_3SOCH_3$: C, 60,41; H, 4,91; N, 6,40.
Encontrados: C, 60,61; H, 4,36; N, 6,22.

3.3.15.	[Pd(2-APyMePH-H)]	(18)
---------	--------------------------	-------------

A una mezcla de (5) (100 mg, 0,28 mmol) y PPh_3 (73 mg, 0,28 mmol) en acetona (30 ml) se añade una disolución (0,27 M) de NaOMe (1,04 ml, 0,28 mmol) en MeOH. La mezcla cambia de color inmediatamente a azul oscuro. La adición de MeI (en exceso) y la agitación durante una hora a temperatura ambiente conduce a un sólido de color rojo. El disolvente se retira por filtración, y el residuo se lava con agua (2 x 5 ml), etanol (2 x 5 ml), y dietiléter (2 x 5 ml) y se seca a vacío. El tratamiento del sólido con dimetilsulfóxido (5 ml) y la adición de etanol (10 ml) proporciona el complejo (18) en forma de cristales rojos. Se obtienen 102 mg (80%).

IR: (KBr) $\nu(C=N)$: 1591(mf); otras bandas: 1400(mf) cm^{-1} .

RMN de 1H : (DMSO- d_6 , 80 MHz) δ 8,79 (m, H^6); 8,13 (td, H^4); ...3,35 (s, N-Me); 2,53 (s, Me) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido 200 $mV \cdot s^{-1}$) E° (red) = -1,34 V; E_p (ox) = 1,27 V.

Análisis calculados para $C_{14}H_{15}IN_3Pd$: C, 36,67; H, 3,29; N, 9,16. Encontrados: C, 36,56; H, 2,96; N, 8,97.

3.3.16.	[Pd(2-APyMePH-H)(PPh_3)][BF_4]	(19)
---------	---	-------------

Se prepara una suspensión de 150 mg (0,31 mmol) de (18) en acetona y se añaden 81 mg (0,31 mmol) de PPh_3 y 90 mg (0,31 mmol) de $TIBF_4$ y se deja bajo agitación durante 1 h. Después de filtrar con Kieselgur, la disolución se lleva a sequedad

eliminando el disolvente a vacío. El precipitado se trata con diclorometano y por adición de *n*-hexano se consigue precipitar el compuesto (**19**). Se obtienen 128 mg (58%) de un compuesto cristalino de color naranja.

IR: (KBr) $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1596(mf); otras bandas: 1049(f), 530(f) [PPh_3] cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 80 MHz) δ

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Análisis calculados para $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{N}_3\text{PPd}$: C, 56,45; H, 4,41; N, 6,17. Encontrados: C, 56,56; H, 4,46; N, 6,20.

3.3.17.

$[\text{Pd}(\text{2-APyPH-H})(\kappa^1\text{-RNNNR})]$

(20)

A una suspensión de (**5**) (300 mg, 0,85 mmol) en acetona (75 ml) se añade 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno (191,5 mg, 0,85 mmol). Después de agitar durante 5 min a temperatura ambiente, se añade una disolución (0,53 M) de NaOMe (1,60 ml, 0,85 mmol) en MeOH. La mezcla, que primero presenta color azul oscuro y a los 5 min es de color rojo anaranjado, se mantiene bajo agitación durante 90 min. Por filtración se recoge un sólido de color naranja, que se lava con MeOH (2 x 10 ml). Se obtienen 377 mg (82%) de un sólido microcristalino de color naranja.

Cristales adecuados para el análisis de RX fueron obtenidos por lenta difusión de dietiléter sobre una disolución concentrada de (**20**) en CH_2Cl_2 , manteniendo el sistema bajo nitrógeno y protegido de la luz.

IR:(KBr) 1591(mf), 1498(f), 1442(f), 1313(mf), 1333(mf), 1275(f), 1200(f), 818(m) cm^{-1}

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 300,13 MHz, t.a., la numeración de los protones de la piridina es H^i , y del anillo ortometalado $\text{H}^{i'}$) δ 13,14 (s, N-H); 8,04 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 8,4$ Hz, $\text{H}_\text{A} + \text{H}_{\text{A}'}$, *p*-Tol); 7,68 (m, H^6); 7,66 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 8,3$ Hz, $\text{H}_\text{A} + \text{H}_{\text{A}'}$, *p*-Tol); 7,46 (td, $J_{\text{HH}} = 8,0$ y 1,6, H^4); 7,14 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 8,3$ Hz, $\text{H}_\text{B} + \text{H}_{\text{B}'}$, *p*-Tol); 7,08 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 8,4$ Hz, $\text{H}_\text{B} + \text{H}_{\text{B}'}$, *p*-Tol); 7,92 (m, H^5); 6,65 (d, $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, H^3); 6,52 (dd, $J_{\text{HH}} \approx 7,1$ y 1,9 Hz, H^6); 6,16 (td, $J_{\text{HH}} \approx 7,2$ y 1,3 Hz, H^5); 6,02 (dd, $J_{\text{HH}} \approx 7,7$ y 1,0 Hz, H^3); 5,94 (td, $J_{\text{HH}} \approx 7,9$ y 0,9 Hz, H^4); 2,35 (s, 3H, Me, *p*-Tol); 2,32 (s, 3H, Me, *p*-Tol); 1,93 (s, 3H, Me, hidrazona).

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, t.a.) $E_{\text{p1}}(\text{ox}) = 0,31\text{V}$; $E_{\text{p2}}(\text{ox}) = 0,55 \text{ V}$.

Análisis calculados para $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Pd}$: C, 59,95; H, 4,84; N, 15,54. Encontrados: C, 60,37; H, 4,85; N, 15,82.

Estudio dinámico en disolución de $[\text{Pd}(2\text{-APyPH-H})(\kappa^1\text{-RNNNR})]$ (20)

Se prepara una muestra saturada de (20) CDCl_3 . El equilibrio 1,3-metalotrópico se estudia por RMN de ^1H mediante el análisis de la anchura de la banda (LSA) de las resonancias correspondientes a los grupos Me de los *p*-Tol del ligando triazenuro, con la temperatura (figura 12).

Estos espectros se simulan numéricamente por medio del programa DMNR6.¹⁵⁴ En el mismo se introducen los valores del desplazamiento químico (δ), la anchura de banda (T_2) y la integral (p) de las señales, medidos a cada temperatura, y un valor de la constante de intercambio, k . El valor aceptable de k a cada temperatura es aquel que hace coincidir los espectros simulado y experimental.

3.3.18.

cis- y *trans*- $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)_2(\mu\text{-Cl})_2\}]_2$

cis- y *trans*- (25)

A una mezcla de $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)_2(\mu\text{-Cl})_2\}]_2$ (200 mg, 0,31 mmol) y 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno (139,1 mg, 0,62 mmol) en CH_2Cl_2 (40 ml) se añade una disolución (0,53 M) de NaOMe (1,18 ml, 0,62 mmol) en MeOH. Después de mantener la

mezcla bajo agitación durante 1 h a temperatura ambiente, la mezcla de color marrón oscuro se filtra con Kieselgur. La adición de *n*-hexano y la posterior concentración induce la precipitación de una mezcla aproximadamente al 50% de los isómeros geométricos *cis*-(**25**) y *trans*-(**25**). Se obtienen 294 mg (95%) de un sólido de color negro.

VC: (CH₂Cl₂, velocidad de barrido 200 mV·s⁻¹, t.a.) E°₂(red) = -1,29 V (ancha); E°₁(red) = -1,04 V; E°₁(ox) = 0,90 V; E°₂(ox) = 1,29 V.

(THF, velocidad de barrido 200 mV·s⁻¹, t.a.) E°₂(red) = -1,27 V; E°₂'(red) = -1,19 V; E°₁(red) = -0,96 V; E°₁(ox) = 1,06 V; E°₂(ox) no se observa.

VDI: (THF; velocidad de barrido 7·10⁻⁴ V·s⁻¹, altura del pulso 0,020 V y anchura del mismo 0,100 s, incremento de potencial 0,002 V, paso de tiempo 0,300 s; t.a.) E°₂(red) = -1,27 V; E°₂'(red) = -1,19 V; E°₁(red) = -0,96 V.

La mezcla de isómeros geométricos se separa por cromatografía utilizando una columna de silicagel preparada con *n*-hexano. La elución de la primera banda (de color marrón oscuro) con CH₂Cl₂/*n*-hexano (3:7) proporciona una disolución de la cual por evaporación se obtiene el compuesto *trans*-(**25**) como un sólido negro microcristalino. Se obtienen cristales de *trans*-(**25**) adecuados para un análisis de RX por lenta evaporación de disoluciones del complejo en mezclas CH₂Cl₂/*n*-hexano, bajo nitrógeno y a temperatura ambiente.

IR: (Nujol) 1575(d), 1503(f), 1461(m), 1370(f) [característica de este isómero], 1206(m), 818 (m), 762(m).

RMN de ¹H: (CDCl₃, 80 MHz, t.a.) δ 7,54 (m, 14H, aromáticos); 6,99 (m, 20H, aromáticos); 2,24 (s, 6H, *Me*, *p*-Tol); 2,16 (s, 6H, *Me*, *p*-Tol).

VC: (CH₂Cl₂, velocidad de barrido 200 mV·s⁻¹) E°₂(red) = -1,25 V; E°₁(red) = -1,05 V; E°₁(ox) = 0,90 V; E°₂(ox) = 1,29 V.

Análisis calculados para $C_{52}H_{46}N_{10}Pd_2$: C, 61,01; H, 4,53; N, 13,68. Encontrados: C, 60,43; H, 4,53; N, 13,55.

La elución de la segunda banda (de color verde oscuro) con la misma mezcla de disolventes y un tratamiento posterior similar de la mezcla, proporciona *cis*-(**25**) como microcristales de color negro.

IR: (Nujol) 1575(d), 1503(f), 1461(m), 1386(f) [característica de este isómero], 1206(m), 818 (m), 762(m).

RMN de 1H : ($CDCl_3$, 80 MHz, t.a.) δ 7,57 (m, 11H, aromáticos); 6,90 (m, 23H, aromáticos); 2,25 (s, 6H, *Me*, *p*-Tol); 2,19 (s, 6H, *Me*, *p*-Tol').

Análisis calculados para $C_{52}H_{46}N_{10}Pd_2$: C, 61,01; H, 4,53; N, 13,68. Encontrados: C, 60,43; H, 4,53; N, 13,55.

3.3.19.	$[(Pd_2(\mu-RNNR)_2)_2(\mu-Cl)_4]$	(27)
----------------	------------------------------------	-------------

Al tratar una disolución metanólica de $Li_2[PdCl_4]$, preparada a partir de $LiCl$ (400 mg, 9,43 mmol) y $PdCl_2$ (800 mg, 4,51 mmol), con 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno (1,018 g, 4,51 mmol) y Na_2CO_3 (240 mg, 2,26 mmol) a reflujo y durante dos horas, se forma una suspensión de color verde muy oscuro de la cual se puede aislar por filtración un sólido negro microcristalino. Se obtienen 1,485 g (90%) de (**27**) como un sólido cristalino de color negro.

Se obtienen cristales adecuados de (**27**) para el estudio por difracción de RX por evaporación lenta de una disolución del complejo en una mezcla $CH_2Cl_2/n-C_6H_{14}$.

IR: (KBr) 1499(f), 1424(mf), 1201(m), 813(m), 366(d), 324(d).

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7,81 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,4$ Hz, $\text{H}_\text{A} + \text{H}_\text{A}'$, *p*-Tol); 6,99 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,1$ Hz, $\text{H}_\text{B} + \text{H}_\text{B}'$, *p*-Tol); 2,27 (s, 24H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$).

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E^\circ_1(\text{red}) = -0,58 \text{ V}$; $E^\circ_1(\text{ox}) = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{ox}) = 1,46 \text{ V}$.

Análisis calculados para $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{Pd}_4\cdot 1,33\text{C}_6\text{H}_{14}$: C, 48,02; H, 4,55; N, 10,84. Encontrados: C, 47,48; H, 4,22; N, 10,90.

3.3.20.

$[\{\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNR})_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$

(28)

Al tratar el complejo tetranuclear (27) (200 mg, 0,136 mmol) con NaI (40,5 mg, 0,27 mmol) en acetona (50 ml) a temperatura ambiente durante 24 h se forma una suspensión de color marrón oscuro. Después de filtrar se trata el sólido con CH_2Cl_2 (50 ml) y se filtra con Kieselgur. Por adición de *n*-hexano y concentración a vacío cristaliza el compuesto (28). Se obtienen 204,1 mg (82 %) de un sólido de color marrón oscuro. El complejo (28) se puede recrystalizar desde CH_2Cl_2 y *n*-hexano.

IR: (KBr) 1499(f), 1416(mf), 1398(mf), 1200(m), 812(m).

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 80 MHz) δ 7,71 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,3$ Hz, $\text{H}_\text{A} + \text{H}_\text{A}'$, *p*-Tol); 7,00 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,3$ Hz, $\text{H}_\text{B} + \text{H}_\text{B}'$, *p*-Tol); 2,16 (s, 24H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$).

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E^\circ_1(\text{red}) = -0,65 \text{ V}$; $E^\circ_1(\text{ox}) = 1,22 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{ox}) = 1,37 \text{ V}$.

Análisis calculados para $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{I}_4\text{N}_{12}\text{Pd}_4$: C, 37,90; H, 3,29; N, 8,85. Encontrados: C, 36,75; H, 3,08; N, 9,18.

3.3.21.	$[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNC}(\text{Me})\text{NR})_2(\mu\text{-Cl})_4]$	(29)
---------	--	------

A una disolución metanólica de Li_2PdCl_4 , preparada a partir de LiCl (284,6 mg, 6,71 mmol) y PdCl_2 (595,1 mg, 3,36 mmol), se añade, en primer lugar, N,N' -bis(4-metilfenil)acetamidina (800 mg, 3,36 mmol) y posteriormente Na_2CO_3 (177,8 mg, 1,68 mmol). Al cabo de cuatro horas la disolución adquiere un color marrón negruzco y se puede recoger por filtración un sólido de color marrón oscuro. Se obtienen 962,5 mg (78 %). El compuesto (29) se puede recristalizar desde CH_2Cl_2 y *n*-hexano.

IR: (KBr) 1540(fa), 1500(mf), 1256(m), 1213(m), 870(d), 806(m), 523(m) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 80 MHz) δ 6,99 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,2$ Hz, $\text{H}_\text{A} + \text{H}_\text{A}'$, *p*-Tol); 6,68 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,2$ Hz, $\text{H}_\text{B} + \text{H}_\text{B}'$, *p*-Tol); 2,29 (s, 24H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$); 1,52 (s, 12H, $\text{NC}(\text{Me})\text{N}$) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E_p(\text{red}) = -1,09$ V; $E^\circ_1(\text{ox}) = 1,09$ V; $E^\circ_2(\text{ox}) = 1,31$ V.

Análisis calculados para $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{Pd}_4$: C, 49,07; H, 4,67; N, 7,63. Encontrados: C, 50,53; H, 4,57; N, 7,11.

3.3.22.	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-RNNR})_2(\mu\text{-dppm})]$	(30)
---------	--	------

Al complejo (27) (200 mg, 0,136 mmol) en CH_2Cl_2 (50 ml) se añade dppm (104,5 mg, 0,272 mmol), se mantiene bajo agitación durante 4h y se observa cambio de color de verde oscuro a naranja rojizo. Se filtra la disolución con Kieselgur, se añade *n*-hexano y se elimina disolvente a vacío. Por filtración se separan 272,7 mg (90%) de un sólido microcristalino. El producto crudo de la reacción se puede recristalizar desde CH_2Cl_2 y *n*-hexano. Se consiguen separar manualmente cristales de dos isómeros geométricos de simetrías C_s y C_2 . Los datos siguientes se corresponden con uno de los dos isómeros.

IR: (KBr) 1503(f), 1396(mf), 1204(m), 809(m), 784(d), 735(d), 686(d) cm^{-1} .

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 80 MHz) δ 7,31 (m, 12H, *p*-Tol; 20H, *PPh*₂); 6,63 (m, 4H, *p*-Tol); 3,57 (t, 2H, PCH_2P , $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz); 2,24 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$); 2,16 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$) ppm.

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E_p(\text{red}) = -1,00$ V; $E^\circ_1(\text{ox}) = 1,02$ V; $E_{p2}(\text{ox}) = 1,35$ V.

Análisis calculados para $\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{Pd}_2$: C, 57,01; H, 4,51; N, 7,52. Encontrados: C, 57,06; H, 4,52; N, 7,11.

3.3.23.	$[\text{Pd}_2(\mu\text{-RNNNR})_4]$	(31)
----------------	---	-------------

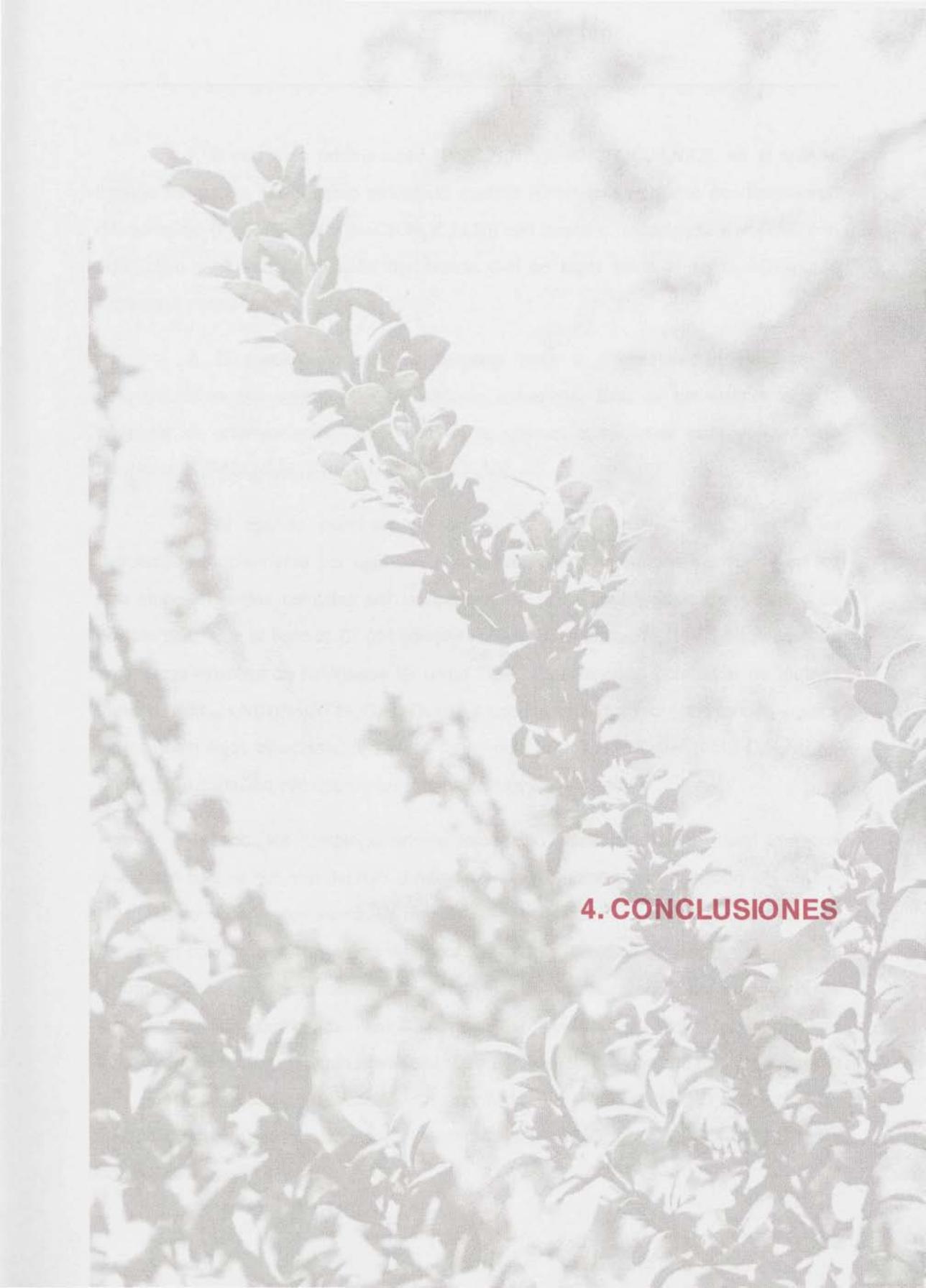
A una disolución de Li_2PdCl_4 en MeOH (50 ml), preparada a partir de LiCl (100 mg, 2,26 mmol) y PdCl_2 (200 mg, 1,13 mmol), se añade 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno (508 mg, 2,26 mmol) y NaOMe/MeOH (5,8 ml, 2,26 mmol, 0,39 M) y se mantiene bajo agitación durante una hora a temperatura ambiente. Se separa por filtración un sólido microcristalino de color marrón oscuro. Se obtienen 1,039 mg (87%).

IR: (KBr) 1601(d), 1499(f), 1414(f), 1397(mf), 1208(m), 816(m).

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 80 MHz) δ 7,40 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,0$ Hz, $\text{H}_\text{A} + \text{H}_\text{A}'$, *p*-Tol); 6,90 (d, 16H, $J_{\text{AB}} = 8,0$ Hz, $\text{H}_\text{B} + \text{H}_\text{B}'$, *p*-Tol); 2,27 (s, 24H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$).

VC: (CH_2Cl_2 , velocidad de barrido 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $E^\circ_1(\text{red}) = -1,23^{\text{of}}$ V; $E^\circ_1(\text{ox}) = 1,07$ V; $E^\circ_2(\text{ox}) = 1,40$ V.

Análisis calculados para $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{Pd}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 57,30; H, 4,89; N, 14,07. Encontrados: C, 58,24; H, 4,86; N, 14,28.



4. CONCLUSIONES

1. El complejo ortometalado $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]$, en el que el ligando hidrazona actúa como tridentado quelato ($\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$), se obtiene por tratamiento del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ con bases o, independientemente, con TIBF_4 . Ello supone la activación del enlace C-H en lugar del N-H sobre el ligando hidrazona coordinado.

2. El mecanismo que se propone para la ortometalación requiere la desprotonación del enlace N-H del ligando hidrazona. Esto es consistente con la ausencia de ortometalación observada en la mismas condiciones para el complejo relacionado $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$.

3. El ligando cloro en el complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]$ es desplazado parcialmente por ligandos P-dadores pues se producen equilibrios en los que ambos ligandos compiten por la cuarta posición de coordinación del paladio. Es posible desplazar el ligando Cl^- por completo utilizando ligandos P- N- y S-dadores si se emplea un extractor de halógenos tal como TIBF_4 , obteniéndose complejos de fórmula general $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{L}][\text{BF}_4]$. Los ligandos dppm o 4,4'-bpy dan lugar a sendos complejos binucleares e iónicos de fórmula $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L})][\text{BF}_4]_2$. El complejo con dppm presenta estructura "face-to-face".

4. Todos los complejos ortometalados con 2-acetilpiridina-metilfenilhidrazona presentan colores que van del rojo al naranja y experimentan desprotonación del enlace N-H, dando lugar a especies de naturaleza polimérica o zwitteriónica, las cuales presentan colores que van del verde oscuro al azul oscuro. Los colores tan distintos de la formas ácidas y básicas permitieron determinar por espectroscopía UV-Vis los pK_a de algunos de los complejos. Estos compuestos pueden ser considerados como indicadores ácido-base organometálicos. El ataque electrófilo con CH_3I de las especies N-H desprotonadas proporciona el producto de metalación $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{I}]$ inaccesible por tratamiento de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ con bases o con TIBF_4 .

5. Algunos de los complejos ortometalados descritos fueron estudiados desde un punto de vista fotofísico. Todos ellos muestran luminiscencia de vida muy corta a 298 K en acetonitrilo y a 77 K en butironitrilo. La banda de emisión luminiscente que presentan dichos complejos fue asignada a emisiones desde estados excitados ILCT (intra-ligando con carácter de transferencia de carga). Los complejos anteriores sufren descomposición fotoquímica después de irradiar a $\lambda > 410$ nm. La irradiación de los complejos conduce a reacciones fotoquímicas limpias ($\Phi_r \sim 10^{-5}$). El decrecimiento de la banda en torno a 450 nm podría estar asociado con la formación de especies dicoordinadas o con una reacción fotoquímica del ligando tridentado que implicase ruptura de la conjugación. Dichos complejos ortometalados sufren oxidaciones y reducciones irreversibles, en todos los casos a potenciales inferiores a -1,00 V y superiores a 1,00 V. Sólo el complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ presenta una reducción reversible. La localización del HOMO y el LUMO sobre el ligando tridentado se puede deducir de los datos fotofísicos.

6. En el complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]$ el ligando cloro puede ser desplazado por 1,3-bis(4-metilfenil)triazenuro para dar lugar al complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\kappa^1\text{-RNNNR})]$, donde $\text{R} = 4\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$, el cual posee enlaces Pd-N(amido) y Pd-C(arilo) en disposición *cis*. Dicho complejo contiene ligandos hidrazona y triazenuro, y presenta comportamiento fluxional en disolución consistente en un equilibrio 1,3-metalotrópico del ligando κ^1 -triazenuro. El proceso fue estudiado mediante RMN de ^1H a temperatura variable. La variación de entropía es negativa, por lo que proponemos un complejo pentacoordinado para estado de transición. La energía de activación es superior a las descritas en la literatura, la existencia de fuertes enlaces de hidrógeno en disolución podría explicar este resultado. La confirmación de esta hipótesis abre un campo de estudio interesante.

7. Los estudios de voltametría cíclica del complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\kappa^1\text{-RNNNR})]$ indican que al realizar un barrido de

potencial hacia oxidaciones, el compuesto experimenta una transferencia electrónica catalizada electroquímicamente.

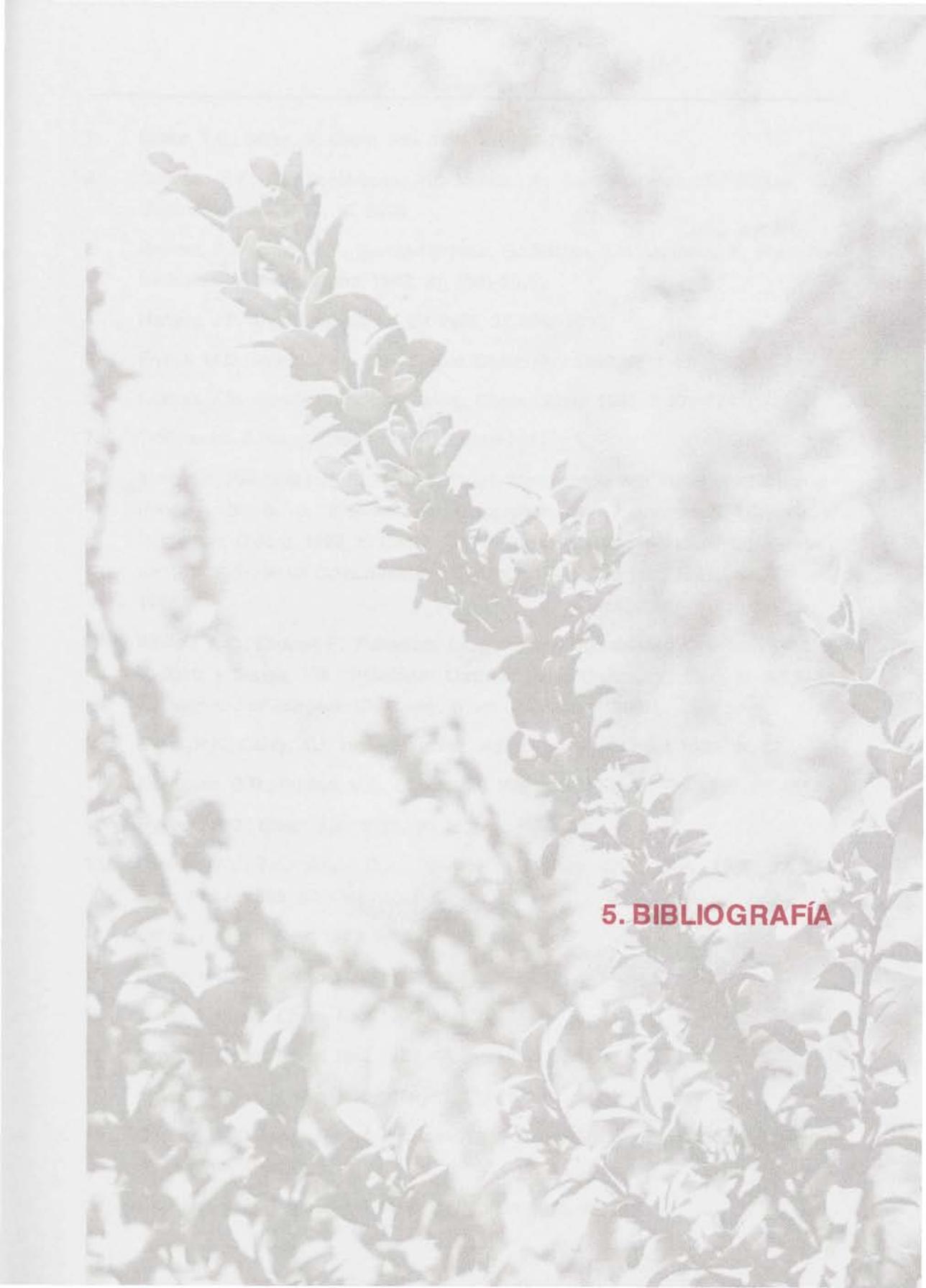
8. Por tratamiento del complejo $[\{Pd(C_6H_4N=NC_6H_5)\}_2(\mu-Cl)_2]$, con 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno en medio básico se sintetiza una mezcla de complejos binucleares: *cis* y *trans*- $[\{Pd(C_6H_4N=NC_6H_5)\}_2(\mu-RNNNR)_2]$, que pueden ser separados por cromatografía.

9. Los complejos binucleares mencionados en la conclusión 8, presentan cuatro transferencias electrónicas reversibles, dos a oxidaciones y dos a reducciones. Tres de las éllas aparecen al mismo valor de potencial para los dos isómeros geométricos y sólo la segunda reducción es sensible a la geometría. Se describe en este trabajo, por vez primera, la dependencia de la comunicación electrónica entre dos centros redox equivalentes con su disposición geométrica en el espacio. Se propone la medida de la comunicación electrónica obtenida mediante voltametría cíclica en complejos binucleares como una alternativa para asignar si la transferencia electrónica está centrada en el metal o en el ligando. En ausencia de datos espectroscópicos, la voltametría cíclica puede, en estos casos, aportar información sobre la estructura electrónica.

10. El desplazamiento observado para los potenciales de oxidación de los complejos $[Pd(C_6H_4N(H)N=C(CH_3)C_5H_4N)(\kappa^1-RNNNR)]$ y $[\{Pd(C_6H_4N=N-C_6H_5)\}_2(\mu-RNNNR)_2]$ parece tener su origen en la naturaleza monodentada o puente del ligando triazenuro.

11. A partir de $[PdCl_4]^{2-}$ y 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno o N,N'-bis(4-metilfenil)acetamidina en medio básico se obtuvieron sendos complejos tetranucleares de fórmula $[\{Pd_2(\mu-RNYNR)_2\}_2(\mu-Cl)_4]$, donde Y = N, C(CH₃). La reacción del complejo $[\{Pd_2(\mu-RNNNR)_2\}_2(\mu-Cl)_4]$ con yoduro conduce a la formación de $[\{Pd_2(\mu-RNNNR)_2\}_2(\mu-I)_4]$, mientras que de la reacción con dppm se aísla una mezcla de derivados binucleares de fórmula general $[Pd_2Cl_2(\mu-RNNNR)_2(\mu-dppm)]$ de simetrías C_s y C₂.

12. Los ligandos diariltriazenuro se muestran muy eficaces a la hora de construir complejos binucleares y tetranucleares de paladio (II) electroquímicamente activos. En los complejos tetranucleares estudiados con cuatro centros redox equivalentes y dos tipos de ligandos puente entre los metales, es posible reconocer mediante voltametría cíclica la existencia de las dos rutas de conexión electrónica.



5. BIBLIOGRAFÍA

1. Müller, T.E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-703.
2. Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Muñoz, A.; García-Granda, S.; Miguel, D.; *Organometallics* **1997**, *16*, 2220.
3. Espinet, P.; Alonso, M.Y.; García-Herbosa, G.; Ramos, J.M.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2501-2507.
4. Hartwig, J.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2090-2093.
5. Fryzuk, M.D.; Montgomery, C.D. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 1-40.
6. Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G. *Inorg. Chem. Comm.* **1998**, *1*, 372-374.
7. Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215-1221.
8. a) Maitlis, P.M.; Espinet, P.; Russell, M.J.H. "Compounds with Palladium-Carbon σ -Bonds", vol. 6, p. 279-349 de *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1982**. b) Canty, A.J. "Palladium-Carbon σ -Bonded Complexes", vol. 9, p. 225-290 de *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Elsevier, Oxford, **1995**.
9. Albéniz, A.C.; Espinet, P. "Palladium: Inorganic and Coordination Chemistry", vol. 6, p. 3010; y Suggs, J.W. "Palladium: Organometallic Chemistry", vol.6, p. 3023 de *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1995**.
10. Byers, P.K.; Canty, A.J.; Honeyman, R.T. *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 1.
11. Newkome, G.R.; Puckett, V.E.; Gupta, V.K.; Kiefer, G.E. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451.
12. Ryabov, A.D.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
13. Dunina, V.V.; Zalevskaya, O.A.; Potapov, V.M. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57*, 250 (*Usp. Khim.*, **1988**, *57*, 434).
14. Omae, I. *Chem. Rev.*, **1979**, *79*, 287.
15. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *28*, 97.
16. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 235.
17. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 245.
18. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 137-167.
19. Omae, I. *Organometallic Intramolecular Coordination Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
20. Deeming, A.J.; Rothwell, I.P. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 649.

21. Sokolov, V.I. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1837.
22. Constable, E.C. *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037.
23. Ryabov, A.D. *Synthesis* **1985**, *90*, 233.
24. Evans, D.W.; Baker, G.R.; Newkome, G.R. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 155.
25. Pfeffer, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1990**, *109*, 567.
26. Alsters, P.L.; Engel, P.F.; Hogerheide, M.P.; Copijn, M.; Spek, A.L.; van Koten, G. *Organometallics* **1993**, *12*, 1831.
27. Ryabov, A.D.; Kazankov, G.M.; Yatsimirsky, A.K.; Kuz'mina, L.G.; Burtseva, O. Yu.; Dvortsova, N.V.; Polyakov, V.A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3083.
28. a) Wakatsuki, Y.; Yamakazi, H.; Grutsch, M.; Santhanam, M.; Kutal, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8153. b) Hiraki, K.; Fuchita, Y.; Kage, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 99.
29. Granell, J.; Sainz, D.; Sales, J.; Solans, X.; Font-Altaba, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1785.
30. Ryabov, A.D.; Sakodinskaya, I.K.; Yatsimirsky, A.K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2629.
31. Deeming, A.J.; Rothwell, I.P. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 117.
32. Falvello, L.R.; Forniés, J.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Tomás, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1900**, *29*, 891.
33. Osson, H.; Pfeffer, M.; Jastrzebski, J.T.B.H.; Stam, C.H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1169.
34. Terheijden, J.; van Koten, G.; Vinke, I.C.; Spek, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2891.
35. Goel, A.B.; Goel, S.; Vanderweer, D. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L267.
36. Goel, R.G.; Ogini, W.O. *Organometallics* **1982**, *1*, 654.
37. Werner, H.; Kraus, H.J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 415.
38. Barker, J.; Cameron, N.D.; Kilner, M.; Mahmoud, M.M.; Wallwork, S.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3435.
39. Albert, J.; Granell, J.; Sales, J.; Solans, X.; Font-Altaba, M. *Organometallics* **1986**, *5*, 2567.
40. Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2725.

41. Deeming, A.J.; Rothwell, I.P.; Hursthouse, M.B.; Abdul Malik, K.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1899.
42. Cárdenas, D.J.; Echavarren, A.M.; Vegas, A. *Organometallics* **1994**, *13*, 882.
43. Cárdenas, D.J.; Echavarren, A.M. *Organometallics* **1995**, *14*, 4427.
44. Galli, B.; Gasparrini, F.; Maresca, L.; Natile, G.; Palmieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1483.
45. Cockburn, B.N.; Howe, D.V.; Keating, T.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 404.
46. Thompson, J.M.; Heck, R.F. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2667.
47. Espinet, P.; García, G.; Herrero, F.J.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4207.
48. Dehand, J.; Pfeffer, M.; Zinsius, M. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 229.
49. Dehand, J.; Jordanov, J.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1553.
50. Braunstein, P.; Dehand, J.; Pfeffer, M. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 521; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, *10*, 581.
51. López, C.; Bosque, R.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 309.
52. Nonoyama, M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 297.
53. Granell, J.; Moragás, R.; Sales, J. *Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 359.
54. Granell, J.; Moragás, R.; Sales, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1237.
55. a) Albert, J.; Ceder, R.M.; Gómez, M.; Granell, J.; Sales, J.; *Organometallics* **1992**, *11*, 1536. b) Vila, J.M.; Pereira, M.T.; Gayoso, M.; *Transition. Met. Chem.* **1986**, *11*, 342.
56. Giannetto, A.; Guglielmo, G.; Ricevuto, V.; Giuffrida, A.; Campagna, S. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **1990**, *53*, 23.
57. Campagna, S.; Cusumano, M.; Giuffrida, A.; Guglielmo, G.; Ricevuto, V.; Ricevuto, V. *Polyhedron* **1988**, *7*, 207.
58. Bruno, G.; Cusumano, M.; Giannetto, A.; Giuffrida, A.; Guglielmo, G. *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 192.

59. Nonoyama, M. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, L163.
60. Nonoyama, M.; Sugiura, C. *Polyhedron* **1982**, *1*, 179.
61. Adamson, A.W.; Fleischauer P.D. (eds.) *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1975**.
62. Ferraudi, G.J. *Elements of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1988**.
63. Sykora, J.; Sima, J. *Photochemistry of Coordination Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
64. Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**.
65. Watts, R.J. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 834.
66. Karvanos, G.J.; Turro, N.J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401.
67. Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, Orlando, **1987**.
68. Juris, A.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewski, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
69. Sandrini, D.; Maestri, M.; Ciano, M.; Maeder, U.; von Zelewski, A. *Helv. Chim. Acta*, **1990**, *73*, 1306.
70. Craig, C.A.; Garcés, F.O.; Watts, R.J.; Palmans, R.; Frank, A.J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 193.
71. Maestri, M.; Balzani, V.; Deuschel-Cornioley, C.; von Zelewski, A. en Volman, D.; Hammond, G.S.; Neckers, D.C. (eds.), *Advances in Photochemistry*, vol. 17, Wiley-Interscience, New-York, **1992**.
72. Condoreli, G.; Costanzo, L.L.; Alicata, L.; Giuffrida, A. *Chem. Lett.* **1975**, 227.
73. De Marco, R.M.; Giuffrida, A.; Guglielmo, G.; Giuffrida, S.; Romeo, A. *Atti Accademia Peloritana dei Pericolanti, Classe di Scienze Fis., Mat. e Naturali*, **1980**, 3.
74. Süling, C. en *Methoden der Organischen Chemie* (Müller, E. ed.), Vol. X/3, p. 695-743, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**.
75. Smith, P.A.S. *Open Chain Nitrogen Compounds*, Vol. II, p. 333-343, Benjamin, New York, **1966**.
76. Campbell, T.W.; Day, B.F. *Chem. Rev.* **1951**, *48*, 299.

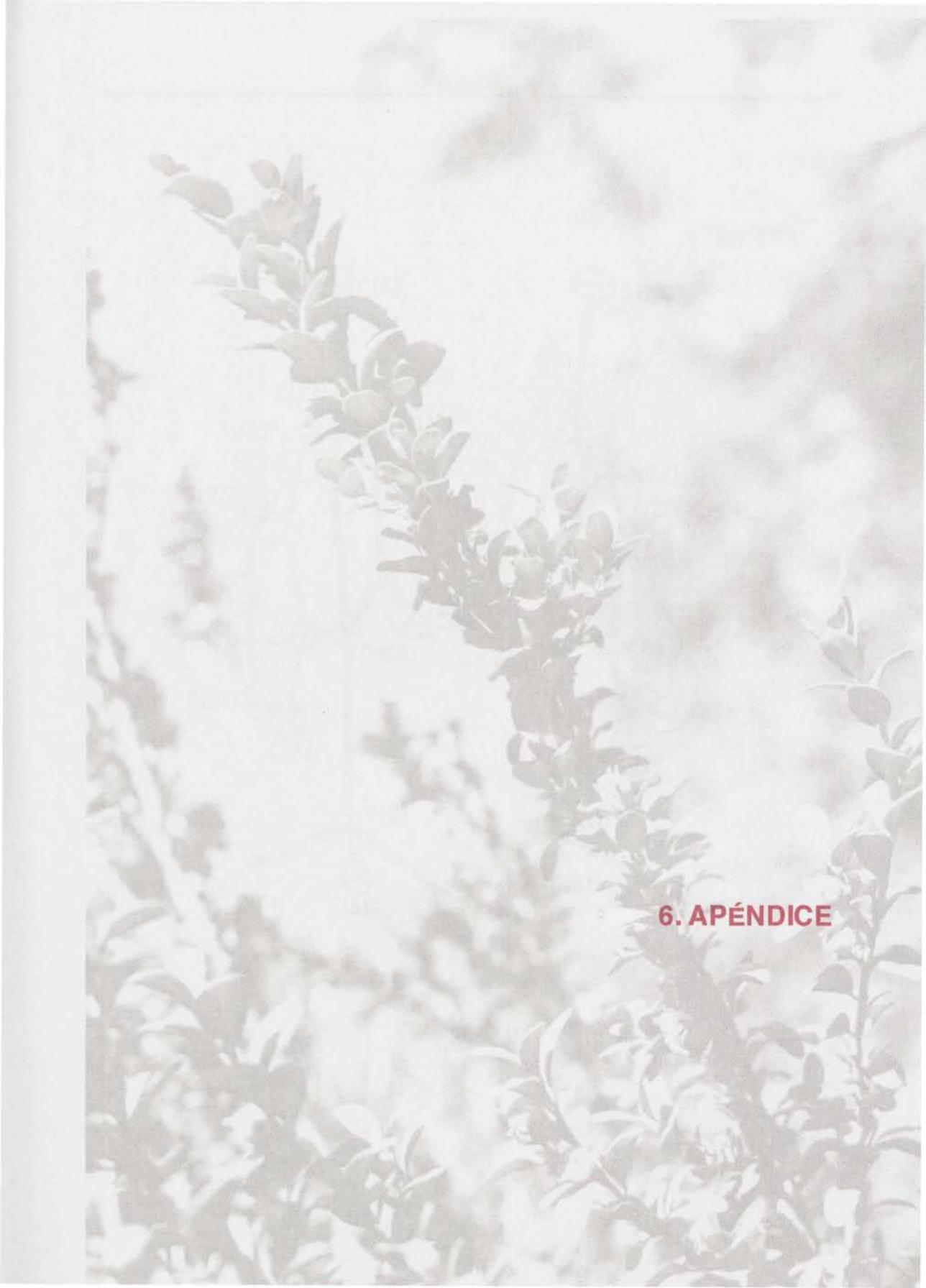
77. Vaughan, K.; Stevens, M.F.G. *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 377.
78. Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Lalinde, E. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 399.
79. Grove, D.M.; Van Koten, G.; Ubbels, H.J.C.; Vrieze, K.; Niemann, L.C.; Stam, C.H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 717.
80. Toniolo, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, *35*, L367.
81. Boschi, T.; Belluco, U.; Toniolo, L.; Favez, R.; Roulet, R. *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, *34*, 37.
82. Moore, D.S.; Robinson, S.D., "Catenated Nitrogen Ligands Part I. Transition Metal Derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetradiezenes, and Pentadiezenes" en *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 30, p.1, Academic Press, Orlando, **1986**.
83. a) Dwyer, F.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 78. b) Harris, C.M.; Hoskins, B.F.; Martin, R.L. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3728.
84. Jack, T.; Powell, J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 133.; *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1039.
85. Knoth, W.H. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 38.
86. Connelly, N.G.; Daykin, H.; Demidowicz, Z. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1532.
87. Brinckman, F.E.; Haiss, H.S.; Robb, R.A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 936.
88. Abel, E.W.; Towle, I.D.H. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 299.
89. Laing, K.R.; Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1205.
90. Kuz'mina, L.G.; Struchkov, I.T.; Kravtsov, D.N. *Zhur. Strukt. Khim.* **1979**, *20*, 552; *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* **1979**, *20*, 470.
91. Cotton, F.A.; Rice, G.W.; Sekutowski, J.C. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1143.
92. Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Raithby, P.R. Sankey, S.W. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 135.
93. Chiu, K.W.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M.B. *Polyhedron* **1974**, *3*, 79.
94. Vernin, G.; Coen, S.; Poite, J.C. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser.* **1977**, *284*, 277.
95. Niementowski, S.; Roszkowski, J. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1897**, *22*, 145.
96. Watt, G.W.; Ferdelius, W.C. *Z. Anorg. Allg. Chem. (Leipzig)* **1934**, *221*, 187.

97. Kuyper, J.; Van Vliet, P.I.; Vrieze, K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 379.
98. Corbett, M.; Hoskins, B.F.; McLeod, N.J.; O'Day, B.P. *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2377.
99. Creswell, C.J.; Queirós, M.A.M.; Robinson, S.D. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 157.
100. Bombieri, G.; Immirzi, A.; Toniolo, L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2428.
101. Toniolo, L.; Immirzi, A.; Croatto, U. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 209.
102. Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 1315.
103. Hendriks, P.; Kuyper, J.; Vrieze, K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 285.
104. Candeloro de Sanctis, S.; Toniolo, L.; Boschi, T.; Deganello, G. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 251.
105. Hendriks, P.; Olie, K.; Vrieze, K. *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, *4*, 611.
106. Candeloro de Sanctis, S.; Pavel, N.V.; Toniolo, L. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 409.
107. Gómez, M.; Muller, G.; Sales, J. *Polyhedron* **1993**, *12*, 1171.
108. Singhal, A.; Jain, V.K. *Polyhedron* **1995**, *14*, 285.
109. Singhal, A.; Jain, V.K.; Nethaji M.; Samuelson, A.G.; Jayaprakash, D; Butcher, R.J. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3531.
110. Singhal, A.; Jain, V.K. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2018.
111. Aullón, G.; Álvarez, S. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 655.
112. Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 184.
113. Pfeifer E.; Oskram, A.; Vrieze, K. *Transition Met. Chem. (Weinheim)*, **1977**, *2*, 240.
114. Geiger, W.E.; Connelly, N.G. "The Electron-Transfer Reactions of Polynuclear Organotransition Metal Complexes" en *Advances in Organometallic Chemistry* vol. 24, p.87, Academic Press, Orlando, **1985**.
115. Boyd, D.C.; Connelly, N.G.; García Herbosa, G.; Hill, M.G.; Mann, K.R.; Mealli, C.; Orpen, A.G.; Richardson, K.E., Rieger, P.H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 960.
116. Connelly, N.G.; García, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2737.
117. Tennant, G. "Imines, Nitrones, Nitriles and Isocyanides" en *Comprehensive Organic Chemistry*, vol. 2, p. 383, Pergamon, Oxford, **1979**.

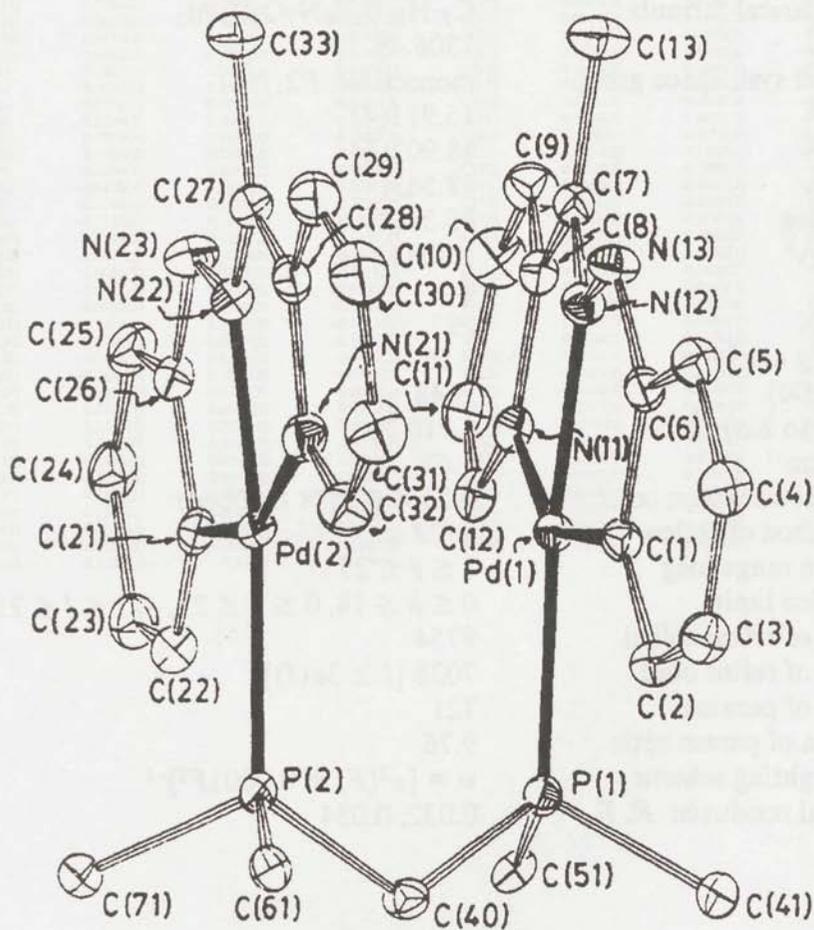
118. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1997**.
119. Constable, E.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1719.
120. Griffin, G.E.; Thomas, W.A. *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 477.
121. Byers, P.K.; Canty, A.J. *Organometallics* **1990**, 9, 210.
122. Avshu, A.; O'Sullivan, R.D.; Parkins, A.W.; Alcock, N.W.; Countryman, R.N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1619.
123. Caglioti, L.; Cattalini, L.; Ghedini M.; Gasparri, F.; Vigato P.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 514.
124. Bombieri, G.; Caglioti, L.; Cattalini, L.; Forsellini, E.; Gasparri, F.; Graziani, R.; Vigato P.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1415.
125. Albert, J.; González, A.; Granell, J.; Moragás, R.; Puerta, C.; Valerga, P. *Organometallics* **1997**, 16, 3775.
126. Ablov, A.V.; Goldman, A.M.; Bologa, O.A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1971**, 16, 937.
127. Neruda, B.; Lorbeth, J. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 111, 241.
128. Tolman, C.A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
129. Constable, E.C.; Henney, R.P.G.; Raithby, P.R.; Sousa, L.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2251.
130. Yap, G.P.A.; Jensen, G.M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4823.
131. a) Toniolo, L.; Deganello, G.; Sandrini, P.L.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 15, 11. b) Barker, J.; Kilner, M. resultados no publicados, **1988**.
132. Cotton, F.A.; Matusz, M.; Poli, R.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1144.
133. Diez-Izarra, J.L.; García, B.; Ibeas, S.; Leal, J.M.; García-Herbosa, G.; Muñoz, A. *React. and Funct. Polymers* **1998**, 36, 227.
134. Ang, K.P.; *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 1109.
135. Domingo, P.L.; García, B.; Leal, J.M. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 583.
136. García-Herbosa, G.; Muñoz, A.; Maestri, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 83, 165.
137. Golovin, M.N.; Rahman, M.M.; Belmonte, J.E.; Giering, W.P. *Organometallics* **1985**, 4, 1981.

138. Wakatsuki, Y.; Yamakazi, H.; Grutsch, P.A.; Santhanam, M.; Kutal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8153.
139. Crosby, G.A. *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 791.
140. Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; von Zelewski, A.; Jolliet, P. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 134.
141. Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; von Zelewski, A.; Deuschel-Cornioley, C.; Jolliet, P. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1053.
142. Rau, H.J. *J. Lumin.* **1970**, *12*, 191.
143. De Armond, M.K.; Carlin, C.M. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *36*, 325.
144. Connelly, N.G.; Eining, T.; García-Herbosa, G.; Hopkins, P.M.; Mealli, C.; Orpen, A.G.; Rosair, G.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 143.
145. Connelly, N.G.; Eining, T.; García-Herbosa, G.; Hopkins, P.M.; Mealli, C.; Orpen, A.G.; Rosair, G.M.; Viguri, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2025.
146. Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific and Technical, Essex, **1989**.
147. Männle, F.; Limbach, H.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 441.
148. Hursthouse, M.B.; Mazid, M.A.; Clark, T.; Robinson, S.D. *Polyhedron* **1993**, *12*, 563.
149. Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la Determinación Estructural por Métodos Espectroscópicos*, Springer-Verlag, Barcelona, **1998**.
150. Peregudov, A.S.; Kravtsov, D.N.; Drogunova, G.I.; Starikova, Z.A.; Yanovsky, A.I. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 164.
151. Bombieri, G.; Immirzi, A.; Toniolo, L. *Transition Met. Chem.* **1976**, *1*, 130.
152. Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH Publishers, New York, **1995**.
153. Günter, H. *NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, **1987**.
154. a) DNMR6; Quantum Chemical Program Exchange (QCPE 633); Indiana University, Bloomington, IN, **1995**. b) Casado Domínguez, A.L. *Mecanismos de intercambio de grupos arilo en Pd(II) y otros procesos relacionados. El mecanismo de la reacción de Stille*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, **1998**.
155. Cope, A.C.; Siekman, R.W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272.

156. Cope, A.C.; Friederich, E.C.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 909.
157. Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, **1989**.
158. Purcell, K.F.; Kotz, J.C. *Química Inorgánica*, Reverté, Barcelona, **1979**.
159. Bag, K.; Misra, T.K.; Sinha, C. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4109.
160. Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581.
161. Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Muñoz, M.A.; Hickman, S.W.; Orpen, A.G.; Connelly, N.G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4127.
162. a) Le, J.C.; Chavan, M.Y.; Chau, L.K.; Bear, J.L.; Kadish, K.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7195. b) Piraino, P.; Bruno G.; Lo Schiavo, S.; Laschi, F.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2205. c) Barker, J.; Kilner, M. *Coord Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219-300
163. Cotton, F.A.; Ren, T. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3190.
164. Taylor, R.E.; Ehrhart, G.W. *J. Chem. Soc.* **1963**, *28*, 1108.
165. Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
166. Richardson, D.E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278.
167. a) Heinze, J. *Angew. Chem.* **1984**, *86*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831. b) Coetzee, J.F. *Recommended Methods for Purification of Solvents*, Oxford, **1982**. c) Sawyer, D.T.; Roberts, J.L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, 1974, pp. 60-76, 170-171.
168. Demas, J.N.; Crosby, G.A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
169. Nakamaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *55*, 2697.
170. Mealli, C.; Proserpio, D.M. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
171. Connelly, N.G.; Geiger, W.E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.



6. APÉNDICE



COMPLEJO (14)

Tabla 14-a. Crystal and Intensity Data for
 $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-dppm})][\text{BF}_4]_2\cdot\text{OEt}_2\cdot\text{NCMe}$

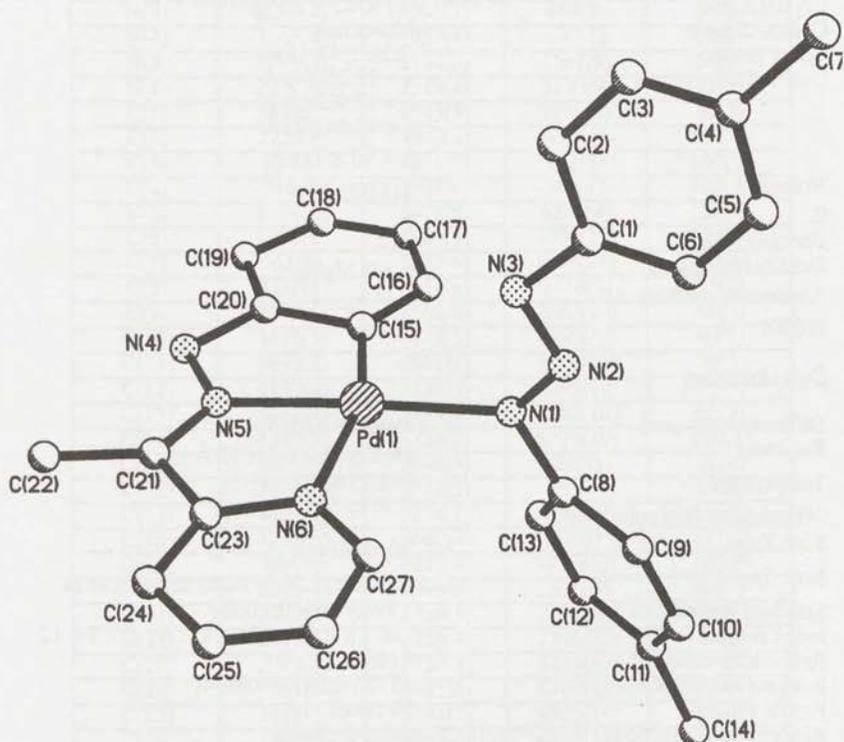
empirical formula	$\text{C}_{57}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_1\text{P}_2\text{Pd}_2$
<i>M</i>	1306.49
cryst syst, space group	monoclinic, $P2_1/n$
<i>a</i> /Å	15.911(4)
<i>b</i> /Å	18.902(6)
<i>c</i> /Å	18.563(4)
β /deg	95.34(2)
<i>V</i> /Å ³	1588(1)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> , K	293
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.56
<i>F</i> (000)	2648
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ /Å	0.710 73
μ/cm^{-1}	7.67
cryst size/mm; color	0.23 × 0.23 × 0.20; red
method of collcn	$\omega/2\theta$ scan
scan range/deg	$1 \leq \theta \leq 25$
collcn limits	$0 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 22, -22 \leq l \leq 21$
no. of reflns colld	9754
no. of reflns obsd	7038 [$I \geq 3\sigma(I)$]
no. of params	721
data of param ratio	9.76
weighting scheme	$w = [\sigma^2(F) + 0.0001F^2]^{-1}$
final residuals: <i>R</i> , <i>R_w</i>	0.032, 0.034

Tabla 14-b. Fractional Coordinates for $[[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4]_2 \cdot \text{OEt}_2 \cdot \text{NCMe}$

atom	x	y	z	atom	x	y	z
Pd(1)	0.10957(2)	0.21029(2)	0.01518(2)	C(44)	0.3607(3)	-0.0064(3)	-0.0439(3)
Pd(2)	0.11024(2)	0.35691(2)	-0.06124(2)	C(45)	0.3209(3)	0.0211(2)	0.0131(3)
P(1)	0.14641(6)	0.15571(6)	-0.08669(5)	C(46)	0.2578(3)	0.0702(2)	0.0003(2)
P(2)	0.16865(6)	0.30972(6)	-0.15768(5)	C(51)	0.0671(2)	0.0969(2)	-0.1317(2)
N(11)	-0.0208(2)	0.1817(2)	0.0315(2)	C(52)	0.0234(3)	0.1089(2)	-0.1993(2)
N(12)	0.0902(2)	0.2560(2)	0.1104(2)	C(53)	-0.0390(3)	0.0627(3)	-0.2260(3)
N(13)	0.1566(2)	0.2946(2)	0.1408(2)	C(54)	-0.0585(3)	0.0038(3)	-0.1879(3)
N(21)	0.2057(2)	0.4217(2)	-0.0033(2)	C(55)	-0.0144(3)	-0.0096(3)	-0.1212(3)
N(22)	0.0470(2)	0.4028(2)	0.0157(2)	C(56)	0.0476(3)	0.0367(2)	-0.0931(3)
N(23)	-0.0362(2)	0.3850(2)	0.0140(2)	C(61)	0.2727(3)	0.3441(2)	-0.1736(2)
C(1)	0.2267(3)	0.2471(2)	0.0419(2)	C(62)	0.3482(3)	0.3089(2)	-0.1542(2)
C(2)	0.3026(3)	0.2395(2)	0.0096(2)	C(63)	0.4247(3)	0.3416(3)	-0.1629(2)
C(3)	0.3776(3)	0.2696(2)	0.0405(2)	C(64)	0.4271(3)	0.4076(3)	-0.1914(3)
C(4)	0.3789(3)	0.3069(3)	0.1047(2)	C(65)	0.3534(3)	0.4430(3)	-0.2104(3)
C(5)	0.3052(3)	0.3158(2)	0.1382(2)	C(66)	0.2758(3)	0.4118(3)	-0.2020(3)
C(6)	0.2305(2)	0.2861(2)	0.1069(2)	C(71)	0.1072(2)	0.3322(2)	-0.2425(2)
C(7)	0.0204(3)	0.2483(2)	0.1404(2)	C(72)	0.0526(3)	0.3890(2)	-0.2437(2)
C(8)	-0.0428(3)	0.2051(2)	0.0977(2)	C(73)	0.0044(3)	0.4091(3)	-0.3067(3)
C(9)	-0.1196(3)	0.1883(3)	0.1221(2)	C(74)	0.0115(3)	0.3709(3)	-0.3689(3)
C(10)	-0.1769(3)	0.1477(3)	0.0792(3)	C(75)	0.0678(3)	0.3149(3)	-0.3691(2)
C(11)	-0.1568(3)	0.1258(3)	0.0123(3)	C(76)	0.1168(3)	0.2959(2)	-0.3065(2)
C(12)	-0.0775(3)	0.1444(2)	-0.0099(2)	B(1)	0.7081(3)	0.0775(3)	0.7979(3)
C(13)	0.0075(3)	0.2806(3)	0.2116(2)	F(11)	0.6958(2)	0.1486(2)	0.7814(2)
C(21)	-0.0042(3)	0.3153(2)	-0.0895(2)	F(12)	0.7522(2)	0.0465(2)	0.7452(2)
C(22)	-0.0350(3)	0.2700(2)	-0.1445(2)	F(13)	0.7537(2)	0.0726(2)	0.8624(2)
C(23)	-0.1179(3)	0.2468(3)	-0.1523(2)	F(14)	0.6332(2)	0.0441(2)	0.8008(2)
C(24)	-0.1740(3)	0.2697(3)	-0.1043(3)	B(2)	0.3054(5)	0.1126(5)	0.6710(5)
C(25)	-0.1470(3)	0.3158(3)	-0.0492(3)	F(21)	0.3530(3)	0.0631(3)	0.7129(3)
C(26)	-0.0635(3)	0.3379(2)	-0.0416(2)	F(22)	0.3463(3)	0.1274(3)	0.6177(2)
C(27)	0.0843(3)	0.4460(2)	0.0620(2)	F(23)	0.3062(4)	0.1720(3)	0.7173(3)
C(28)	0.1739(3)	0.4584(2)	0.0520(2)	F(24)	0.2292(4)	0.0896(4)	0.6693(4)
C(29)	0.2244(3)	0.5042(3)	0.0953(2)	N(80)	0.1531(4)	0.1511(3)	0.2756(3)
C(30)	0.3090(4)	0.5112(3)	0.0853(3)	C(81)	0.2135(4)	0.1425(3)	0.2492(3)
C(31)	0.3414(3)	0.4732(3)	0.0308(3)	C(82)	0.2907(4)	0.1296(3)	0.2146(3)
C(32)	0.2873(3)	0.4295(3)	-0.0125(2)	O(90)	0.0585(2)	0.2492(2)	0.4612(2)
C(33)	0.0416(3)	0.4809(3)	0.1211(3)	C(91)	0.1245(3)	0.1994(3)	0.4808(3)
C(40)	0.1819(3)	0.2126(2)	-0.1592(2)	C(92)	0.0892(4)	0.1417(3)	0.5253(4)
C(41)	0.2330(3)	0.0930(2)	-0.0699(2)	C(93)	0.0862(4)	0.3079(3)	0.4228(3)
C(42)	0.2719(3)	0.0646(2)	-0.1268(2)	C(94)	0.0122(4)	0.3554(3)	0.4047(3)
C(43)	0.3366(3)	0.0154(3)	-0.1144(3)				

Tabla 14-c. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for
 $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2(\mu\text{-dppm})][\text{BF}_4]\cdot\text{OEt}_2\cdot\text{NCMe}$

Pd(1)–Pd(2)	3.114(1)	Pd(1)–P(1)	2.278(1)
Pd(1)–N(11)	2.192(3)	Pd(1)–N(12)	2.017(3)
Pd(1)–C(1)	2.008(4)	Pd(2)–P(2)	2.275(1)
Pd(2)–N(21)	2.159(4)	Pd(2)–N(22)	2.018(3)
Pd(2)–C(21)	2.007(4)	P(1)–C(40)	1.850(4)
P(1)–C(41)	1.822(4)	P(1)–C(51)	1.825(4)
P(2)–C(40)	1.849(4)	P(2)–C(61)	1.829(4)
P(2)–C(71)	1.824(4)	N(11)–C(8)	1.381(5)
N(11)–C(12)	1.332(5)	N(12)–N(13)	1.363(5)
N(12)–C(7)	1.296(5)	N(13)–C(6)	1.394(5)
N(21)–C(28)	1.373(5)	N(21)–C(32)	1.334(6)
N(22)–N(23)	1.363(5)	N(22)–C(27)	1.290(5)
N(23)–C(26)	1.401(6)	C(1)–C(2)	1.405(6)
C(1)–C(6)	1.411(5)	C(2)–C(3)	1.395(6)
C(3)–C(4)	1.383(6)	C(4)–C(5)	1.386(6)
C(5)–C(6)	1.392(6)	C(7)–C(8)	1.469(6)
C(7)–C(13)	1.487(6)	C(8)–C(9)	1.379(6)
C(9)–C(10)	1.386(7)	C(10)–C(11)	1.375(6)
C(11)–C(12)	1.407(6)	C(21)–C(22)	1.387(6)
C(21)–C(26)	1.421(6)	C(22)–C(23)	1.385(6)
C(23)–C(24)	1.387(6)	C(24)–C(25)	1.382(7)
C(25)–C(26)	1.388(6)	C(27)–C(28)	1.473(6)
C(27)–C(33)	1.496(6)	C(28)–C(29)	1.387(6)
C(29)–C(30)	1.382(7)	C(30)–C(31)	1.379(7)
C(31)–C(32)	1.392(6)		
P(1)–Pd(1)–Pd(2)	90.70(1)	N(11)–Pd(1)–Pd(2)	109.0(1)
N(11)–Pd(1)–P(1)	108.9(1)	N(12)–Pd(1)–Pd(2)	91.4(1)
N(12)–Pd(1)–P(1)	173.5(1)	N(12)–Pd(1)–N(11)	76.1(1)
C(1)–Pd(1)–Pd(2)	76.2(1)	C(1)–Pd(1)–P(1)	93.3(1)
C(1)–Pd(1)–N(11)	156.9(1)	C(1)–Pd(1)–N(12)	81.3(1)
P(2)–Pd(2)–Pd(1)	91.60(1)	N(21)–Pd(2)–Pd(1)	108.1(1)
N(21)–Pd(2)–P(2)	107.2(1)	N(22)–Pd(2)–Pd(1)	92.1(1)
N(22)–Pd(2)–P(2)	173.1(1)	N(22)–Pd(2)–N(21)	77.1(1)
C(21)–Pd(2)–Pd(1)	74.3(1)	C(21)–Pd(2)–P(2)	93.9(1)
C(21)–Pd(2)–N(21)	158.6(2)	C(21)–Pd(2)–N(22)	81.6(2)
C(40)–P(1)–Pd(1)	117.4(1)	C(41)–P(1)–Pd(1)	113.6(1)
C(41)–P(1)–C(40)	103.0(2)	C(51)–P(1)–Pd(1)	115.8(1)
C(51)–P(1)–C(40)	105.4(2)	C(51)–P(1)–C(41)	99.3(2)
C(40)–P(2)–Pd(2)	117.2(1)	C(61)–P(2)–Pd(2)	115.5(1)
C(61)–P(2)–C(40)	104.2(1)	C(71)–P(2)–Pd(2)	111.2(1)
C(71)–P(2)–C(40)	105.8(2)	C(71)–P(2)–C(61)	101.4(2)
C(8)–N(11)–Pd(1)	111.4(3)	C(12)–N(11)–Pd(1)	130.5(3)
C(12)–N(11)–C(8)	118.0(4)	N(13)–N(12)–Pd(1)	114.6(2)
C(7)–N(12)–Pd(1)	122.4(3)	C(7)–N(12)–N(13)	123.0(3)
C(6)–N(13)–N(12)	113.9(3)	C(28)–N(21)–Pd(2)	111.6(3)
C(32)–N(21)–Pd(2)	130.3(3)	C(32)–N(21)–C(28)	118.1(4)
N(23)–N(22)–Pd(2)	115.2(3)	C(27)–N(22)–Pd(2)	121.0(3)
C(27)–N(22)–N(23)	123.9(4)	C(26)–N(23)–N(22)	114.0(3)
C(2)–C(1)–Pd(1)	132.4(3)	C(6)–C(1)–Pd(1)	111.0(3)
C(6)–C(1)–C(2)	116.6(4)	C(3)–C(2)–C(1)	121.3(4)
C(4)–C(3)–C(2)	120.4(4)	C(5)–C(4)–C(3)	120.2(4)
C(6)–C(5)–C(4)	119.2(4)	C(1)–C(6)–N(13)	118.4(4)
C(5)–C(6)–N(13)	119.3(4)	C(5)–C(6)–C(1)	122.3(4)
C(8)–C(7)–N(12)	113.7(4)	C(13)–C(7)–N(12)	122.0(4)
C(13)–C(7)–C(8)	124.3(4)	C(7)–C(8)–N(11)	116.2(3)
C(9)–C(8)–N(11)	121.6(4)	C(9)–C(8)–C(7)	122.2(4)
C(10)–C(9)–C(8)	119.7(4)	C(11)–C(10)–C(9)	119.3(4)
C(12)–C(11)–C(10)	118.7(4)	C(11)–C(12)–N(11)	122.7(4)
C(22)–C(21)–Pd(2)	133.2(3)	C(26)–C(21)–Pd(2)	110.9(3)
C(26)–C(21)–C(22)	115.9(4)	C(23)–C(22)–C(21)	122.7(4)
C(24)–C(23)–C(22)	119.9(4)	C(25)–C(24)–C(23)	119.8(4)
C(26)–C(25)–C(24)	119.7(4)	C(21)–C(26)–N(23)	118.3(4)
C(25)–C(26)–N(23)	119.6(4)	C(25)–C(26)–C(21)	122.1(4)
C(28)–C(27)–N(22)	114.1(4)	C(33)–C(27)–N(22)	123.8(4)
C(33)–C(27)–C(28)	122.2(4)	C(27)–C(28)–N(21)	116.2(4)
C(29)–C(28)–N(21)	121.0(4)	C(29)–C(28)–C(27)	122.8(4)
C(30)–C(29)–C(28)	120.0(5)	C(31)–C(30)–C(29)	119.0(5)
C(32)–C(31)–C(30)	118.6(5)	C(31)–C(32)–N(21)	123.3(4)
P(2)–C(40)–P(1)	121.6(2)		



COMPLEJO (20)

Tabla 20-a. Structure determination summary for (20) · 0.5CH₂Cl₂

Crystal Data

Identification code	gringo
Empirical formula	C _{27.5} H ₂₆ Cl N ₆ Pd
Colour; Habit	brown flat cuboids
Crystal size	0.5 x 0.5 x 0.5 mm
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c (No. 15)
Unit cell dimensions	a = 22.052(4) Å b = 22.922(5) Å c = 10.263(2) Å
	β = 90.85(1)
Volume	5187(2) Å ³
Z	8
Formula weight	582.4
Density (calculated)	1.492 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.85 mm ⁻¹
F(000)	2368

Data Collection

Diffractometer used	Siemens R3m/V
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Temperature	292(2) K
2θ range for data collection	3.56 to 50°
Scan Type	Wyckoff ω
Scan Speed	Variable; 1.50 to 14.65 deg/min in ω
Standard Reflections	3 every 50 reflections
Index ranges	-26 < h < 26, -27 < k < 0, 0 < l < 12
Reflections collected	6188
Independent reflections	4575 [R(int) = 0.0484]
Profile Fitting	Not used
Absorption Correction	Semi-empirical

Solution and Refinement

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4573 / 3 / 323
Goodness-of-fit on F ²	1.180
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0859, wR2 = 0.1371
R indices (all data)	R1 = 0.1817, wR2 = 0.1699
Largest difference peak	0.913 e Å ⁻³
Largest difference hole	-0.619 e Å ⁻³

Tabla 20-b. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (20)·0.5CH₂Cl₂

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2833(1)	3047(1)	1795(1)	62(1)
N(1)	2850(3)	3923(3)	2106(6)	54(2)
N(2)	2441(4)	4289(3)	1709(8)	58(2)
N(3)	2050(4)	4095(3)	859(8)	65(2)
N(4)	3145(4)	1953(4)	670(8)	75(2)
N(5)	2795(4)	2194(3)	1587(9)	59(2)
N(6)	2171(4)	2819(4)	3190(9)	73(2)
C(1)	1639(5)	4545(5)	498(10)	69(3)
C(2)	1226(6)	4440(6)	-473(14)	131(6)
C(3)	834(6)	4881(7)	-921(15)	147(7)
C(4)	796(6)	5387(6)	-390(13)	102(4)
C(5)	1161(6)	5478(5)	628(14)	130(6)
C(6)	1590(6)	5069(5)	1052(13)	114(5)
C(7)	365(6)	5857(6)	-893(14)	154(6)
C(8)	3238(4)	4151(4)	3116(9)	55(2)
C(9)	3042(5)	4568(4)	3985(10)	68(3)
C(10)	3415(5)	4748(5)	4965(10)	80(3)
C(11)	3990(5)	4541(5)	5129(11)	79(3)
C(12)	4193(4)	4134(5)	4263(10)	71(3)
C(13)	3812(4)	3949(4)	3262(10)	65(3)
C(14)	4389(5)	4733(5)	6279(10)	110(4)
C(15)	3413(5)	2998(5)	526(11)	82(4)
C(16)	3817(5)	3376(5)	-105(11)	84(3)
C(17)	4227(7)	3224(7)	-1065(15)	119(6)
C(18)	4273(6)	2662(9)	-1422(15)	137(6)
C(19)	3899(6)	2221(6)	-870(13)	100(4)
C(20)	3505(4)	2398(6)	85(10)	67(3)
C(21)	2429(5)	1889(5)	2296(10)	68(3)
C(22)	2377(5)	1256(4)	2216(10)	88(3)
C(23)	2073(5)	2239(5)	3244(12)	79(3)
C(24)	1681(6)	1983(6)	4102(13)	109(4)
C(25)	1375(7)	2361(7)	4926(14)	135(6)
C(26)	1479(7)	2943(6)	4921(14)	128(5)
C(27)	1871(6)	3167(6)	4004(12)	111(5)
Cl(2)	0	2232(4)	7500	295(6)
Cl(1)	0	3399(4)	7500	293(5)
C(50)	273(13)	2788(9)	7978(32)	158(13)

*U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

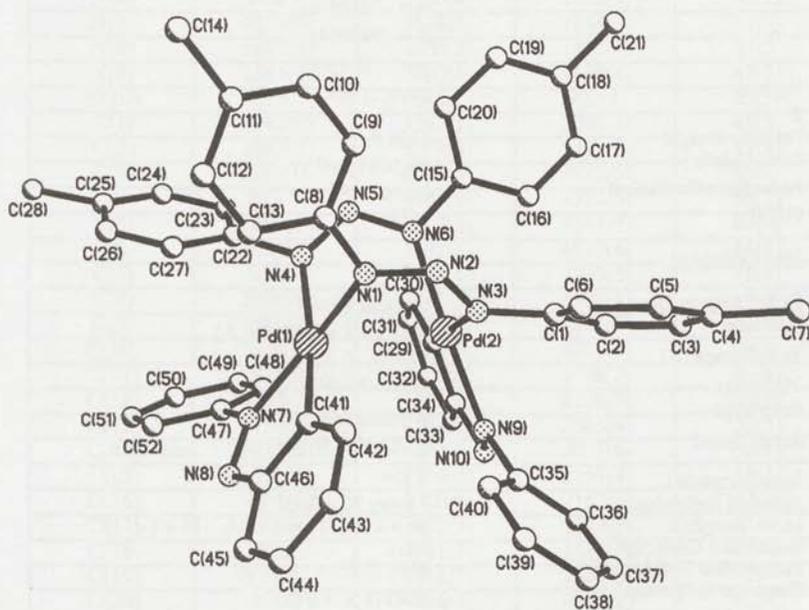
Tablas 20-c.

Bond lengths [Å]

Pd(1)-C(15)	1.842(13)	Pd(1)-N(5)	1.969(7)
Pd(1)-N(1)	2.034(7)	Pd(1)-N(6)	2.125(8)
N(1)-N(2)	1.294(9)	N(1)-C(8)	1.433(10)
N(2)-N(3)	1.296(9)	N(3)-C(1)	1.421(11)
N(4)-N(5)	1.344(10)	N(4)-C(20)	1.430(12)
N(5)-C(21)	1.298(11)	N(6)-C(27)	1.338(13)
N(6)-C(23)	1.348(12)	C(1)-C(6)	1.334(13)
C(1)-C(2)	1.361(14)	C(2)-C(3)	1.40(2)
C(3)-C(4)	1.28(2)	C(4)-C(5)	1.326(14)
C(4)-C(7)	1.52(2)	C(5)-C(6)	1.39(2)
C(8)-C(13)	1.353(11)	C(8)-C(9)	1.382(12)
C(9)-C(10)	1.353(12)	C(10)-C(11)	1.362(13)
C(11)-C(12)	1.369(13)	C(11)-C(14)	1.527(13)
C(12)-C(13)	1.385(12)	C(15)-C(16)	1.409(14)
C(15)-C(20)	1.463(14)	C(16)-C(17)	1.39(2)
C(17)-C(18)	1.34(2)	C(18)-C(19)	1.43(2)
C(19)-C(20)	1.379(14)	C(21)-C(22)	1.459(12)
C(21)-C(23)	1.492(14)	C(23)-C(24)	1.374(14)
C(24)-C(25)	1.39(2)	C(25)-C(26)	1.35(2)
C(26)-C(27)	1.39(2)	Cl(2)-C(50)	1.49(2)
Cl(1)-C(50)	1.60(2)		

Bond angles (°)

C(15)-Pd(1)-N(5)	83.8(5)	C(15)-Pd(1)-N(1)	99.2(4)
N(5)-Pd(1)-N(1)	176.9(3)	C(15)-Pd(1)-N(6)	162.2(4)
N(5)-Pd(1)-N(6)	78.5(4)	N(1)-Pd(1)-N(6)	98.6(3)
N(2)-N(1)-C(8)	113.4(8)	N(2)-N(1)-Pd(1)	125.4(6)
C(8)-N(1)-Pd(1)	118.9(6)	N(1)-N(2)-N(3)	116.3(8)
N(2)-N(3)-C(1)	109.9(8)	N(5)-N(4)-C(20)	109.2(9)
C(21)-N(5)-N(4)	122.6(9)	C(21)-N(5)-Pd(1)	119.9(8)
N(4)-N(5)-Pd(1)	117.4(7)	C(27)-N(6)-C(23)	118.8(10)
C(27)-N(6)-Pd(1)	128.6(8)	C(23)-N(6)-Pd(1)	112.5(8)
C(6)-C(1)-C(2)	114.5(11)	C(6)-C(1)-N(3)	126.8(10)
C(2)-C(1)-N(3)	118.6(10)	C(1)-C(2)-C(3)	121.0(12)
C(4)-C(3)-C(2)	123.7(13)	C(3)-C(4)-C(5)	115.6(13)
C(3)-C(4)-C(7)	122.6(12)	C(5)-C(4)-C(7)	121.7(13)
C(4)-C(5)-C(6)	122.8(12)	C(1)-C(6)-C(5)	121.9(11)
C(13)-C(8)-C(9)	117.8(9)	C(13)-C(8)-N(1)	120.2(9)
C(9)-C(8)-N(1)	122.0(9)	C(10)-C(9)-C(8)	119.9(10)
C(9)-C(10)-C(11)	122.6(10)	C(10)-C(11)-C(12)	118.1(10)
C(10)-C(11)-C(14)	121.4(11)	C(12)-C(11)-C(14)	120.5(11)
C(11)-C(12)-C(13)	119.3(10)	C(8)-C(13)-C(12)	122.3(10)
C(16)-C(15)-C(20)	110.1(12)	C(16)-C(15)-Pd(1)	137.6(10)
C(20)-C(15)-Pd(1)	112.2(8)	C(17)-C(16)-C(15)	126.5(12)
C(18)-C(17)-C(16)	119.0(13)	C(17)-C(18)-C(19)	121.6(14)
C(20)-C(19)-C(18)	116.7(13)	C(19)-C(20)-N(4)	116.7(12)
C(19)-C(20)-C(15)	126.0(12)	N(4)-C(20)-C(15)	117.4(10)
N(5)-C(21)-C(22)	123.5(11)	N(5)-C(21)-C(23)	114.5(10)
C(22)-C(21)-C(23)	122.0(10)	N(6)-C(23)-C(24)	123.4(12)
N(6)-C(23)-C(21)	114.6(11)	C(24)-C(23)-C(21)	122.0(11)
C(23)-C(24)-C(25)	116.0(13)	C(26)-C(25)-C(24)	121.8(14)
C(25)-C(26)-C(27)	118.4(13)	N(6)-C(27)-C(26)	121.4(13)
Cl(2)-C(50)-Cl(1)	120(2)		



COMPLEJO *trans*-(25)

Tabla 25-a. Structure Determination Summary for *trans*-(25) · CH₂Cl₂

Crystal Data

Empirical Formula	C ₅₃ H ₄₈ Cl ₂ N ₁₀ Pd ₂
Color; Habit	Black Irregular blocks
Crystal Size (mm)	0.7 x 0.5 x 0.5
Crystal System	Triclinic
Space Group	P -1
Unit Cell Dimensions	a = 12.673(5) Å b = 13.581(5) Å c = 15.893(7) Å α = 94.79(3) ^o β = 94.99(4) ^o γ = 112.45(3) ^o
Volume	2498(2) Å ³
Z	2
Formula Weight	1108.7
Density(calc.)	1.474 Mg/m ³
Absorption Coefficient	0.874 mm ⁻¹
F(000)	1124

Data Collection

Diffractometer Used	Siemens R3m/V
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Temperature (K)	292(2)
2θ Range	3.0 to 50.0 ^o
Scan Type	Wyckoff (ω)
Scan Speed	Variable; 1.50 to 14.65 ^o /min. in ω
Scan Range (ω)	2.70 ^o
Standard Reflections	3 every 50 reflections
Index Ranges	0 < h < 15, -16 < k < 14, -18 < l < 18
Reflections Collected	9221
Independent Reflections	8780 (R int = 6.88%)
Observed Reflections	5840 (F > 4.0 σ(F))
Absorption Correction	Semi-empirical
Min./Max. Transmission	0.2005 / 0.2388

Solution and Refinement

Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	Σw(F _o - F _c) ²
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	N/A
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	w ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0004F ²
Number of Parameters Refined	604
Final R Indices (obs. data)	R = 5.21 %, wR = 5.39 %
R Indices (all data)	R = 8.60 %, wR = 5.93 %
Goodness-of-Fit	1.48
Largest and Mean Δ / σ	0.001, 0.000
Data-to-Parameter Ratio	9.7:1
Largest Difference Peak	0.76 e Å ⁻³
Largest Difference Hole	-0.72 e Å ⁻³

Tabla 25-b. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-(25)·CH₂Cl₂

Atom	x	y	z	U _{eq} *
Pd(2)	1794(1)	4337(1)	1921(1)	41(1)
Pd(1)	3572(1)	3522(1)	2259(1)	42(1)
N(1)	2816(5)	3270(4)	3335(3)	43(2)
N(2)	2326(5)	3842(4)	3716(3)	44(2)
N(3)	2131(5)	4541(4)	3285(3)	42(2)
N(4)	2107(5)	2175(4)	1617(3)	42(2)
N(5)	1047(5)	1941(4)	1704(3)	42(2)
N(6)	808(5)	2760(4)	1963(3)	43(2)
N(7)	4654(5)	3848(5)	1344(3)	51(3)
N(8)	5695(5)	4460(5)	1555(4)	61(3)
N(9)	2561(5)	5880(4)	1648(4)	47(2)
N(10)	2379(5)	6084(5)	900(4)	55(3)
C(1)	1742(6)	5227(5)	3789(4)	45(3)
C(2)	1063(7)	5679(6)	3411(5)	57(4)
C(3)	633(7)	6306(6)	3888(5)	65(4)
C(4)	893(7)	6504(6)	4774(5)	58(3)
C(5)	1607(8)	6079(6)	5141(5)	69(4)
C(6)	2050(7)	5451(6)	4672(4)	61(4)
C(7)	369(7)	7131(6)	5293(5)	73(4)
C(8)	2806(6)	2417(5)	3774(4)	44(3)
C(9)	1881(7)	1826(6)	4161(5)	67(4)
C(10)	1914(8)	972(7)	4575(6)	79(5)
C(11)	2828(8)	665(6)	4598(5)	66(4)
C(12)	3735(7)	1252(6)	4208(5)	63(4)
C(13)	3732(6)	2107(6)	3803(4)	52(3)
C(14)	2815(8)	-292(7)	5017(6)	96(5)
C(15)	-356(6)	2459(6)	2161(4)	45(3)
C(16)	-838(6)	3210(6)	2167(5)	57(3)
C(17)	-1928(6)	2962(7)	2377(5)	61(4)
C(18)	-2588(7)	1961(7)	2577(5)	63(4)
C(19)	-2115(7)	1218(7)	2558(5)	72(4)
C(20)	-989(7)	1446(6)	2366(5)	63(4)
C(21)	-3769(7)	1710(8)	2819(6)	99(5)
C(22)	2270(6)	1279(5)	1192(4)	46(3)
C(23)	1529(7)	639(6)	486(5)	64(4)
C(24)	1753(8)	-174(6)	69(5)	72(4)
C(25)	2688(7)	-380(6)	326(5)	61(4)
C(26)	3434(7)	254(6)	1014(5)	64(4)
C(27)	3224(7)	1072(6)	1445(5)	58(3)
C(28)	2962(8)	-1257(7)	-159(5)	90(5)
C(29)	1267(6)	4168(5)	693(4)	43(3)
C(30)	540(6)	3271(6)	132(4)	54(3)
C(31)	279(7)	3365(7)	-717(5)	66(4)
C(32)	716(7)	4324(7)	-1025(5)	70(4)
C(33)	1425(7)	5245(7)	-497(5)	66(4)
C(34)	1678(6)	5139(6)	358(4)	50(3)
C(35)	3245(5)	6816(5)	2245(5)	52(3)
C(36)	3108(7)	7773(6)	2183(5)	68(4)
C(37)	3753(9)	8651(7)	2772(6)	93(5)

Tablas 25-c.

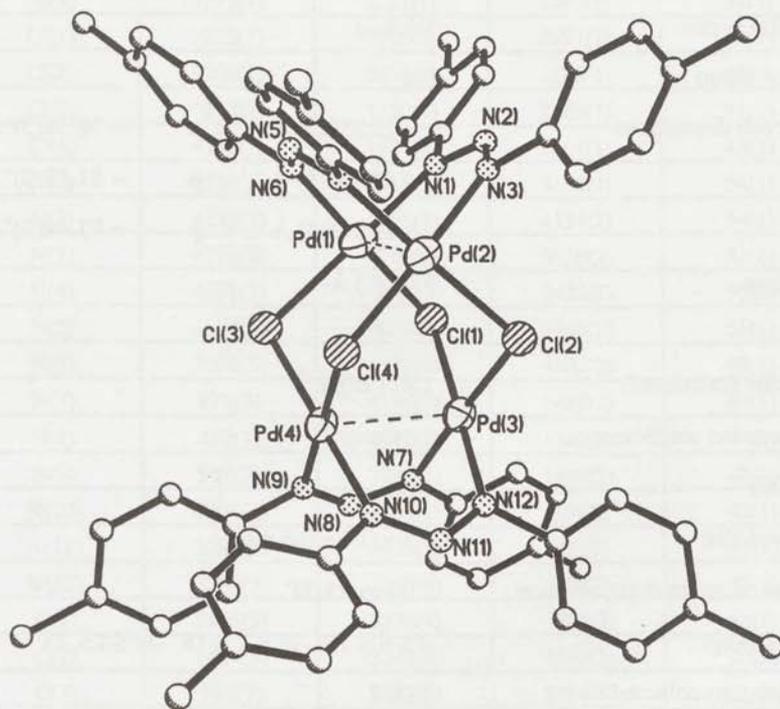
Bond lengths (Å)

Pd(2)-Pd(1)	2.895 (2)	Pd(2)-N(3)	2.145 (5)	Pd(2)-N(6)	2.036 (5)
Pd(2)-N(9)	2.047 (5)	Pd(2)-C(29)	1.972 (6)	Pd(1)-N(1)	2.025 (5)
Pd(1)-N(4)	2.145 (4)	Pd(1)-N(7)	2.044 (6)	Pd(1)-C(41)	1.968 (6)
N(1)-N(2)	1.308 (9)	N(1)-C(8)	1.398 (9)	N(2)-N(3)	1.300 (9)
N(3)-C(1)	1.431 (10)	N(4)-N(5)	1.280 (8)	N(4)-C(22)	1.434 (10)
N(5)-N(6)	1.304 (9)	N(6)-C(15)	1.444 (9)	N(7)-N(8)	1.258 (8)
N(7)-C(47)	1.467 (9)	N(8)-C(46)	1.395 (10)	N(9)-N(10)	1.266 (9)
N(9)-C(35)	1.442 (8)	N(10)-C(34)	1.410 (8)	C(1)-C(2)	1.362 (12)
C(1)-C(6)	1.399 (9)	C(2)-C(3)	1.383 (13)	C(3)-C(4)	1.398 (11)
C(4)-C(5)	1.363 (14)	C(4)-C(7)	1.502 (13)	C(5)-C(6)	1.389 (13)
C(8)-C(9)	1.373 (10)	C(8)-C(13)	1.388 (12)	C(9)-C(10)	1.392 (14)
C(10)-C(11)	1.372 (16)	C(11)-C(12)	1.359 (12)	C(11)-C(14)	1.504 (14)
C(12)-C(13)	1.375 (12)	C(15)-C(16)	1.375 (13)	C(15)-C(20)	1.386 (10)
C(16)-C(17)	1.369 (11)	C(17)-C(18)	1.379 (11)	C(18)-C(19)	1.355 (15)
C(18)-C(21)	1.496 (12)	C(19)-C(20)	1.408 (12)	C(22)-C(23)	1.387 (9)
C(22)-C(27)	1.378 (12)	C(23)-C(24)	1.375 (13)	C(24)-C(25)	1.355 (14)
C(25)-C(26)	1.369 (9)	C(25)-C(28)	1.531 (14)	C(26)-C(27)	1.380 (12)
C(29)-C(30)	1.395 (8)	C(29)-C(34)	1.390 (10)	C(30)-C(31)	1.389 (11)
C(31)-C(32)	1.359 (13)	C(32)-C(33)	1.382 (10)	C(33)-C(34)	1.401 (11)
C(35)-C(36)	1.386 (13)	C(35)-C(40)	1.369 (12)	C(36)-C(37)	1.379 (11)
C(37)-C(38)	1.342 (16)	C(38)-C(39)	1.375 (16)	C(39)-C(40)	1.375 (10)
C(41)-C(42)	1.397 (9)	C(41)-C(46)	1.396 (11)	C(42)-C(43)	1.388 (10)
C(43)-C(44)	1.370 (13)	C(44)-C(45)	1.377 (13)	C(45)-C(46)	1.388 (10)
C(47)-C(48)	1.341 (13)	C(47)-C(52)	1.377 (15)	C(48)-C(49)	1.363 (11)
C(49)-C(50)	1.356 (18)	C(50)-C(51)	1.338 (17)	C(51)-C(52)	1.374 (13)
C(60)-Cl(2)	1.758 (16)	C(60)-Cl(1)	1.808 (15)		

Apéndice

Bond angles (°)

Pd(1)-Pd(2)-N(3)	76.0(2)	Pd(1)-Pd(2)-N(6)	79.7(2)
N(3)-Pd(2)-N(6)	88.5(2)	Pd(1)-Pd(2)-N(9)	108.2(2)
N(3)-Pd(2)-N(9)	102.2(2)	N(6)-Pd(2)-N(9)	168.0(2)
Pd(1)-Pd(2)-C(29)	112.0(2)	N(3)-Pd(2)-C(29)	171.5(3)
N(6)-Pd(2)-C(29)	90.2(2)	N(9)-Pd(2)-C(29)	78.4(2)
Pd(2)-Pd(1)-N(1)	79.3(2)	Pd(2)-Pd(1)-N(4)	74.7(2)
N(1)-Pd(1)-N(4)	87.7(2)	Pd(2)-Pd(1)-N(7)	110.6(2)
N(1)-Pd(1)-N(7)	167.7(2)	N(4)-Pd(1)-N(7)	101.8(2)
Pd(2)-Pd(1)-C(41)	113.0(2)	N(1)-Pd(1)-C(41)	91.3(2)
N(4)-Pd(1)-C(41)	171.9(3)	N(7)-Pd(1)-C(41)	78.2(3)
Pd(1)-N(1)-N(2)	127.6(4)	Pd(1)-N(1)-C(8)	120.2(5)
N(2)-N(1)-C(8)	112.2(5)	N(1)-N(2)-N(3)	116.1(5)
Pd(2)-N(3)-N(2)	123.5(4)	Pd(2)-N(3)-C(1)	120.6(5)
N(2)-N(3)-C(1)	112.1(5)	Pd(1)-N(4)-N(5)	127.4(4)
Pd(1)-N(4)-C(22)	119.5(4)	N(5)-N(4)-C(22)	111.4(5)
N(4)-N(5)-N(6)	114.6(5)	Pd(2)-N(6)-N(5)	126.5(4)
Pd(2)-N(6)-C(15)	119.3(5)	N(5)-N(6)-C(15)	113.4(5)
Pd(1)-N(7)-N(8)	119.0(5)	Pd(1)-N(7)-C(47)	125.8(4)
N(8)-N(7)-C(47)	115.0(6)	N(7)-N(8)-C(46)	111.6(6)
Pd(2)-N(9)-N(10)	119.2(4)	Pd(2)-N(9)-C(35)	126.6(5)
N(10)-N(9)-C(35)	114.0(5)	N(9)-N(10)-C(34)	110.9(6)
N(3)-C(1)-C(2)	120.0(6)	N(3)-C(1)-C(6)	121.3(7)
C(2)-C(1)-C(6)	118.7(8)	C(1)-C(2)-C(3)	121.1(7)
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(8)	C(3)-C(4)-C(5)	117.1(8)
C(3)-C(4)-C(7)	120.8(8)	C(5)-C(4)-C(7)	122.1(7)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6(7)	C(1)-C(6)-C(5)	119.2(8)
N(1)-C(8)-C(9)	122.4(8)	N(1)-C(8)-C(13)	120.4(6)
C(9)-C(8)-C(13)	117.2(7)	C(8)-C(9)-C(10)	119.7(9)
C(9)-C(10)-C(11)	122.8(8)	C(10)-C(11)-C(12)	116.8(9)
C(10)-C(11)-C(14)	121.5(8)	C(12)-C(11)-C(14)	121.6(10)
C(11)-C(12)-C(13)	121.6(9)	C(8)-C(13)-C(12)	121.8(7)
N(6)-C(15)-C(16)	118.9(6)	N(6)-C(15)-C(20)	121.9(8)
C(16)-C(15)-C(20)	119.2(7)	C(15)-C(16)-C(17)	120.4(7)
C(16)-C(17)-C(18)	122.1(9)	C(17)-C(18)-C(19)	117.2(8)
C(17)-C(18)-C(21)	121.3(9)	C(19)-C(18)-C(21)	121.4(8)
C(18)-C(19)-C(20)	122.6(7)	C(15)-C(20)-C(19)	118.4(9)
N(4)-C(22)-C(23)	122.0(7)	N(4)-C(22)-C(27)	120.2(5)
C(23)-C(22)-C(27)	117.7(7)	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(8)
C(23)-C(24)-C(25)	121.8(7)	C(24)-C(25)-C(26)	118.6(8)
C(24)-C(25)-C(28)	121.9(7)	C(26)-C(25)-C(28)	119.4(9)
C(25)-C(26)-C(27)	120.5(9)	C(22)-C(27)-C(26)	121.2(6)
Pd(2)-C(29)-C(30)	131.4(5)	Pd(2)-C(29)-C(34)	112.1(4)
C(30)-C(29)-C(34)	116.4(6)	C(29)-C(30)-C(31)	120.5(7)
C(30)-C(31)-C(32)	121.4(7)	C(31)-C(32)-C(33)	120.8(7)
C(32)-C(33)-C(34)	117.2(8)	N(10)-C(34)-C(29)	119.3(6)
N(10)-C(34)-C(33)	117.0(7)	C(29)-C(34)-C(33)	123.7(6)
N(9)-C(35)-C(36)	119.8(7)	N(9)-C(35)-C(40)	118.7(7)
C(36)-C(35)-C(40)	121.5(6)	C(35)-C(36)-C(37)	118.7(8)
C(36)-C(37)-C(38)	120.2(10)	C(37)-C(38)-C(39)	120.8(8)
C(38)-C(39)-C(40)	126.7(9)	C(35)-C(40)-C(39)	118.0(9)
Pd(1)-C(41)-C(42)	131.6(5)	Pd(1)-C(41)-C(46)	112.1(5)
C(42)-C(41)-C(46)	116.3(6)	C(41)-C(42)-C(43)	120.6(7)
C(42)-C(43)-C(44)	121.4(7)	C(43)-C(44)-C(45)	119.7(7)
C(44)-C(45)-C(46)	118.7(8)	N(8)-C(46)-C(41)	118.8(6)
N(8)-C(46)-C(45)	118.0(7)	C(41)-C(46)-C(45)	123.2(7)
N(7)-C(47)-C(48)	118.6(8)	N(7)-C(47)-C(52)	120.0(7)
C(48)-C(47)-C(52)	121.5(7)	C(47)-C(48)-C(49)	118.9(10)
C(48)-C(49)-C(50)	120.4(10)	C(49)-C(50)-C(51)	120.8(9)
C(50)-C(51)-C(52)	120.0(12)	C(47)-C(52)-C(51)	118.4(9)
Cl(2)-C(60)-Cl(1)	104.2(8)		



COMPLEJO (27)

Tabla 27-a. Crystal data and structure refinement for (27).

Identification code	steveb1		
Empirical formula	C ₆₄ H ₇₅ N ₁₂ Cl ₄ Pd ₄		
Formula weight	1578.8		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	$a = 12.932(3)$ Å	α	$= 76.56(3)^\circ$.
	$b = 15.702(6)$ Å	β	$= 81.89(2)^\circ$.
	$c = 19.366(4)$ Å	γ	$= 77.48(3)^\circ$.
Volume	3717(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.411 Mgm ⁻³		
Absorption coefficient	1.14 mm ⁻¹		
F(000)	1590		
Crystal size	0.2 x 0.4 x 0.6 mm		
Theta range for data collection	2.00 to 25.00°.		
Index ranges	0 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 23		
Reflections collected	13732		
Independent reflections	13098 [R(int) = 0.0216]		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	13096 / 0 / 749		
Goodness-of-fit on F ²	1.089		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0378, wR ₂ = 0.0944 [10462 data]		
R indices (all data)	R ₁ = 0.0540, wR ₂ = 0.1023		
Largest diff. peak and hole	0.895 and -0.454 e.Å ⁻³		

Tabla 27-b. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1.1.33C₆H₁₄. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2466(1)	2374(1)	3573(1)	43(1)
Pd(2)	4458(1)	2194(1)	2845(1)	41(1)
Pd(3)	2456(1)	3926(1)	1810(1)	37(1)
Pd(4)	2393(1)	2221(1)	1697(1)	38(1)
Cl(1)	1728(1)	3825(1)	2997(1)	50(1)
Cl(2)	4202(1)	3636(1)	2128(1)	48(1)
Cl(3)	1677(1)	1720(1)	2863(1)	51(1)
Cl(4)	4114(1)	1521(1)	1967(1)	45(1)
N(1)	3150(3)	2914(3)	4198(2)	54(1)
N(2)	4136(3)	2995(3)	4134(2)	54(1)
N(3)	4776(3)	2715(3)	3636(2)	51(1)
N(4)	4691(3)	967(3)	3478(2)	50(1)
N(5)	4007(3)	651(3)	3969(2)	51(1)
N(6)	3096(3)	1128(3)	4102(2)	48(1)
N(7)	976(3)	4196(2)	1489(2)	44(1)
N(8)	468(3)	3644(2)	1349(2)	45(1)
N(9)	913(3)	2807(2)	1420(2)	47(1)
N(10)	3004(3)	2655(2)	686(2)	42(1)
N(11)	3200(3)	3439(2)	402(2)	43(1)
N(12)	3022(3)	4040(2)	778(2)	43(1)
C(1)	2498(5)	3276(4)	4764(3)	63(1)
C(2)	1447(5)	3348(6)	4843(3)	96(2)
C(3)	792(7)	3683(6)	5384(4)	113(3)
C(4)	1177(8)	3970(6)	5865(5)	114(3)
C(5)	2270(10)	3861(8)	5829(6)	174(5)
C(6)	2944(7)	3523(6)	5277(5)	126(3)
C(7)	527(10)	4283(8)	6518(6)	192(6)
C(8)	5856(4)	2828(4)	3648(3)	64(2)
C(9)	6212(5)	2898(6)	4263(5)	116(3)
C(10)	7252(7)	3040(8)	4235(7)	157(5)
C(11)	7943(6)	3067(6)	3633(8)	133(4)
C(12)	7585(5)	2958(5)	3038(5)	103(3)

Tabla 27-b. (cont.)

C(13)	6537(4)	2842(4)	3043(4)	76(2)
C(14)	9086(6)	3191(7)	3637(8)	198(7)
C(15)	5655(4)	339(3)	3362(3)	56(1)
C(16)	6417(4)	601(4)	2828(3)	68(2)
C(17)	7360(5)	17(5)	2706(3)	80(2)
C(18)	7569(6)	-848(5)	3113(4)	91(2)
C(19)	6800(6)	-1094(5)	3640(5)	108(3)
C(20)	5853(5)	-518(4)	3771(4)	91(2)
C(21)	8601(7)	-1495(6)	3000(5)	134(4)
C(22)	2442(4)	681(3)	4664(2)	52(1)
C(23)	2841(5)	-131(4)	5096(3)	72(2)
C(24)	2184(6)	-534(4)	5650(4)	85(2)
C(25)	1135(5)	-143(5)	5787(3)	80(2)
C(26)	750(5)	651(5)	5352(3)	91(2)
C(27)	1402(5)	1060(5)	4792(3)	83(2)
C(28)	432(6)	-571(6)	6410(4)	115(3)
C(29)	404(4)	5107(3)	1374(3)	48(1)
C(30)	753(5)	5715(3)	1628(3)	68(2)
C(31)	231(5)	6598(4)	1514(3)	73(2)
C(32)	-643(5)	6897(4)	1148(4)	75(2)
C(33)	-983(6)	6268(4)	889(5)	113(3)
C(34)	-473(5)	5390(4)	994(4)	92(2)
C(35)	-1199(7)	7878(4)	1020(5)	115(3)
C(36)	292(4)	2289(3)	1191(3)	46(1)
C(37)	-415(5)	2646(4)	684(3)	70(2)
C(38)	-941(5)	2102(5)	457(4)	89(2)
C(39)	-802(5)	1195(4)	734(4)	74(2)
C(40)	-108(5)	852(4)	1239(4)	77(2)
C(41)	435(5)	1388(4)	1474(3)	72(2)
C(42)	-1379(6)	606(5)	471(5)	110(3)
C(43)	3332(4)	2035(3)	220(2)	43(1)
C(44)	3090(5)	1196(3)	431(3)	60(1)
C(45)	3397(5)	596(4)	-14(3)	68(2)
C(46)	3951(4)	773(4)	-657(3)	66(2)
C(47)	4211(5)	1610(5)	-854(4)	84(2)
C(48)	3925(5)	2230(4)	-419(3)	72(2)
C(49)	4270(6)	102(5)	-1141(4)	98(2)

Tabla 27-b. (cont.)

C(50)	3224(4)	4890(3)	377(3)	46(1)
C(51)	3102(5)	5158(4)	-342(3)	73(2)
C(52)	3302(6)	5983(4)	-704(3)	91(2)
C(53)	3624(5)	6548(4)	-376(3)	70(2)
C(54)	3733(6)	6280(4)	329(4)	83(2)
C(55)	3536(6)	5453(4)	710(3)	78(2)
C(56)	3845(6)	7457(4)	-791(4)	102(3)
C(57)*	2187(25)	-1552(22)	1623(18)	219(12)
C(58)*	2381(37)	-1310(29)	2385(27)	262(15)
C(59)*	2875(34)	-984(27)	2322(23)	241(17)
C(60)*	2171(55)	-1485(45)	2998(49)	349(39)
C(61)*	3192(37)	-845(29)	2944(30)	251(17)
C(62)*	2441(46)	-1298(32)	3582(28)	284(22)
C(63)*	3462(42)	-1355(35)	3398(29)	283(22)
C(64)*	3879(59)	4396(37)	-2214(33)	285(26)
C(65)*	3200(33)	4297(27)	7726(22)	229(17)
C(66)*	4382(64)	4254(40)	7173(45)	296(30)
C(67)*	4701(63)	4322(39)	7596(44)	310(31)
C(68)*	4962(56)	4443(35)	6785(30)	264(24)
C(69)*	5658(45)	4321(29)	6929(27)	227(17)
C(70)*	6372(35)	4498(25)	6604(24)	225(15)
C(71)*	5881(32)	4495(23)	5991(21)	242(15)
C(72)*	7370(31)	4315(24)	6056(20)	245(15)

* Occupancy 0.5

Tabla 27-c. Bond lengths [Å] and angles [°] for (27)·1.33C₆H₁₄.

Pd(1)-N(1)	2.018(4)	Pd(1)-N(6)	2.038(4)
Pd(1)-Cl(3)	2.3432(14)	Pd(1)-Cl(1)	2.349(2)
Pd(1)-Pd(2)	2.7474(8)	Pd(2)-N(4)	2.015(4)
Pd(2)-N(3)	2.024(4)	Pd(2)-Cl(4)	2.3359(13)
Pd(2)-Cl(2)	2.346(2)	Pd(3)-N(12)	2.011(4)
Pd(3)-N(7)	2.023(4)	Pd(3)-Cl(1)	2.3397(13)
Pd(3)-Cl(2)	2.3459(13)	Pd(3)-Pd(4)	2.7563(11)
Pd(4)-N(9)	2.023(4)	Pd(4)-N(10)	2.025(4)
Pd(4)-Cl(4)	2.3311(13)	Pd(4)-Cl(3)	2.3397(13)
N(1)-N(2)	1.294(6)	N(1)-C(1)	1.434(6)
N(2)-N(3)	1.274(5)	N(3)-C(8)	1.449(6)
N(4)-N(5)	1.291(5)	N(4)-C(15)	1.437(6)
N(5)-N(6)	1.280(5)	N(6)-C(22)	1.427(6)
N(7)-N(8)	1.290(5)	N(7)-C(29)	1.442(6)
N(8)-N(9)	1.299(5)	N(9)-C(36)	1.435(6)
N(10)-N(11)	1.290(5)	N(10)-C(43)	1.437(6)
N(11)-N(12)	1.285(5)	N(12)-C(50)	1.438(5)
C(1)-C(2)	1.329(8)	C(1)-C(6)	1.381(10)
C(2)-C(3)	1.381(9)	C(3)-C(4)	1.320(12)
C(4)-C(5)	1.381(14)	C(4)-C(7)	1.534(10)
C(5)-C(6)	1.408(11)	C(8)-C(13)	1.361(8)
C(8)-C(9)	1.372(9)	C(9)-C(10)	1.401(11)
C(10)-C(11)	1.36(2)	C(11)-C(12)	1.359(13)
C(11)-C(14)	1.534(10)	C(12)-C(13)	1.405(8)
C(15)-C(20)	1.385(8)	C(15)-C(16)	1.379(7)
C(16)-C(17)	1.385(7)	C(17)-C(18)	1.394(9)
C(18)-C(19)	1.370(10)	C(18)-C(21)	1.515(9)
C(19)-C(20)	1.386(9)	C(22)-C(27)	1.360(7)
C(22)-C(23)	1.391(7)	C(23)-C(24)	1.391(8)
C(24)-C(25)	1.379(9)	C(25)-C(26)	1.368(9)
C(25)-C(28)	1.521(8)	C(26)-C(27)	1.397(8)
C(29)-C(30)	1.351(7)	C(29)-C(34)	1.375(7)
C(30)-C(31)	1.386(7)	C(31)-C(32)	1.356(8)
C(32)-C(33)	1.378(9)	C(32)-C(35)	1.530(8)
C(33)-C(34)	1.375(8)	C(36)-C(41)	1.375(7)

Tabla 27-c. (cont.)

C(36)-C(37)	1.374(7)	C(37)-C(38)	1.378(8)
C(38)-C(39)	1.382(9)	C(39)-C(40)	1.358(9)
C(39)-C(42)	1.515(8)	C(40)-C(41)	1.391(8)
C(43)-C(48)	1.367(7)	C(43)-C(44)	1.375(7)
C(44)-C(45)	1.383(7)	C(45)-C(46)	1.346(8)
C(46)-C(47)	1.382(8)	C(46)-C(49)	1.524(8)
C(47)-C(48)	1.390(8)	C(50)-C(55)	1.362(7)
C(50)-C(51)	1.379(7)	C(51)-C(52)	1.381(8)
C(52)-C(53)	1.364(9)	C(53)-C(54)	1.351(9)
C(53)-C(56)	1.531(7)	C(54)-C(55)	1.392(7)

N(1)-Pd(1)-N(6)	90.1(2)	N(1)-Pd(1)-Cl(3)	178.87(12)
N(6)-Pd(1)-Cl(3)	88.85(12)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.58(13)
N(6)-Pd(1)-Cl(1)	178.21(12)	Cl(3)-Pd(1)-Cl(1)	92.49(5)
N(1)-Pd(1)-Pd(2)	83.21(12)	N(6)-Pd(1)-Pd(2)	81.29(11)
Cl(3)-Pd(1)-Pd(2)	96.98(4)	Cl(1)-Pd(1)-Pd(2)	99.72(4)
N(4)-Pd(2)-N(3)	90.1(2)	N(4)-Pd(2)-Cl(4)	87.02(12)
N(3)-Pd(2)-Cl(4)	177.13(12)	N(4)-Pd(2)-Cl(2)	178.62(12)
N(3)-Pd(2)-Cl(2)	88.51(12)	Cl(4)-Pd(2)-Cl(2)	94.35(5)
N(4)-Pd(2)-Pd(1)	84.15(11)	N(3)-Pd(2)-Pd(1)	81.78(11)
Cl(4)-Pd(2)-Pd(1)	98.20(4)	Cl(2)-Pd(2)-Pd(1)	95.86(4)
N(12)-Pd(3)-N(7)	87.7(2)	N(12)-Pd(3)-Cl(1)	177.64(11)
N(7)-Pd(3)-Cl(1)	90.06(11)	N(12)-Pd(3)-Cl(2)	89.74(12)
N(7)-Pd(3)-Cl(2)	177.35(11)	Cl(1)-Pd(3)-Cl(2)	92.50(5)
N(12)-Pd(3)-Pd(4)	82.65(11)	N(7)-Pd(3)-Pd(4)	82.89(11)
Cl(1)-Pd(3)-Pd(4)	97.78(4)	Cl(2)-Pd(3)-Pd(4)	97.44(4)
N(9)-Pd(4)-N(10)	89.9(2)	N(9)-Pd(4)-Cl(4)	177.36(12)
N(10)-Pd(4)-Cl(4)	88.16(11)	N(9)-Pd(4)-Cl(3)	89.74(12)
N(10)-Pd(4)-Cl(3)	179.63(11)	Cl(4)-Pd(4)-Cl(3)	92.19(5)
N(9)-Pd(4)-Pd(3)	82.29(11)	N(10)-Pd(4)-Pd(3)	82.29(11)
Cl(4)-Pd(4)-Pd(3)	99.23(4)	Cl(3)-Pd(4)-Pd(3)	97.77(4)
Pd(3)-Cl(1)-Pd(1)	104.34(5)	Pd(2)-Cl(2)-Pd(3)	105.74(5)
Pd(4)-Cl(3)-Pd(1)	104.85(5)	Pd(4)-Cl(4)-Pd(2)	104.71(5)
N(2)-N(1)-C(1)	114.7(4)	N(2)-N(1)-Pd(1)	126.6(3)
C(1)-N(1)-Pd(1)	118.6(4)	N(3)-N(2)-N(1)	119.7(4)
N(2)-N(3)-C(8)	113.2(4)	N(2)-N(3)-Pd(2)	128.5(3)
C(8)-N(3)-Pd(2)	118.3(3)	N(5)-N(4)-C(15)	114.4(4)

Tabla 27-c. (cont.)

N(5)-N(4)-Pd(2)	125.5(3)	C(15)-N(4)-Pd(2)	119.8(3)
N(6)-N(5)-N(4)	120.7(4)	N(5)-N(6)-C(22)	113.5(4)
N(5)-N(6)-Pd(1)	128.1(3)	C(22)-N(6)-Pd(1)	118.2(3)
N(8)-N(7)-C(29)	113.9(4)	N(8)-N(7)-Pd(3)	127.5(3)
C(29)-N(7)-Pd(3)	118.6(3)	N(7)-N(8)-N(9)	119.4(4)
N(8)-N(9)-C(36)	113.0(4)	N(8)-N(9)-Pd(4)	127.9(3)
C(36)-N(9)-Pd(4)	118.6(3)	N(11)-N(10)-C(43)	113.3(3)
N(11)-N(10)-Pd(4)	127.4(3)	C(43)-N(10)-Pd(4)	119.1(3)
N(12)-N(11)-N(10)	119.8(4)	N(11)-N(12)-C(50)	113.2(4)
N(11)-N(12)-Pd(3)	127.8(3)	C(50)-N(12)-Pd(3)	118.9(3)
C(2)-C(1)-C(6)	116.8(6)	C(2)-C(1)-N(1)	122.0(6)
C(6)-C(1)-N(1)	121.2(6)	C(1)-C(2)-C(3)	123.9(8)
C(4)-C(3)-C(2)	121.5(9)	C(3)-C(4)-C(5)	116.7(7)
C(3)-C(4)-C(7)	125.2(10)	C(5)-C(4)-C(7)	117.4(10)
C(4)-C(5)-C(6)	122.0(9)	C(1)-C(6)-C(5)	119.0(9)
C(13)-C(8)-C(9)	119.3(6)	C(13)-C(8)-N(3)	119.5(5)
C(9)-C(8)-N(3)	121.1(6)	C(8)-C(9)-C(10)	118.5(8)
C(11)-C(10)-C(9)	123.0(9)	C(10)-C(11)-C(12)	117.3(7)
C(10)-C(11)-C(14)	121.0(11)	C(12)-C(11)-C(14)	121.7(11)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(8)	C(8)-C(13)-C(12)	120.7(7)
C(20)-C(15)-C(16)	118.6(5)	C(20)-C(15)-N(4)	122.6(5)
C(16)-C(15)-N(4)	118.9(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(6)
C(16)-C(17)-C(18)	121.5(6)	C(19)-C(18)-C(17)	116.9(6)
C(19)-C(18)-C(21)	120.4(7)	C(17)-C(18)-C(21)	122.7(7)
C(18)-C(19)-C(20)	122.3(7)	C(19)-C(20)-C(15)	120.1(7)
C(27)-C(22)-C(23)	118.6(5)	C(27)-C(22)-N(6)	119.6(5)
C(23)-C(22)-N(6)	121.8(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(6)
C(25)-C(24)-C(23)	121.4(6)	C(26)-C(25)-C(24)	118.0(5)
C(26)-C(25)-C(28)	120.9(7)	C(24)-C(25)-C(28)	121.1(6)
C(25)-C(26)-C(27)	121.1(6)	C(22)-C(27)-C(26)	121.0(6)
C(30)-C(29)-C(34)	118.2(5)	C(30)-C(29)-N(7)	119.5(4)
C(34)-C(29)-N(7)	122.3(5)	C(29)-C(30)-C(31)	120.7(5)
C(32)-C(31)-C(30)	122.6(6)	C(31)-C(32)-C(33)	115.9(5)
C(31)-C(32)-C(35)	121.7(6)	C(33)-C(32)-C(35)	122.3(6)
C(34)-C(33)-C(32)	122.4(6)	C(33)-C(34)-C(29)	120.2(6)
C(41)-C(35)-C(37)	118.5(5)	C(41)-C(36)-N(9)	118.5(4)
C(37)-C(36)-N(9)	123.0(4)	C(36)-C(37)-C(38)	120.1(5)

Tabla 27-c. (cont.)

C(37)-C(38)-C(39)	122.1(6)	C(40)-C(39)-C(38)	117.2(5)
C(40)-C(39)-C(42)	121.5(6)	C(38)-C(39)-C(42)	121.3(6)
C(39)-C(40)-C(41)	121.7(6)	C(36)-C(41)-C(40)	120.4(5)
C(48)-C(43)-C(44)	118.0(5)	C(48)-C(43)-N(10)	122.4(4)
C(44)-C(43)-N(10)	119.5(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(5)
C(46)-C(45)-C(44)	123.7(5)	C(45)-C(46)-C(47)	115.6(5)
C(45)-C(46)-C(49)	122.6(6)	C(47)-C(46)-C(49)	121.8(6)
C(46)-C(47)-C(48)	122.4(6)	C(43)-C(48)-C(47)	120.1(5)
C(55)-C(50)-C(51)	118.6(5)	C(55)-C(50)-N(12)	119.8(4)
C(51)-C(50)-N(12)	121.6(5)	C(52)-C(51)-C(50)	119.5(6)
C(53)-C(52)-C(51)	122.3(6)	C(54)-C(53)-C(52)	117.6(5)
C(54)-C(53)-C(56)	121.1(6)	C(52)-C(53)-C(56)	121.3(6)
C(53)-C(54)-C(55)	121.5(6)	C(50)-C(55)-C(54)	120.5(6)

