



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE
PALADIO (II) CON LIGANDOS
(2-DIFENILFOSFANIL-BENCILIDEN)-ANILINA**

**INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE UN SISTEMA
PARA SUMINISTRO DE HIDRÓGENO**

Olga del Campo González

TESIS DOCTORAL

2009

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos por la Licenciada Olga del Campo González para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos.

Burgos, Septiembre de 2009



UNIVERSIDAD DE BURGOS
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

BEGOÑA GARCÍA RUIZ, Directora del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

INFORMA:

Que habiéndose recibido en este Departamento la memoria presentada por la Licenciada Olga del Campo González titulada **“Síntesis y Caracterización de Complejos de Paladio (II) con Ligandos (2-difenilfosfanil-benciliden)-anilina. Investigación y Desarrollo de un Sistema para Suministro de Hidrógeno”**, dirigida por los Doctores José V. Cuevas Vicario y 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 perceptivo informe favorable, a fin de que prosiga ante la comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos.

Burgos, Junio de 2009.

Fdo: Begoña García Ruiz.

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

JOSÉ V. CUEVAS VICARIO, Profesor Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

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

CERTIFICAN:

Que la siguiente memoria titulada "**Síntesis y Caracterización de Complejos de Paladio (II) con Ligandos (2-difenilfosfanil-benciliden)-anilina. Investigación y Desarrollo de un Sistema para Suministro de Hidrógeno**", ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos bajo nuestra dirección, por la Licenciada Olga del Campo González y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, Junio de 2009.

Fdo: José V. Cuevas Vicario

Fdo: Gabriel García Herbosa

Quiero expresar mi agradecimiento:

Al Dr. José V. Cuevas Vicario, director de este trabajo, por su constante apoyo, dedicación y paciencia y por enseñarme en mis comienzos a la investigación.

Al Dr. Gabriel García Herbosa, codirector de este trabajo, por su dedicación y por haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo de investigación AMIDO.

A Arancha Carbayo y Virginia Díez por su ayuda en la resolución estructural de los complejos de la primera parte de esta Tesis y a Abi por darles otro punto de vista.

A Asun, que de entre otras cosas, me ha dado la oportunidad de participar en los talleres de Química Recreativa, en los cuales he podido transmitir mi pasión por esta ciencia.

A mis compañeros del laboratorio por haber podido contar con su ayuda y compañía.

Al resto de compañeros del Área de Química Inorgánica, en especial a Gustavo y a Félix.

Al grupo de investigación del Profesor Tomás Torroba, por el trabajo de colaboración llevado a cabo en la primera parte de esta Tesis.

Y a todas las personas que han colaborado de una manera u otra en la realización de esta Tesis.

Y como no:

A mis padres y a mis hermanas, Pi y Ro, porque me apoyaron y animaron en este trabajo.

A mis amigos, que aunque algunos hayan estado lejos de aquí les he sentido cerca.

Y en especial a Juanjo.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS EMPLEADOS	vii
PRESENTACIÓN	3
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO (II) CON LIGANDOS (2-DIFENILFOSFANIL-BENCILIDEN)-ANILINA	
NUMERACIÓN Y FORMULACIÓN DE LOS COMPUESTOS	9
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. SÍNTESIS DE 2-DIFENILFOSFANIL-BENZALDEHÍDO	12
1.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS	13
1.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS	15
1.4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C1 , C3 Y C5	15
1.4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C2 , C6 Y C7	17
1.4.2.1 RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO C6	19
1.4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C9 , C10 Y C11	22
1.4.4 PREFERENCIA ESTRUCTURAL <i>cis/trans</i> EN LOS COMPLEJOS NEUTROS $[\text{Pd}\{2-(\text{ArN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{CIME}]$ (C2 , C6 , C7) Y EL CATIONICO $[\text{Pd}\{2-(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{Me}](\text{BF}_4)$ (C9). LA ELECCIÓN EN <i>trans</i> Y EL PRINCIPIO DE LA MÁXIMA DUREZA DE PEARSON	26
1.4.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C4 Y C8	30
1.4.5.1 RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO C4	32
1.5. EXPERIMENTOS ADICIONALES	36
1.5.1 ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN / DESHIDROGENACIÓN DE IMINAS A AMINAS	36
1.5.2 HIDROAMINACIÓN	41
1.5.3 APLICACIÓN DEL COMPLEJO C8 COMO DOSÍMETRO QUÍMICO. SÍNTESIS DEL COMPLEJO C12	43
1.5.3.1 RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO C12	46
1.5.4 PERSPECTIVAS FUTURAS	48
1.6. PARTE EXPERIMENTAL	51
1.6.1 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN	51
1.6.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	
Espectroscopía de IR	51
Espectroscopía de RMN	51
Análisis elemental C, H y N	51
Difracción de RX	51
Detalles computacionales del cálculo teórico	52
1.6.3 PREPARACIÓN DE 2-(DIFENILFOSFANIL)-BENZALDEHÍDO	52

1.6.4 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS	
Síntesis de 2-(4-CH ₃ C ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂), L1	53
Síntesis de 2-(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂), L2	54
Síntesis de 2-(2-HOC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂), L3	54
1.6.5 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS	
Síntesis de [Pd{2-(4-CH ₃ C ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Cl ₂], C1	55
Síntesis de [Pd{2-(4-CH ₃ C ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}ClMe], C2	56
Síntesis de [Pd{2-(2-HOC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Cl ₂], C3	57
Síntesis de [Pd{2-(2-OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Cl], C4	58
Síntesis de [Pd{2-(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Cl ₂], C5	59
Síntesis de [Pd{2-(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}ClMe], C6	60
Síntesis de [Pd{2-(2-HOC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}ClMe], C7	61
Síntesis de [Pd{2-(2-OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Me], C8	61
Síntesis de [Pd{2-(4-CH ₃ C ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Me(MeNC)] (BF ₄), C9	62
Síntesis de [Pd{2-(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Me] (BF ₄), C10	63
Síntesis de [Pd{2-(2-HOC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}Me](BF ₄), C11	64
Síntesis de [Pd{2-(2-OC ₆ H ₄ N=CHC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)}H ₂ O]ClO ₄ , C12	65
1.6.6 HIDROAMINACIÓN	66
1.7. CONCLUSIONES	69

INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA SUMINISTRO DE HIDRÓGENO

2.1. INTRODUCCIÓN	73
2.2. EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE	77
2.2.1 HISTORIA DEL HIDRÓGENO	79
2.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL HIDRÓGENO	81
2.2.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	90
Disociación directa del agua	91
Reformado	94
Bioprocesos	97
2.2.4 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	98
Hidrógeno comprimido	101
Hidrógeno líquido	104
Materiales sólidos	104
▶▶ Hidruros metálicos	105
▶▶ Adsorbentes de hidrógeno	107
▶▶ Hidruros complejos	109
▶▶ Hidruros químicos	111
2.2.5 SEGURIDAD DEL HIDRÓGENO	123
2.2.6 COMPARATIVA DEL HIDRÓGENO CON OTROS COMBUSTIBLES	126
Comparación entre el hidrógeno comprimido y la gasolina	127
Comparación entre el hidrógeno líquido y la gasolina	128
Comparación entre los hidruros metálicos y la gasolina	128
Comparación entre los hidruros químicos, los hidruros complejos y la gasolina	129

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS EMPLEADOS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO (II) CON LIGANDOS (2-DIFENILFOSFANIL-BENCILIDEN)-ANILINA

bpy	2,2'-bipiridina
cod	1,5-ciclooctadieno
CSD	Base de datos Estructural de Cambridge (Cambridge Structural Database)
DFT	Teoría del Funcional de Densidad (Density Functional Theory)
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO- d_6	dimetilsulfóxido deuterado
EDTA	ácido etilendiaminotetraacético
<i>et al.</i>	y otros (<i>et alii</i>)
EtOH	etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
H ₂ ase	hidrogenasa
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Me	metilo, CH_3
MeCN	acetonitrilo, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
MeO	metoxilo, CH_3O
MeOH	metanol, CH_3OH
MHP	Principio de Máxima Dureza (Maximum Hardness Principle)
MV ²⁺	metilviológeno
NaMeO	metóxido de sodio, CH_3ONa
η	dureza
OA	Orbital Atómico
OM	Orbital Molecular
Ph	fenilo, C_6H_5
PVC	poli (cloruro de vinilo)
SCAI	Servicio Central de Apoyo a la Investigación
t.a.	temperatura ambiente
TEOA	trietanolamina
THF	tetrahidrofurano
TMS	trimetilsilano
ZnTPPS	zinc tetrafenil porfirin tetrasulfonato

En espectros de infrarrojo:

IR	Infrarrojo
$\bar{\nu}$	vibración de tensión, en cm^{-1}

En Resonancia Magnética Nuclear:

br	ancha (broad)
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de doblete de dobletes

$J_{X-X'}$	constante de acoplamiento espín (X) – espín (X'), en Hz
m	multiplete
NOESY	Efecto nuclear Overhauser (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singlete
t	triplete
td	triplete de dobletes
δ	desplazamiento químico, en ppm

INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA SUMINISTRO DE HIDRÓGENO

APU	Unidad Auxiliar de Potencia (Auxiliary Power Unit)
BPS	bifenolsulfonato
cod	1,5-ciclooctadieno
COF	Covalent Organic Framework
Cp	ciclopentadienilo, C_5H_6
CVD	Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition)
DOE	Departamento de Energía de los EE.UU. (Department of Energy)
ds	disolución
<i>et al.</i>	y otros (<i>et alii</i>)
EtCp	etilciclopentadienilo, $CH_3CH_2C_5H_6$
exp	experimental
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
MH	metal hidruro
MOF	Metallo Organic Framework
mp	punto de fusión (melting point)
Nm ³	metro cúbico normal, medido a 1 atm y 25°C
PBI	polibencimidazol
PEEK	polieteretercetona
PIM	Polymers of Intrinsic Microporosity
Pm	Peso molecular
PPBP	poli(4-benzoil-1,4-fenileno)
ppm	partes por millón
PTFE	Teflón, politetrafluoroetileno
PVC	poli (cloruro de vinilo)
Rdto.	rendimiento
SAI	Sistema de Alimentación Ininterrumpida
th	teórico
THF	tetrahidrofurano
tht	tetrahidrotiofeno
vs.	versus

Pilas de Combustible

AFC	Pila de Combustible Alcalina (Alkaline Fuel Cell)
DBFC	Pila de Combustible de Borohidruro Directo (Direct Borohydride Fuel Cell)
DEFC	Pila de Combustible de Etanol Directo (Direct Ethanol Fuel Cell)
DMFC	Pila de Combustible de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cell)
FC	Pila de Combustible (Fuel Cell)
ICE	Motor de Combustión Interna (Internal Combustion Engine)
MCFC	Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell)
PAFC	Pila de Combustible de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PEMFC	Pila de Combustible de Membrana Polimérica (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
SOFC	Pila de Combustible de Óxidos Sólidos (Solid Oxide Fuel Cell)

Cálculos mecanocuánticos

DFT	Teoría del Funcional de Densidad (Density Functional Theory)
T.S.	Estado de Transición (Transition State)
PES	Superficie de energía Potencial (Potential Energy Surface)
IRC	Coordenada Intrínseca de Reacción (Intrinsic Reaction Coordinate)
<i> fwd </i>	forward
<i> rvs </i>	reverse
PCM	Modelo Continuo Polarizable (Polarizable Continuum Model)
UFF	Universal Force Field
UAHF	United Atom model for Hartree-Fock

PRESENTACIÓN

PRESENTACIÓN

El hidrógeno es el elemento químico más sencillo, pero posiblemente es la solución a uno de los problemas que padece la civilización humana: la dependencia de los combustibles fósiles. No se encuentra disponible de forma libre, pero supone las tres cuartas partes de toda la masa del universo. No es una fuente de energía, pero la almacena. Entender las posibilidades energéticas del hidrógeno es uno de los retos de principios del siglo XXI.¹

La demanda mundial de energía sigue creciendo mientras que no cesan de disminuir las reservas de combustibles fósiles, que son actualmente nuestra principal fuente energética. Además, las tecnologías utilizadas para la producción de energía a partir de combustibles fósiles generan CO₂, uno de los principales causantes del efecto invernadero.

La combinación de hidrógeno y electricidad ofrece una posibilidad prometedora de lograr un futuro sin emisiones contaminantes basado en fuentes energéticas sostenibles y aunque no son fuentes primarias de energía (como el carbón o el gas), sirven para transportarla. Hay que tener en cuenta, que el éxito de la utilización del hidrógeno como vector energético está fuertemente ligado, entre otros, al desarrollo de las capacidades de almacenamiento del mismo.

En una primera parte de esta Tesis Doctoral, se sintetizan y caracterizan complejos de paladio (II) con ligandos (2-difenilfosfanil-benciliden)-anilina, pudiendo actuar como ligandos bi- y/o tri-dentados, donde se aplica la química básica desarrollada en el grupo de investigación AMIDO, centrándose fundamentalmente en la síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos con enlace M-N_{amido}.^{2,3} Así mismo, se estudian posibles aplicaciones a los compuestos sintetizados.

Una de las principales aplicaciones que se estudió para este tipo de complejos sintetizados, fue su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación / deshidrogenación de iminas a aminas secundarias. Este tipo de reacciones ya había sido estudiado en anteriores trabajos realizados por el grupo de investigación AMIDO.^{4,5} Mediante compuestos de este tipo, se plantea la posibilidad de romper moléculas

¹ Roca, L., *Perspectiva Ambiental 27: Hidrógeno solar* Fundació terra, Abril 2003 (www.ecoterra.org)

² Espinet, P.; Alonso, M.Y.; García-Herbosa, G.; Ramos, J.M.; Jeanin, Y.; Philochelevisalles, M., *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 2501-2507

³ Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Muñoz, A.; García Granda, S.; Miguel, D., *Organometallics* **1997**, 16, 2220-2222

⁴ Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G., *Inorganic Chemistry Communications* **1998**, 372-374

⁵ Gómez, J.; García-Herbosa, G.; Cuevas, J.V.; Amáiz, A.; Carbayo, A.; Muñoz, A.; Falvello, L.; Franwick, P.E., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 2483-2493

de agua utilizando la energía solar,⁶ basándose en procesos fotosintéticos naturales. Lo que nos proponemos al iluminar las muestras de los complejos sintetizados es la hidrogenación del doble enlace C=N mediante la activación con luz y la presencia de agua como fuente de hidrógeno. De este modo se cerraría un ciclo y se podría almacenar hidrógeno en dicho enlace para disponer de él cuando fuera necesario.

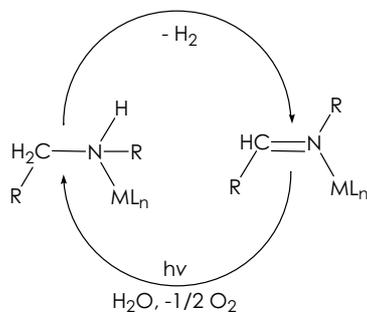


Figura 1. Esquema conceptual de un posible ciclo de deshidrogenación / hidrogenación.

Esta labor es la que se me encomendó durante la realización de los cursos de doctorado y que más tarde me sirvió como trabajo de investigación para la obtención del Título de Master en Química Avanzada.

Aunque nuestro principal objetivo, que era el almacenamiento de hidrógeno en el enlace C=N de los complejos sintetizados, no se cumplió de manera directa, se estudiaron otras aplicaciones para los complejos sintetizados, dando lugar, una de ellas, a la caracterización como dosímetro para la detección selectiva de mercurio y metil mercurio de uno de nuestros complejos.⁷

Siguiendo con nuestro interés en la generación y almacenamiento de hidrógeno basándonos en la síntesis de complejos organometálicos con enlaces C=N, surgió la posibilidad de participar en el proyecto titulado "Investigación y Desarrollo de un Sistema para Suministro de Hidrógeno", propuesto por la Empresa DAU Componentes, S.A. donde la generación y almacenamiento de hidrógeno presentaba una aplicabilidad más técnica.

Este proyecto se basa en uno anterior, desarrollado durante seis meses (octubre 2005 – marzo 2006), en el cual se recopiló toda la información disponible, utilizando todos los recursos bibliográficos y de acceso a bases de datos científicas y tecnológicas disponibles en la Universidad de Burgos, sobre el estado de la investigación en sistemas de almacenamiento de hidrógeno y se organizó toda la información

⁶ Kotani, H.; Ono, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 1487-1492

⁷ del Campo, O.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; Muñoz, A.; García-Herbosa, G.; Moreno, D.; Ballesteros, E.; Basurto, S.; Gómez, T.; Torroba, T., *Chemical Communications* **2008**, 4576-4578

obtenida en un informe final titulado “Evaluación y Prospectiva de Sistemas de Almacenamiento de Hidrógeno”.⁸

En reuniones periódicas con el personal responsable del proyecto, se analizaron diversos informes parciales permitiendo dirigir el rumbo de las actividades hacia el objetivo final de proponer un dispositivo para el almacenamiento de hidrógeno. A medida que se iban acumulando datos, se evaluaban comparativamente los diferentes sistemas de almacenamiento que se proyectaban como candidatos al almacenamiento de hidrógeno en el ámbito del transporte.

Así es como surgió el proyecto de I+D para el desarrollo de un dispositivo basado en la utilización de borohidruro de sodio para el almacenamiento y entrega de hidrógeno en un vehículo. Teniendo en cuenta mi grado de formación y la capacidad investigadora del grupo AMIDO, se me confió esta tarea, que pasaré a describir en la segunda parte de esta Tesis.

Durante la realización del trabajo expuesto en esta Tesis, he adquirido ciertas competencias que paso a describir brevemente a continuación:

Competencias generales, transversales o profesionales:

- ◆ Habilidades de comunicación oral y escrita. Capacidad de elaboración y defensa de proyectos y resultados ante empresas, instituciones, así como ante cualquier persona que, habiendo recibido una formación científica, no sea experta en la materia.
- ◆ Habilidades para la búsqueda y obtención de información a todos los niveles, capacidad de síntesis de dicha información, de preparación y emisión de informes, y de valoración de los datos obtenidos para la puesta en marcha de propuestas específicas relacionadas con el objeto de la búsqueda.
- ◆ Habilidades para aplicar los conocimientos teóricos a la práctica, capacidad de evaluación de la carencia de información en este sentido y recursos para la adquisición de conocimientos específicos y necesarios para cualquier desarrollo práctico de mi competencia.
- ◆ Habilidades para el estudio y aprendizaje de forma autónoma y a lo largo de toda la vida, necesarias para la formación continua y el desarrollo profesional en un entorno de cambio continuo.

⁸ Informe final presentado por la Lda. Rebeca Alonso, Marzo 2006

- ◆ Habilidades relacionadas con las herramientas informáticas y con las tecnologías de la información y la comunicación, centradas en las herramientas comunes, así como en el acceso a bases de datos en línea, como puede ser bibliografía científica, bases de patentes y de legislación.
- ◆ Habilidades interpersonales, apropiadas para la relación con otras personas y para la integración y en su caso dirección de grupos de trabajo (capacidad de liderazgo y toma de decisiones).
- ◆ Creatividad a través de la investigación y del razonamiento deductivo e inductivo. Aplicación del método científico.
- ◆ Capacidad para el reconocimiento de la necesidad del respeto a la vida y al bienestar de las personas, así como el respeto al ambiente como pautas primordiales de mi ejercicio profesional.

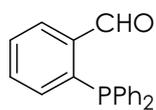
Competencias, capacidades y habilidades específicas:

- ◆ Dominio de la química tradicional y especialización en algunos aspectos de los nuevos materiales y de la química de los productos y procedimientos industriales.
- ◆ Capacidad de seguir e interpretar críticamente los últimos adelantos en la teoría y la práctica de la química tradicional.
- ◆ Capacidad de seguir e interpretar críticamente los últimos adelantos en la teoría y la práctica de la química de los nuevos materiales y de los productos y procedimientos industriales, especialmente de los productos de alto valor añadido.
- ◆ Capacidad de interpretar los resultados de la investigación química a nivel avanzado.
- ◆ Capacidad de investigación independiente.
- ◆ Originalidad y creatividad en el empleo de la química a la hora de crear y mejorar productos, así como de generar valor añadido para los mismos.

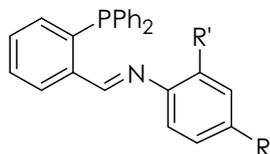
PARTE I

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO (II) CON LIGANDOS (2-DIFENILFOSFANIL- BENCILIDEN)-ANILINA

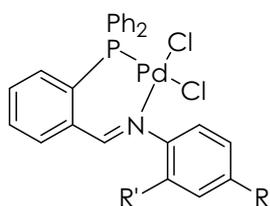
NUMERACIÓN Y FORMULACIÓN DE LOS COMPUESTOS



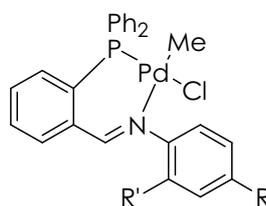
2-difenilfosfanil-benzaldehído



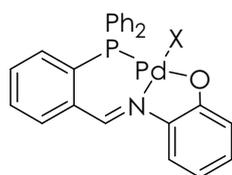
R = Me R' = H **(L1)**
 R = H R' = OMe **(L2)**
 R = H R' = OH **(L3)**



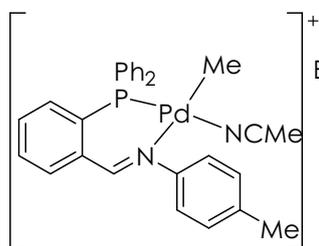
R = Me R' = H **(C1)**
 R = H R' = OH **(C3)**
 R = H R' = OMe **(C5)**



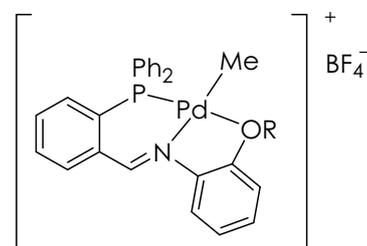
R = Me R' = H *cis*-**(C2)**
 R = H R' = OMe *cis*-**(C6)**
 R = H R' = OH *cis*-**(C7)**



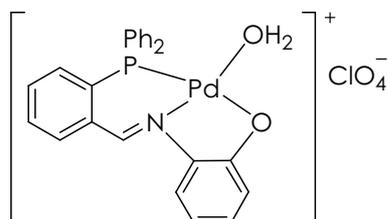
X = Cl **(C4)**
 X = Me **(C8)**



trans- **(C9)**



R = Me **(C10)**
 R = H **(C11)**



(C12)

1.1. INTRODUCCIÓN

Los intereses del grupo de investigación AMIDO en cuyo seno se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral se centran fundamentalmente en la síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos con enlace M-N_{amido}.⁹⁻¹¹

En los últimos años la síntesis y reactividad de complejos de paladio (II) con ligandos bidentados nitrógeno dadores han sido extensamente estudiadas. Estos estudios se han centrado en la síntesis y caracterización de complejos de metales del grupo del platino con ligandos bidentados piridina-anilina. En un principio se pretendía la desprotonación de las aminas coordinadas para así obtener complejos amiduro. Sin embargo los resultados obtenidos no llevaron a la estabilización de complejos amiduro terminales sino a su evolución para formar complejos binucleares con amiduros puente (de una forma diastereoespecífica)¹⁰ o, en su defecto, a la oxidación de los complejos amiduro por el aire para formar los correspondientes complejos piridina-imina.^{12,13} En este segundo caso se observaba globalmente la conversión de una amina coordinada en una imina coordinada, es decir, la deshidrogenación de la amina. Los intentos en encontrar el proceso contrario (la hidrogenación de la imina para obtener la amina) no dieron el resultado buscado. Con el fin de explorar estas posibilidades se pensó en ligandos alternativos fósforo-nitrógeno dadores, cuyo proceso de síntesis se muestra en el esquema 1.

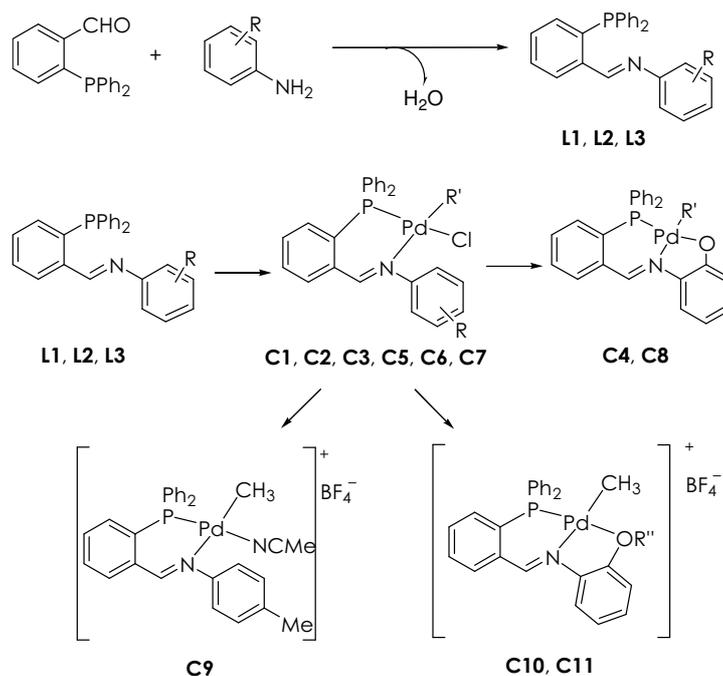
⁹ Espinet, P.; Alonso, M.Y.; García-Herbosa, G.; Ramos, J.M.; Jeanin, Y.; Philochelevisalles, M., *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 2501-2507

¹⁰ Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Muñoz, A.; García Granda, S.; Miguel, D., *Organometallics* **1997**, 16, 2220-2222

¹¹ Arnáiz, A.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; Díez, V.; García-Herbosa, G.; González, R.; Martínez, A.; Muñoz, A., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 4637-4644

¹² Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G., *Inorganic Chemistry Communications* **1998**, 372-374

¹³ Gómez, J.; García-Herbosa, G.; Cuevas, J.V.; Arnáiz, A.; Carbayo, A.; Muñoz, A.; Falvello, L.; Franwick, P.E., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 2483-2493

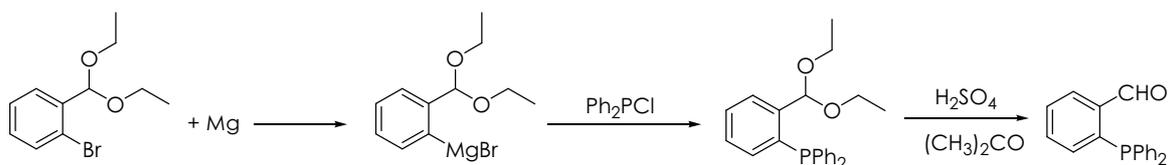


R = 4-Me, 2-OMe, 2-OH; R' = Cl, Me; R'' = Me, H

Esquema 1. Proceso de síntesis.

El uso de estos ligandos abre nuevas posibilidades en la reactividad de los complejos preparados. Por un lado el fósforo, como átomo blando que es, se enlaza firmemente al centro metálico dificultando su desplazamiento y bloqueando posiciones de coordinación. El hecho de que se hayan estabilizado complejos amiduro terminales de paladio con ligandos fósforo dadores nos podría ayudar también a encontrar esas especies intermedias en el proceso de deshidrogenación/hidrogenación amina-imina. Además, dado que se conocen complejos de paladio (0)¹⁴ con fosfinas coordinadas, sería posible que, en los casos en los que tuviésemos reactividad conducente a la reducción del centro metálico, se pudieran aislar complejos de paladio (0) en lugar del polvo negro de paladio metálico observado con ligandos sólo nitrógeno dadores.

1.2. SÍNTESIS DE 2-DIFENILFOSFANIL-BENZALDEHÍDO



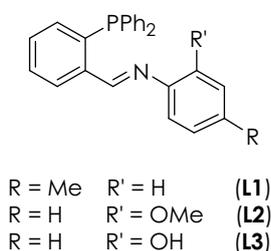
Esquema 2. Síntesis del 2-difenilfosfanil-benzaldehído.

¹⁴ Ugo, R., *Coordination Chemistry Reviews* **1968**, 3, 319-344

La síntesis de 2-difenilfosfanil-benzaldehído se llevó a cabo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la literatura.¹⁵ En una primera etapa se prepara el magnesiano o reactivo de Grignard que se muestra en el esquema 2. En una segunda etapa, este magnesiano se hace reaccionar con clorodifenilfosfina produciéndose una sustitución electrófila y finalmente se hidroliza el acetal en medio ácido para obtener el aldehído.

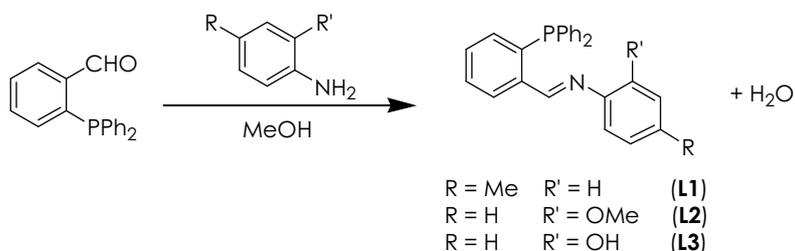
1.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

Los ligandos que se han preparado presentan la estructura básica que se muestra a continuación:



La síntesis de estos ligandos se llevó a cabo por condensación de 2-difenilfosfanil-benzaldehído con la amina correspondiente, obteniendo la imina.¹⁶

La reacción general es la siguiente:



Esquema 3. Proceso de síntesis de (L1), (L2) y (L3).

Estos ligandos han sido caracterizados por RMN, espectroscopia infrarroja y análisis elemental de C, H, N. Los resultados son consistentes con la fórmula propuesta.

Los espectros de IR de estos ligandos, realizados en pastilla de KBr, se caracterizan por tener la banda correspondiente a $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ en torno a 1620 cm^{-1} .¹⁷

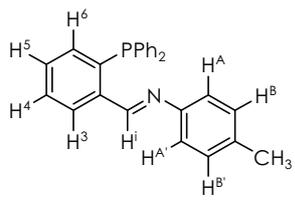
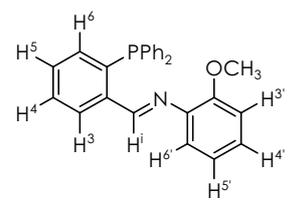
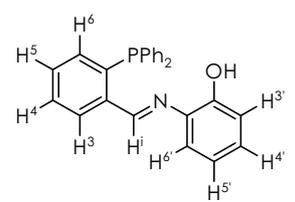
¹⁵ John P. Fackler, Jr., *INORGANIC SYNTHESSES* Vol. XXI **1982**, 176-178

¹⁶ Rajender Reddy, K.; Tsai, W-W.; Surekha, K.; Lee, G-H.; Peng, S-M.; Chen, J-T.; Liu, S-T., *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 1776-1782

¹⁷ Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, Wiley, New York, **1997**

Aunque estos ligandos son solubles en cloroformo, los espectros de RMN se realizaron en CDCl_3 y/o DMSO-d_6 con el fin de poder comprobar en experimentos posteriores la presencia de señales del ligando libre en los espectros de RMN de los complejos que se sintetizarán, ya que éstos son, en general, poco solubles en cloroformo pero suficientemente solubles en DMSO.

Tabla 1. Datos más significativos de IR y de RMN de ^1H de los ligandos (L1), (L2) y (L3).

Ligando	IR (cm^{-1})	RMN de ^1H (ppm)
 <p>(L1)</p>	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1621.84	a 2.32 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) 6.85 (d, 2H, $\text{H}^{\text{A}}+\text{H}^{\text{A}'}$) 6.92 (m, 1H, H^{4}) 7.09 (d, 2H, $\text{H}^{\text{B}}+\text{H}^{\text{B}'}$) 7.32 (m, 11H, $-\text{Ph}_2+\text{H}^{\text{5}}$) 7.44 (m, 1H, H^{3}) 8.20 (m, 1H, H^{6}) 9.08 (d, 1H, H^{i})
 <p>(L2)</p>	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1608.34	b 3.78 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$) 6.62 (dd, 1H, $\text{H}^{\text{5}'}$) 6.89 (m, 3H, $\text{H}^{\text{4}}+\text{H}^{\text{4}'}+\text{H}^{\text{6}'}$) 7.13 (m, 1H, H^{3}) 7.33 (m, 11H, $-\text{Ph}_2+\text{H}^{\text{3}}$) 7.45 (m, 1H, H^{5}) 8.33 (m, 1H, H^{6}) 9.19 (d, 1H, H^{i})
 <p>(L3)</p>	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1633.41 $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$ 3286.11	a 6.82 (m, 1H, $\text{H}^{\text{5}'}$) 6.94 (dd, 1H, H^{3}) 7.00 (m, 1H, H^{3}) 7.08 (dd, 1H, $\text{H}^{\text{6}'}$) 7.13 (m, 1H, $\text{H}^{\text{4}'}$) 7.20 (s br, 1H, $-\text{OH}$) 7.32 (m, 11H, $-\text{Ph}_2+\text{H}^{\text{4}}$) 7.49 (ddd, 1H, H^{5}) 7.99 (m, 1H, H^{6}) 9.04 (d, 1H, H^{i})

^a Espectros de RMN de ^1H realizados en CDCl_3 a t.a., 400 MHz

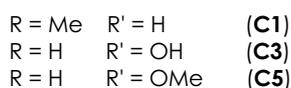
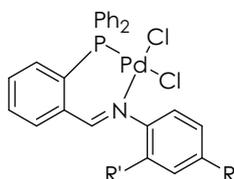
^b Espectros de RMN de ^1H realizados en CDCl_3 a t.a., 300 MHz

Los ligandos son de color amarillo, estables al aire y a temperatura ambiente y son solubles en disolventes como cloroformo, DMSO, acetona, éter, diclorometano y THF. Son insolubles en agua, hexano y metanol y tienen una parcial solubilidad en etanol.

1.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

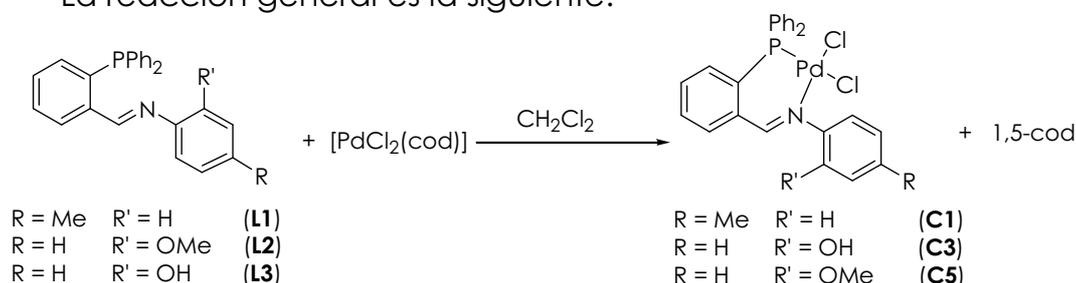
1.4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C1, C3 y C5

Los complejos que se han preparado en este apartado tienen la estructura básica siguiente:



Para su preparación¹⁸ se hace reaccionar una disolución de $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ ¹⁹ en diclorometano con la cantidad estequiométrica de ligando fosfina-imina en relación molar 1:1, se observa una disolución amarilla en la que tras varias horas de agitación aparece un precipitado amarillo, se evapora parte del disolvente a vacío y se añade hexano como agente precipitante.

La reacción general es la siguiente:



Esquema 4. Proceso de síntesis de (C1), (C3) y (C5).

Los tres productos se obtienen con buenos rendimientos y son sólidos de color amarillo, estables al aire y a temperatura ambiente. Destaca su baja solubilidad en los disolventes habitualmente empleados, como son hexano, éter y agua. Sin embargo, manifiestan una marcada solubilidad en cloroformo, DMSO, etanol, metanol, acetona y diclorometano y una parcial solubilidad en THF.

Su análisis elemental es consistente con la fórmula propuesta.

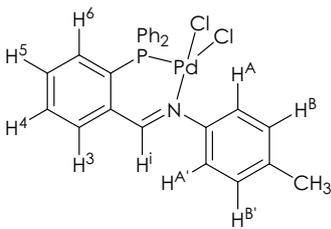
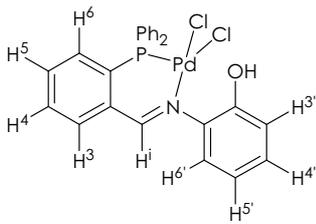
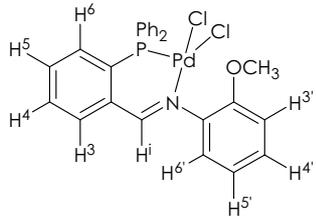
¹⁸ Koprowski, M.; Sebastián, R.M.; Maraval, V.; Zablocka, M.; Cadierno, V.; Donnadieu, B.; Igau, A.; Caminade, A.M.; Majoral, J.P., *Organometallics* **2002**, 21, 4680-4687

¹⁹ Angelici, R.J., *Inorganic Syntheses Vol. XXVIII* **1990**, 348-349

Los espectros de IR de estos complejos, realizados en pastilla de KBr, se caracterizan por tener la banda correspondiente a $\bar{\nu}_{C=N}$ en torno a 1620 cm^{-1} .²⁰

Los espectros de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ de los complejos mencionados son consistentes con la formulación propuesta.

Tabla 2. Datos más significativos de IR y de RMN de ^1H de los complejos (C1), (C3) y (C5).

Complejo	IR (cm^{-1})	RMN de ^1H (ppm)
 <p>(C1)</p>	$\bar{\nu}_{C=N}$ 1616.06	α 2.30 (s, 3H, -CH ₃) 7.03 (m, 1H, H ⁶) 7.16 (d, 2H, H ^B +H ^{B'}) 7.35 (d, 2H, H ^A +H ^{A'}) 7.58 (m, 10H, -Ph ₂) 7.80 (t, 1H, H ⁵) 7.95 (t, 1H, H ⁴) 8.17 (m, 1H, H ³) 8.64 (s, 1H, H ⁱ)
 <p>(C3)</p>	$\bar{\nu}_{C=N}$ 1616.05 $\bar{\nu}_{O-H}$ 3226.33	β 6.71 (m, 1H, H ^{5'}) 6.85 (m, 1H, H ^{3'}) 7.10 (m, 1H, H ^{4'}) 7.21 (t, 1H, H ⁵) 7.35 (d, 1H, H ^{6'}) 7.60 (m, 10H, -Ph ₂) 7.80 (t, 1H, H ⁶) 7.94 (t, 1H, H ⁴) 8.21 (m, 1H, H ³) 8.80 (s, 1H, H ⁱ) 9.22 (br, 17H, HCl+H ₂ O+OH)
 <p>(C5)</p>	$\bar{\nu}_{C=N}$ 1625.69	β 3.79 (s, 3H, -OCH ₃) 7.00 (t, 1H, H ^{5'}) 7.09 (m, 1H, H ^{3'}) 7.14 (m, 1H, H ⁶) 7.27 (m, 1H, H ^{6'}) 7.33 (m, 1H, H ^{4'}) 7.65 (m, 10H, -Ph ₂) 7.86 (m, 1H, H ⁵) 7.99 (m, 1H, H ⁴) 8.20 (m, 1H, H ³) 8.72 (s, 1H, H ⁱ)

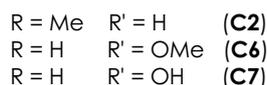
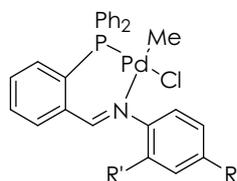
α Espectros de RMN de ^1H realizados en $\text{DMSO-}d_6$ a t.a., 300 MHz

β Espectros de RMN de ^1H realizados en $\text{DMSO-}d_6$ a t.a., 400 MHz

²⁰ Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, Wiley, New York, 1997

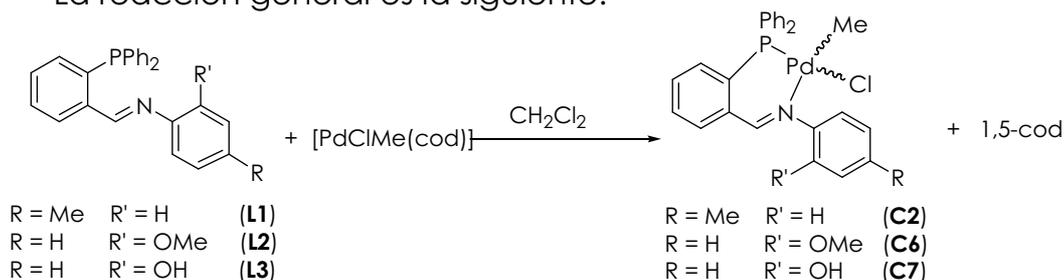
1.4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C2, C6 y C7

Los complejos que se han preparado tienen la estructura básica que se muestra a continuación:



Cuando una disolución de $[PdClMe(cod)]^{21}$ en diclorometano se trata con la cantidad estequiométrica de ligando fosfina-imina en relación molar 1:1, se observa una disolución amarilla en la que tras varias horas de agitación aparece un precipitado amarillo, se concentra a vacío y se añade hexano como agente precipitante.

La reacción general es la siguiente:



Esquema 5. Proceso de síntesis de (C2), (C6) y (C7).

Los tres productos se obtienen con buenos rendimientos y son sólidos de color amarillo, estables al aire y a temperatura ambiente. Destaca su baja solubilidad en disolventes como hexano y agua. Sin embargo, manifiestan una marcada solubilidad en DMSO y cloroformo y una parcial solubilidad en metanol, etanol, diclorometano, acetona, éter y THF.

Su análisis elemental es consistente con la fórmula propuesta.

El hecho de que los ligandos quelantes no sean simétricos conduce a la posibilidad de obtener mezclas de isómeros *cis/trans* (figura 2), que serán objeto de una detallada discusión en el apartado 1.4.4 (página 26) de esta memoria. La nomenclatura *cis/trans* se refiere a la posición relativa de los enlaces Me-Pd y Pd-P.

²¹ Rulke, R.E.; Ernsting, J.M.; Spek, A.L.; Elsevier, C.J.; Vanleeuwen, P.; Vrieze, K., *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 5769-5778

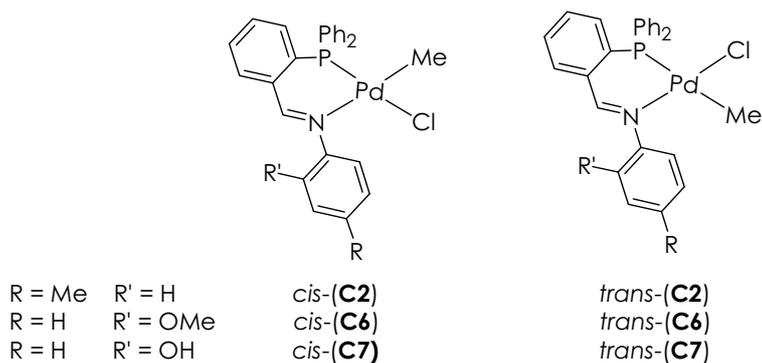


Figura 2. Estructura de los isómeros *cis* e isómeros *trans*.

La presencia de una única señal en el espectro de RMN de ^{31}P es indicativa de la formación de un único isómero. En el espectro de RMN de ^1H , la señal correspondiente al metilo unido al paladio aparece como un doblete con una constante de acoplamiento $J_{\text{P-H}} \approx 3.4$ Hz para los complejos **C2** y **C6**, y de 2.7 Hz para el complejo **C7**. Los pequeños valores de estas constantes son indicativos de la formación del isómero en el cual el átomo de fósforo y el grupo metilo están orientados en posición *cis*. Los experimentos NOESY mostraban la presencia del efecto NOE entre el grupo metilo y los protones aromáticos de los fenilos enlazados al átomo de fósforo, reafirmando la configuración en *cis*. Estos resultados coincidían con resultados encontrados para complejos similares.²²⁻²⁴

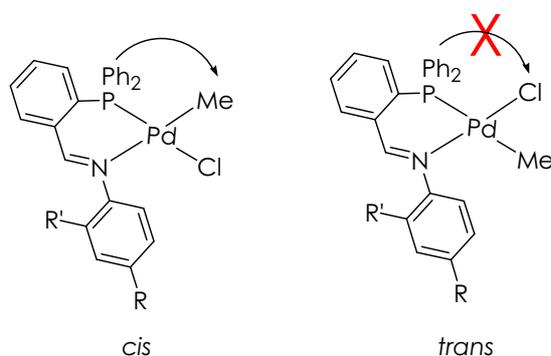


Figura 3. Representación mediante flechas del efecto NOE que mejor diferencia la asignación de los dos isómeros posibles de los complejos $[\text{Pd}\{2\text{-(ArN=CHC}_6\text{H}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_2\})\text{ClMe}]$.

Los espectros de IR de estos complejos realizados en pastilla de KBr, se caracterizan por tener la banda correspondiente a $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ en torno a 1620 cm^{-1} .²⁵

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

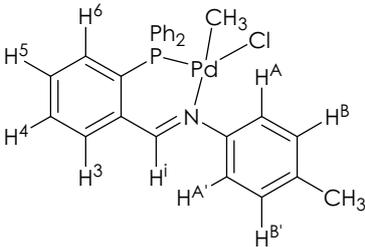
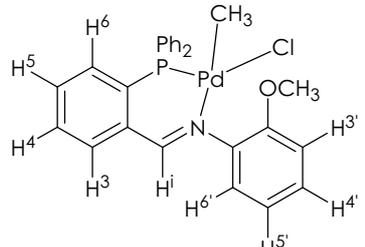
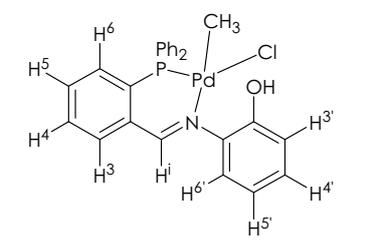
²² Reddy, K.R.; Tsai, W.W.; Surekha, K.; Lee, G.H.; Peng, S.M.; Chen, J.T.; Liu, S.T., *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 1776-1782

²³ Brinkmann, P.H.P.; Luinstra, G.A., *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 572, 193-205

²⁴ Ankersmit, H.A.; Loken, B.H.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Vrieze, K.; van Koten, G., *Inorganica Chimica Acta* **1996**, 252, 141-155

²⁵ Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, Wiley, New York, **1997**

Tabla 3. Datos más significativos de IR y de RMN de ¹H de los complejos (**C2**), (**C6**) y (**C7**).

Complejo	IR (cm ⁻¹)	RMN de ¹ H (ppm) ^a
 <p style="text-align: center;">(C2)</p>	$\bar{\nu}_{C=N}$ 1616.06	0.70 (d, 3H, Pd-CH ₃) 2.33 (s, 3H, -CH ₃) 7.14 (m, 5H, H ⁶ +H ^A +H ^{A'} +H ^B +H ^{B'}) 7.49 (m, 11H, -Ph ₂ +H ⁵) 7.62 (m, 2H, H ³ +H ⁴) 8.19 (d, 1H, H ⁱ)
 <p style="text-align: center;">(C6)</p>	$\bar{\nu}_{C=N}$ 1625.70	0.63 (d, 3H, Pd-CH ₃) 3.79 (s, 3H, -OCH ₃) 6.93 (m, 1H, H ⁵) 6.97 (m, 1H, H ^{3'}) 7.05 (dd, 1H, H ^{6'}) 7.15 (t, 1H, H ⁶) 7.20 (td, 1H, H ^{4'}) 7.49 (m, 12H, -Ph ₂ +H ⁴ +H ⁵) 7.62 (m, 1H, H ³) 8.24 (s, 1H, H ⁱ)
 <p style="text-align: center;">(C7)</p>	$\bar{\nu}_{C=N}$ 1621.84 $\bar{\nu}_{O-H}$ 3606.23	0.71 (d, 3H, Pd-CH ₃) 6.79 (br, -OH) 7.14 (m, 2H, H ^{3'} +H ^{6'}) 7.19 (m, 1H, H ^{5'}) 7.46 (m, 10H, -Ph ₂) 7.54 (m, 3H, H ⁴ +H ⁵ +H ^{4'}) 7.65 (m, 2H, H ³ +H ^{6'}) 8.31 (br, 1H, H ⁱ)

^a Espectros de RMN de ¹H realizados en CDCl₃ a t.a., 400 MHz

1.4.2.1 RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO C6

A partir de la disolución del complejo **C6** en CDCl₃ del tubo de RMN y por lenta evaporación del disolvente, se obtuvieron monocristales adecuados para el estudio estructural mediante la técnica de difracción de rayos X. La estructura molecular obtenida se muestra en la figura 4.

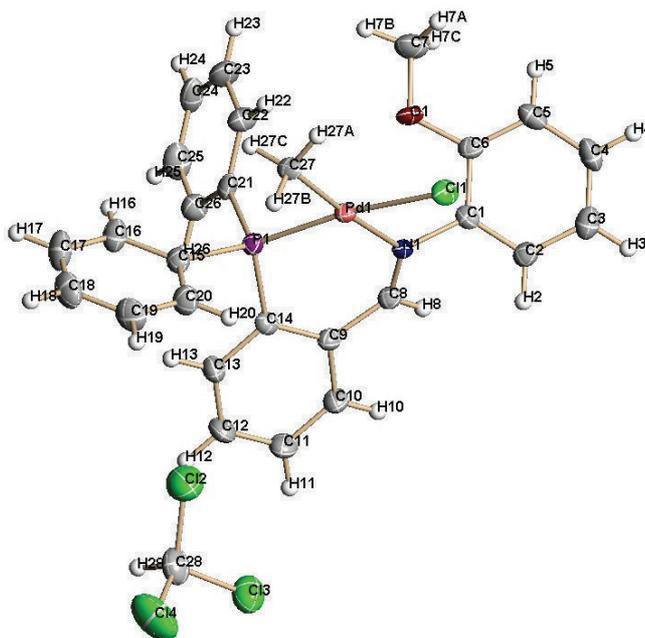


Figura 4. Estructura molecular del complejo $[\text{Pd}\{2\text{-}(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{ClMe}] \cdot \text{CHCl}_3$ (**C6**).

Tabla 4. Valores seleccionados de distancias (Å) y ángulos (°) para (**C6**).

Pd(1)-C(27)	2.054(3)	Pd(1)-P(1)	2.1861(10)
Pd(1)-N(1)	2.159(3)	Pd(1)-Cl(1)	2.3843(10)
C(27)-Pd(1)-N(1)	173.91(12)	C(27)-Pd(1)-Cl(1)	89.31(11)
C(27)-Pd(1)-P(1)	90.49(11)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.94(8)
N(1)-Pd(1)-P(1)	89.09(8)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	173.00(3)
C(21)-P(1)-Pd(1)	112.47(12)	C(8)-N(1)-Pd(1)	128.7(2)
C(14)-P(1)-Pd(1)	109.99(12)	C(1)-N(1)-Pd(1)	114.4(2)
C(15)-P(1)-Pd(1)	118.64(13)		

La estructura de **C6** consta de un átomo de paladio en una geometría aproximadamente plana-cuadrada (se desvía 9.62° , apéndice I, página 259) unido a los átomos P(1) y N(1) del ligando (2-difenilfosfanil-benciliden)-(2-metoxi-fenil)-amina (**L2**) y a un átomo de cloro Cl(1) y otro de carbono C(27) de un grupo metilo.

La longitud del enlace C(9)-C(8) es 1.463 \AA . Este valor es mayor de lo encontrado en la CSD^{26,27} (versión 5.29, noviembre 2007) para distancias C-C aromáticas ($\approx 1.4 \text{ \AA}$) y menor que la de enlaces sencillos C-C ($\approx 1.5 \text{ \AA}$). Estos hechos indican que existe cierta deslocalización π en el anillo quelato.

Al observar la estructura vemos la no planaridad del anillo quelato (ángulo de torsión 17.66° , apéndice II, página 260) introduciendo así la

²⁶ Allen, F.H., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 380-388

²⁷ Orpen, A.G., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 398-406

posibilidad de isomería conformacional λ/δ (figura 5) y siendo responsable de la quiralidad en el complejo.²⁸⁻³⁰

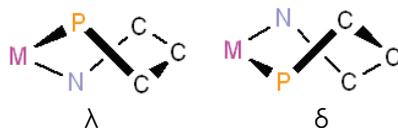


Figura 5. Criterio que se sigue para la asignación de enantiómeros con anillos quelato de 6 miembros.

En la celda unidad nos encontramos con ambos enantiómeros siéndoles asignada la nomenclatura correspondiente que puede verse en la figura 6.

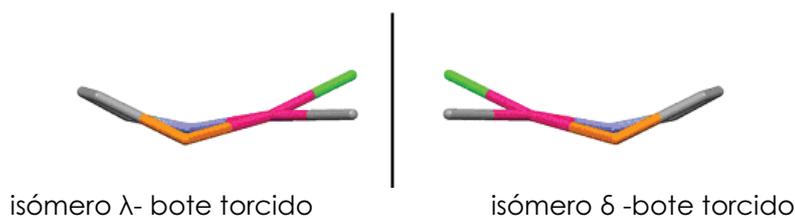


Figura 6. Asignación enantiomérica λ/δ para el complejo (C6).

En la celda unidad hay cuatro moléculas de complejo y cada una de ellas cristaliza con una molécula de disolvente.

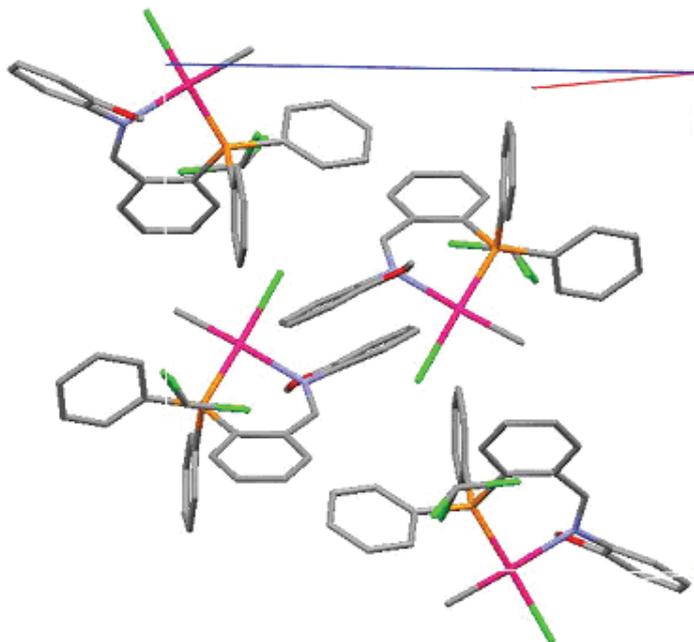


Figura 7. Empaquetamiento de la celda unidad para el complejo (C6), donde se han eliminado los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente para una mejor visualización.

Las interacciones que determinan el empaquetamiento en estado sólido de este complejo muestran la existencia de distintos enlaces de

²⁸ Knof, U.; von Zelewsky, A., *Angewandte Chemistry International Edition* **1999**, 38, 302-322

²⁹ Tapscott, R.E.; Mather, J.D.; Them, T.F., *Coordination Chemistry Reviews* **1979**, 29, 87-127

³⁰ von Zelewsky, A., *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**, 106-116

hidrógeno intermoleculares y con el disolvente. Las distancias y ángulos medidos (apéndice III, página 261) se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) que determinan las interacciones en el empaquetamiento de **(C6)**.

$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(7\text{B})) = 2.974$	$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(28)) = 2.344$
$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(7)) = 3.356$	$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(28)) = 3.331$
$\alpha(\text{Cl}(1)\text{-H}(7\text{B})\text{-C}(7)) = 104.49$	$\alpha(\text{Cl}(1)\text{-H}(28)\text{-C}(28)) = 168.63$
$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(2)) = 2.756$	$d(\text{Cl}(4)\text{-H}(24)) = 2.922$
$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(2)) = 3.668$	$d(\text{Cl}(4)\text{-C}(24)) = 3.368$
$\alpha(\text{Cl}(1)\text{-H}(2)\text{-C}(2)) = 161.28$	$\alpha(\text{Cl}(4)\text{-H}(24)\text{-C}(24)) = 110.08$
$d(\text{Cl}(3)\text{-H}(4)) = 2.903$	$d(\text{O}(1)\text{-H}(17)) = 2.680$
$d(\text{Cl}(3)\text{-C}(4)) = 3.727$	$d(\text{O}(1)\text{-C}(17)) = 3.386$
$\alpha(\text{Cl}(3)\text{-H}(4)\text{-C}(4)) = 145.77$	$\alpha(\text{O}(1)\text{-H}(17)\text{-C}(17)) = 131.53$

Todas estas interacciones parecen ser determinantes en el modo en que se disponen las moléculas en la red cristalina.

1.4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS C9, C10 y C11

Con el objetivo de preparar compuestos que pudieran mostrar actividad catalítica en la polimerización de olefinas por un mecanismo análogo al de los catalizadores tipo Brookhart³¹⁻³⁵ se pensó en la sustitución del cloro por un ligando más lábil, en este caso el MeCN.

Cuando respectivas disoluciones de **C2**, **C6** y **C7** en diclorometano se tratan con MeCN y AgBF₄ (en relación molar 1:1) a temperatura ambiente y tras varias horas de agitación, se observa una disolución amarilla con precipitado blanco (AgCl). Desde la disolución se obtiene un sólido amarillo al evaporar parte del disolvente a vacío y añadir hexano como agente precipitante.

³¹ Johnson, L.K.; Mecking, S.; Brookhart, M., *Journal of American Chemistry Society* **1996**, 118, 267-268

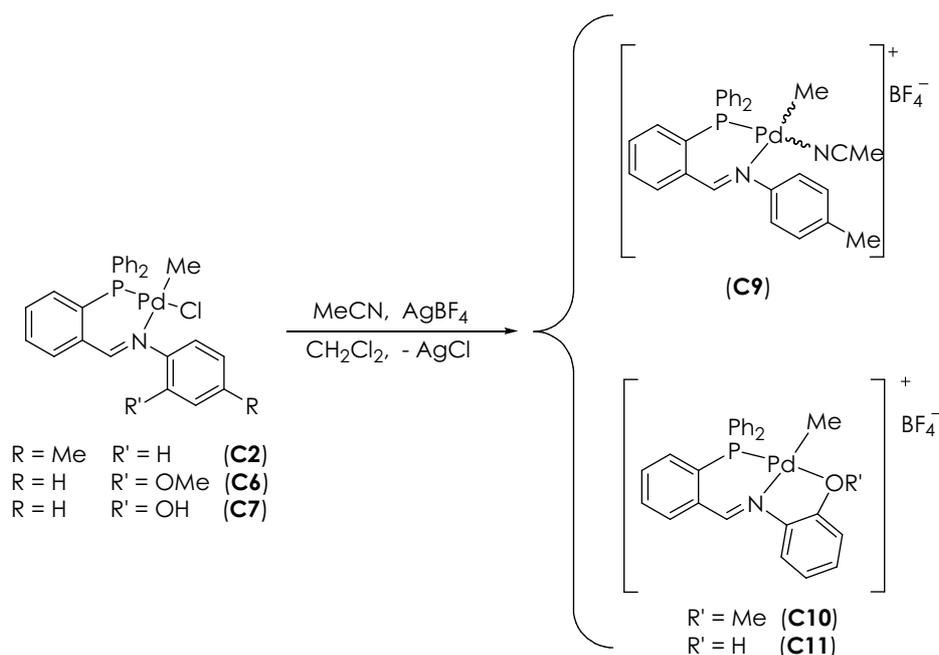
³² Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K., *Chemical Reviews* **2003**, 103, 283-315

³³ Speiser, F.; Braunstein, R.; Saussine, L., *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 784-793

³⁴ Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Wass, D.F., *Angewandte Chemistry International Edition* **1999**, 38, 428-447

³⁵ Doherty, M.D.; Trudeau, S.; White, P.S.; Morken, J.P.; Brookhart, M., *Organometallics* **2007**, 26, 1261-1269

La reacción general es la siguiente:



Esquema 6. Proceso de síntesis de **(C9)**, **(C10)** y **(C11)**.

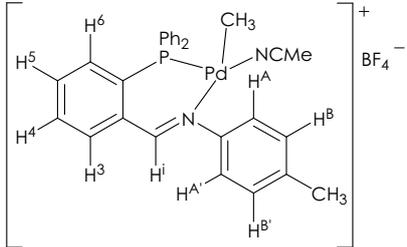
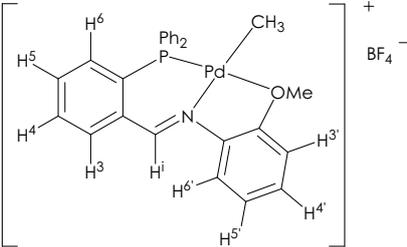
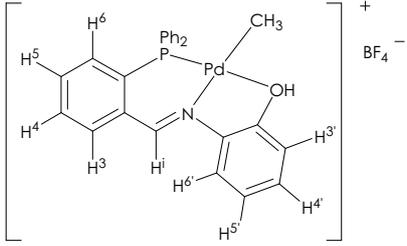
Los tres productos se obtienen con buenos rendimientos y son sólidos de color amarillo, estables al aire y a temperatura ambiente. Destaca su baja solubilidad en disolventes como hexano, éter y agua. Sin embargo, manifiestan una marcada solubilidad en DMSO, cloroformo, metanol, diclorometano, etanol, acetona y THF.

Los espectros de RMN de ^1H del complejo **C9** mostraban señales correspondientes al Me, MeCN y *p*-tolilo con relación 3:3:3. Por su parte, los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **C10** y **C11** una vez aislados, mostraban la presencia de una pequeña cantidad de MeCN libre. Este comportamiento sugiere un equilibrio como $[\text{PdMe}(\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O})]\text{BF}_4 + \text{MeCN} \rightleftharpoons [\text{PdMe}(\text{P}^{\wedge}\text{N})\text{MeCN}]\text{BF}_4$ donde el comportamiento tridentado del ligando $\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ está favorecido en disolución.

El estudio de los análisis elementales de estos tres compuestos aporta pruebas adicionales de este comportamiento. Las mejores correlaciones entre los valores teóricos y los encontrados se obtuvieron cuando se consideró la presencia de pequeñas cantidades de MeCN libre o de cristalización (visibles también en el espectro de RMN de ^1H).

El hecho de que los ligandos no sean simétricos conduce a posibles mezclas de isómeros *cis/trans* en el complejo **C9**, que será objeto de una detallada discusión junto con **C2**, **C6** y **C7**, en el apartado 1.4.4 (página 26) de esta memoria. Igualmente, la nomenclatura *cis/trans* se refiere a la posición relativa de los enlaces Me-Pd y Pd-P.

Tabla 6. Datos más significativos de IR y de RMN de ^1H de los complejos (C9), (C10) y (C11).

Complejo	IR (cm^{-1})	RMN de ^1H (ppm)
 <p style="text-align: center;">(C9)</p>	$\bar{\nu}_{\text{B-F}}$ 1058.73 $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1623.77 $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2323.80	δ 0.46 (d, 3H, Pd-CH ₃) 1.93 (m, 3H, MeNC) 2.36 (s, 3H, -CH ₃) 7.15 (m, 3H, H ⁶ +H ^A +H ^{A'}) 7.25 (m, 2H, H ^B +H ^{B'}) 7.42 (m, 4H, -Ph ₂) 7.52 (m, 4H, -Ph ₂) 7.58 (m, 3H, -Ph ₂ +H ⁵) 7.77 (t, 1H, H ⁴) 7.90 (m, 1H, H ³) 8.37 (s, 1H, H ⁱ)
 <p style="text-align: center;">(C10)</p>	$\bar{\nu}_{\text{B-F}}$ 1083.80 $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1616.06	δ 0.56 (s, 3H, Pd-CH ₃) 4.22 (s, 3H, -OCH ₃) 7.26 (m, 3H, H ⁶ +H ⁵ +H ^{3'}) 7.38 (m, 1H, H ^{4'}) 7.44 (m, 8H, -Ph ₂) 7.58 (m, 3H, -Ph ₂ +H ⁵) 7.83 (m, 1H, H ⁴) 7.91 (d, 1H, H ^{6'}) 8.35 (m, 1H, H ³) 9.20 (s, 1H, H ⁱ)
 <p style="text-align: center;">(C11)</p>	$\bar{\nu}_{\text{B-F}}$ 1083.80 $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1616.06 $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$ 3465.46	δ 0.61 (s, 3H, Pd-CH ₃) 6.74 (br, 1H, -OH) 7.15 (m, 2H, -Ph ₂ +H ^{3'}) 7.42 (m, 5H, -Ph ₂ +H ⁵ +H ⁶) 7.50 (m, 8H, -Ph ₂ +H ⁵ +H ^{4'}) 7.58 (d, 1H, H ^{6'}) 7.70 (t, 1H, H ⁴) 7.87 (m, 1H, H ³) 8.31 (br, 1H, H ⁱ)

 δ Espectros de RMN de ^1H realizados en CDCl_3 a t.a., 400 MHz

 δ Espectros de RMN de ^1H realizados en $\text{DMSO}-d_6$ a t.a., 400 MHz

1.4.4 PREFERENCIA ESTRUCTURAL *cis/trans* EN LOS COMPLEJOS NEUTROS [Pd{2-(ArN=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)}ClMe] (**C2**, **C6**, **C7**) Y EN EL CATIONICO [Pd{2-(4-CH₃C₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)}Me](BF₄) (**C9**). LA ELECCIÓN EN *cis* Y EL PRINCIPIO DE LA MÁXIMA DUREZA DE PEARSON.

Para los complejos neutros **C2**, **C6** y **C7** y para el complejo catiónico **C9** es posible proponer dos isómeros diferentes considerando la posición relativa de los sustituyentes del centro metálico. Sin embargo, la caracterización espectroscópica de todos los complejos en disolución junto con la caracterización en estado sólido del complejo **C2**, indican que únicamente se forma un isómero y en todos los casos es el mismo, el que sitúa el grupo metilo enlazado al átomo de paladio en posición *cis* al átomo de fósforo del ligando quelato.³⁷

Se realizó una búsqueda estructural en la CSD^{38,39} (versión 5.29, noviembre 2007) de complejos plano-cuadrados de paladio (II) y platino (II) con ligandos fósforo-dadores, nitrógeno-dadores y completando la esfera de coordinación un halógeno y un átomo de carbono. Esta búsqueda se restringió a complejos en los que los ligandos fósforo y nitrógeno-dadores estuvieran separados por un ángulo aproximado de 90° (tabla 7). En todos los casos encontrados, se observa que el átomo de carbono está coordinado en posición *cis* al átomo de fósforo, como también ocurre para el complejo **C2** descrito en esta memoria. Se realizó una búsqueda similar a la anterior sustituyendo el halógeno por un átomo de nitrógeno y en 149 de los 153 casos encontrados, el átomo de fósforo se sitúa en posición *cis* al átomo de carbono, hecho que coincide con la configuración del complejo **C9**. En los otros 4 casos, implicaciones en anillos quelato de los átomos dadores forzaban la otra estereoquímica.^{40,41}

³⁷ del Campo, O.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Muñoz, A., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2254-2260

³⁸ Allen, F.H., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 380-388

³⁹ Orpen, A.G., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 398-406

⁴⁰ Maassarani, F.; Davidson, M.F.; Wehmanooyevaar, I.C.M.; Grove, D.M.; Vankoten, M.A.; Smeets, W.J.J.; Spek, A.L.; Vankoten, G., *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 235, 327-338

⁴¹ Chen, H.P.; Liu, Y.H.; Peng, S.M.; Liu, S.T., *Dalton Transactions* **2003**, 1419-1424

Tabla 7. Resultados de la búsqueda en la CSD.

Entrada	Resultado CSD
<p> ● : Pd, Pt ● : N ● : P ● : F, Cl, Br, I $75^\circ < \alpha < 105^\circ$ </p>	<p>83/83 $\beta \approx 180^\circ$</p>
<p> ● : Pd, Pt ● : N ● : P ● : N $75^\circ < \alpha < 105^\circ$ </p>	<p>149/153 $\beta \approx 180^\circ$</p> <p>4/153 anillo quelato</p>

El origen de esta preferencia, que debe ser de naturaleza termodinámica, muy probablemente está relacionado con el Principio de Máxima Dureza (MHP) definido por Pearson y que dice: “las moléculas se disponen de forma que se consiga la especie más dura posible”.⁴² Además, esta definición es también consistente con el concepto de duro y blando introducido por primera vez para ácidos y bases de Lewis.⁴³ De forma muy sencilla, ácidos y bases blandos son aquellos que tienen una gran polarizabilidad, esto es consistente con una pequeña diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO. También podemos decir que diferencias de energía grandes entre estos orbitales frontera dan lugar a una baja polarizabilidad, originándose especies duras. Teniendo en cuenta el teorema de Koopmans, se puede relacionar la dureza (η) con la diferencia de energía HOMO/LUMO como la mitad de la energía entre estos dos orbitales.^{42,44}

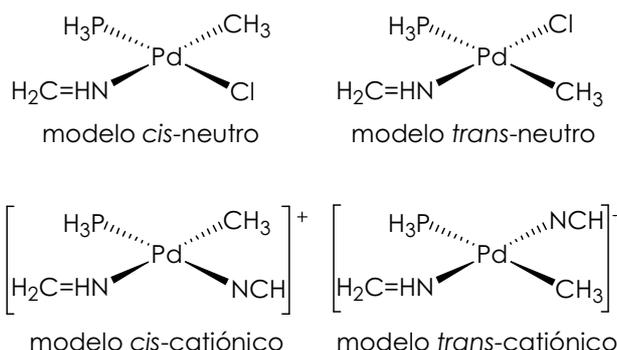
$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$$

Con el fin de profundizar en las razones de la preferencia isomérica se llevaron a cabo cálculos teóricos para modelos simplificados de nuestros complejos. Estos modelos se construyeron considerando ambas posibilidades en la orientación relativa de los ligandos alrededor del centro metálico, es decir, el grupo metilo enlazado al átomo de paladio podría estar coordinado en posición *cis* o *trans* con respecto al átomo de fósforo del ligando quelato como se puede ver en el esquema 7.

⁴² Pearson, R.G., *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 267-275

⁴³ Pearson, R.G., *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 3533-3539

⁴⁴ Pearson, R.G., *Accounts of Chemical Research* **1993**, 26, 250-255



Esquema 7. Modelos simplificados para los cálculos teóricos de los complejos neutros (**C2**), (**C6**) y (**C7**) y el complejo catiónico (**C9**).

En los modelos de los complejos neutros encontramos una diferencia energética HOMO/LUMO para el modelo *cis* de 4.66 eV y de 4.11 eV para el modelo *trans*, siendo mayor para el primer modelo, lo que significa que el complejo con configuración *cis* posee mayor dureza y es más estable, de acuerdo con el MHP.

Se llevaron a cabo cálculos similares para los modelos del complejo catiónico encontrando una diferencia energética HOMO/LUMO para el modelo *cis* de 5.41 eV y de 5.05 eV para el modelo *trans*. Al igual que para los modelos neutros, vemos que esta diferencia energética es mayor para el primer modelo, lo que significa que el complejo con configuración *cis* también posee mayor dureza y es más estable, de acuerdo con el MHP (figura 9).

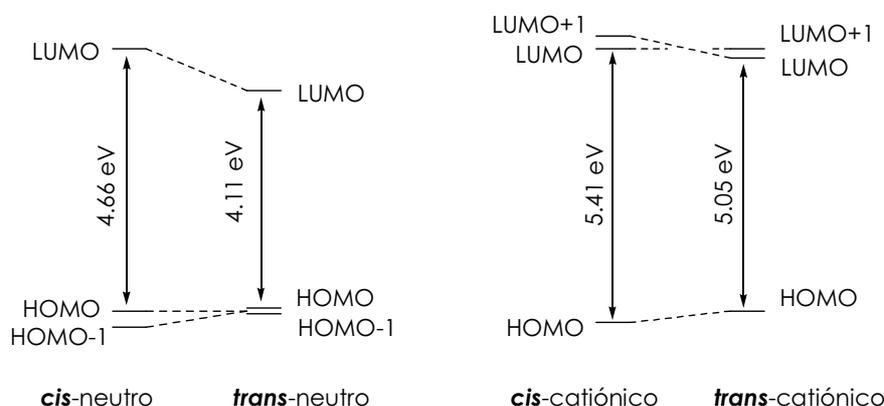


Figura 9. Energías relativas de los orbitales frontera para los modelos simplificados de los complejos neutros (**C2**), (**C6**) y (**C7**) y el complejo catiónico (**C9**).

Analizando la estructura electrónica de los modelos neutros (figura 10), podemos ver que en ambos casos los orbitales vacíos de más baja energía (LUMO) muestran una estructura muy similar que puede describirse principalmente como un orbital π^* (p_z-p_z) centrado en el doble enlace C-N. Este orbital antienlazante presenta una débil interacción π^* con el metal a través de un orbital d del átomo de paladio. Para el modelo *cis*-neutro, el HOMO corresponde a una interacción π^* entre el orbital d_{xz} del átomo de paladio y el orbital

atómico (OA) p_z del ligando cloruro. Para el modelo *trans*-neutro vemos que el HOMO es un orbital molecular (OM) que presenta un carácter π^* en el plano, principalmente, por la combinación de los OA d_{z^2} , d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del átomo de paladio y el OA p_y del ligando cloruro. Si analizamos el HOMO-1 (orbital muy cercano en energía al HOMO), encontramos una interacción π^* entre el orbital d_{xz} del átomo de paladio y el orbital p_z del ligando cloruro (análogo al HOMO del modelo *cis*). En el caso del modelo *cis*-neutro, el HOMO-1 corresponde a un OM π^* análogo al HOMO del modelo *trans*. Analizando la forma de los OM de estos dos modelos, podemos plantear que el HOMO y el HOMO-1 han intercambiado el orden en energías y para el modelo *trans* estos dos niveles tienen energías muy parecidas. Los OA del fósforo apenas tienen participación en los orbitales frontera.

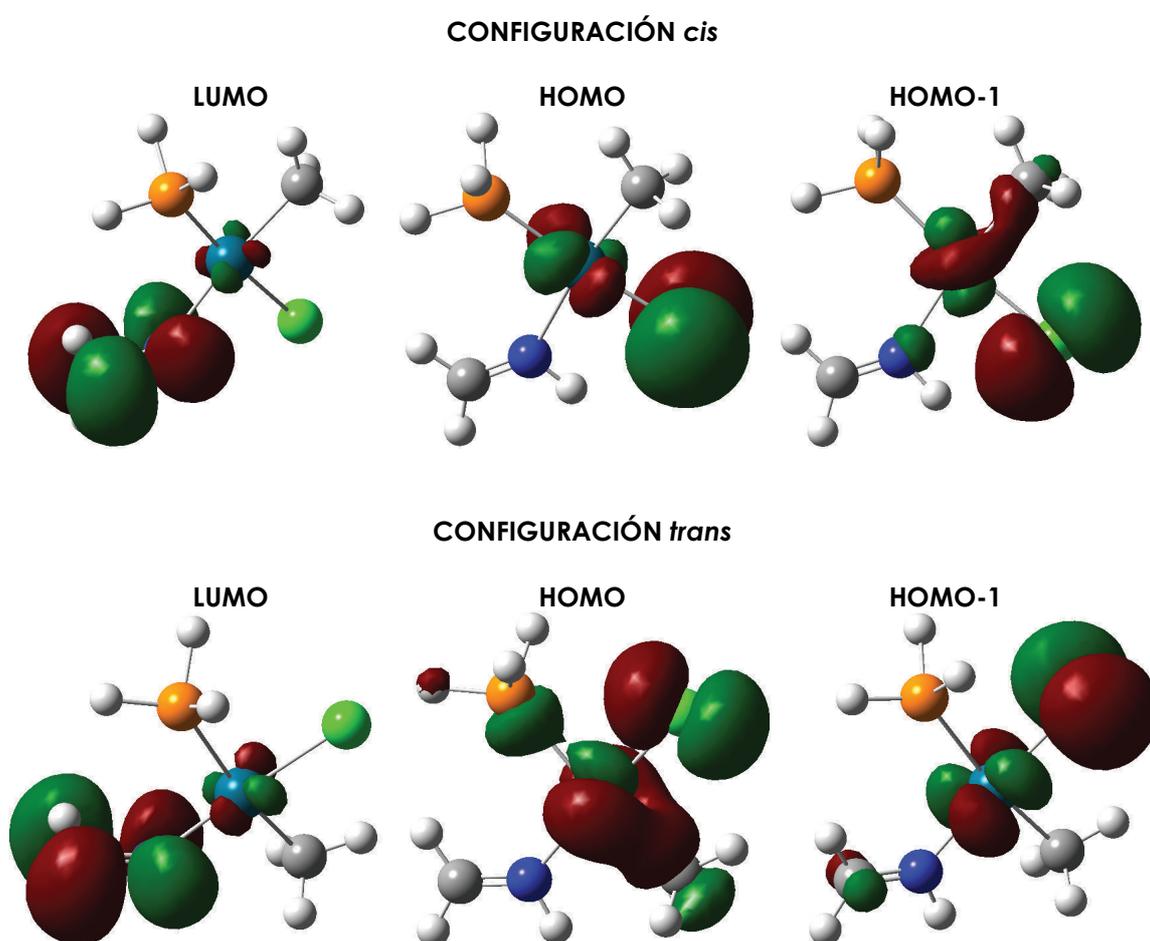


Figura 10. Comparación de los orbitales LUMO, HOMO y HOMO-1 en modelos de los complejos neutros (C2), (C6) y (C7).

Analizando la estructura electrónica de los modelos catiónicos (figura 11), podemos ver que para ambos casos el HOMO tiene principalmente un carácter d_{z^2} junto con una pequeña participación del orbital p_y del carbono del metilo. La interacción entre ambos OA es σ^* , y la participación del orbital p_y es mayor en el modelo *trans* que en el *cis*. Esto significa que la interacción antienlazante es más fuerte y que la

energía del HOMO es mayor para el modelo *cis* que para el *trans*. El LUMO del modelo *cis*-catiónico consta principalmente de una interacción antienlazante entre el OA $d_{x^2-y^2}$ del átomo de paladio y el OA p_y del carbono y es análogo al LUMO+1 del modelo *trans*. En el modelo *cis*-catiónico el LUMO+1 se compone principalmente por una interacción π^* sobre el enlace C-N del ligando imina, muy similar al LUMO del modelo *trans*, es decir, observamos un orden energético inverso entre el LUMO y el LUMO+1 de los modelos *cis*- y *trans*-catiónico.

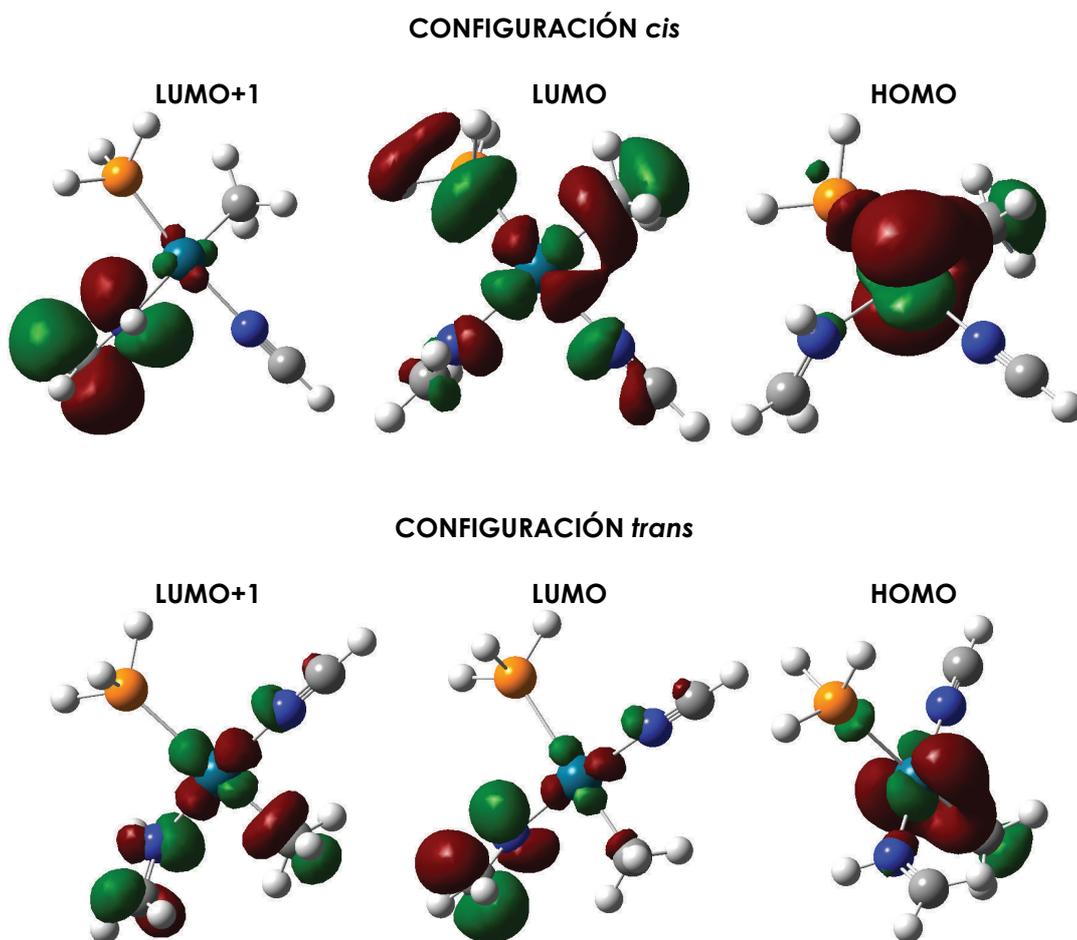
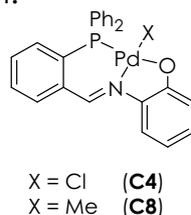


Figura 11. Comparación de los orbitales LUMO+1, LUMO y HOMO en los modelos del catión del complejo (**C9**).

1.4.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS TRIDENTADOS, **C4** y **C8**

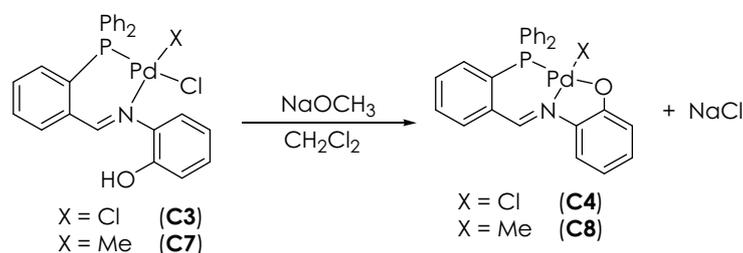
Los compuestos **C3** y **C7** tienen un grupo hidroxilo que puede desprotonarse y formarse un enlace O-Pd con lo que se obtienen ligandos tridentados.

Los complejos que se han preparado tienen la estructura básica que se muestra a continuación:



Cuando respectivas disoluciones de **C3** y **C7** en diclorometano se hacen reaccionar con la cantidad estequiométrica de metóxido de sodio en relación molar 1:1, se obtienen productos sólidos de color rojizo (**C4** y **C8** respectivamente).

La reacción general es la siguiente:



Esquema 8. Proceso de síntesis de (**C4**) y (**C8**).

Los dos productos se obtienen con buenos rendimientos. El complejo **C4** es sólido de color granate, estable al aire y a temperatura ambiente. Destaca su baja solubilidad en hexano, éter y agua. Sin embargo, manifiesta una marcada solubilidad en cloroformo, DMSO, acetona, diclorometano y THF y una parcial solubilidad en metanol y etanol. El complejo **C8** es sólido de color rojo, estable al aire y a temperatura ambiente. Destaca su baja solubilidad en hexano y agua. Sin embargo, manifiesta una marcada solubilidad en cloroformo, DMSO, etanol, metanol, acetona, diclorometano y una parcial solubilidad en éter y THF.

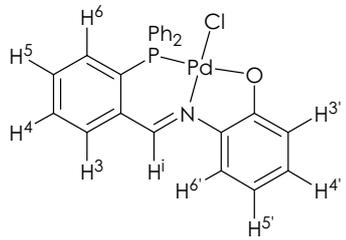
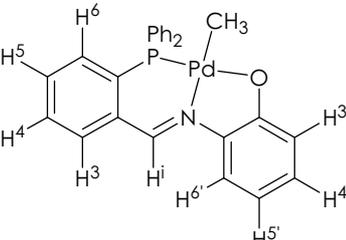
Su análisis elemental es consistente con la fórmula propuesta.

Los espectros de IR de estos complejos realizados en pastilla de KBr, se caracterizan por tener la banda correspondiente a $\bar{\nu}_{C=N}$ en torno a 1650 cm^{-1} y la banda asignable a $\bar{\nu}_{C-O}$ alrededor de 1100 cm^{-1} .⁴⁵

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

⁴⁵ Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, Wiley, New York, 1997

Tabla 8. Datos más significativos de IR y de RMN de ^1H de los complejos **(C4)** y **(C8)**.

Complejo	IR (cm^{-1})	RMN de ^1H (ppm) ^a
 <p>(C4)</p>	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1101.15 $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1650.77	6.43 (ddd, 1H, H ^{5'}) 6.96 (dd, 1H, H ^{3'}) 7.08 (m, 1H, H ^{4'}) 7.33 (dd, 1H, H ^{6'}) 7.36 (s, 1H, H ⁶) 7.42 (m, 4H, - <i>m</i> -Ph ₂) 7.51 (m, 2H, - <i>p</i> -Ph ₂) 7.55 (m, 1H, H ⁵) 7.65 (m, 4H, - <i>o</i> -Ph ₂) 7.73 (m, 1H, H ⁴) 7.83 (m, 1H, H ³) 8.50 (d, 1H, H ⁱ)
 <p>(C8)</p>	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1099.23 $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1652.70	0.60 (d, 3H, -CH ₃) 6.47 (ddd, 1H, H ^{5'}) 7.02 (dd, 1H, H ^{3'}) 7.12 (m, 1H, H ^{4'}) 7.43 (m, 9H, - <i>m</i> -Ph ₂ + - <i>p</i> -Ph ₂ + H ⁵ + H ⁶ + H ^{6'}) 7.55 (m, 4H, - <i>o</i> -Ph ₂) 7.61 (m, 1H, H ⁴) 7.66 (m, 1H, H ³) 8.63 (s, 1H, H ⁱ)

^a Espectros de RMN de ^1H realizados en CDCl_3 a t.a., 400 MHz

1.4.5.1 RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO C4

A partir de una disolución del complejo **C4** en acetona difundiendo lentamente con hexano, se obtuvieron monocristales adecuados para el estudio estructural mediante la técnica de difracción de rayos X.

La estructura molecular obtenida es la siguiente:

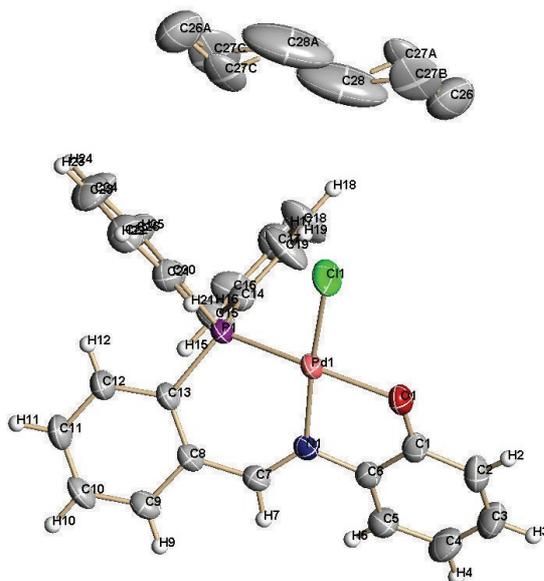


Figura 12. Estructura molecular del complejo $[\text{Pd}\{2-(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{Cl}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**C4**).

Tabla 9. Valores seleccionados de distancias (Å) y ángulos (°) para (**C4**).

Pd(1)-N(1)	2.007(4)	Pd(1)-P(1)	2.1972(11)
Pd(1)-O(1)	2.046(3)	Pd(1)-Cl(1)	2.2730(13)
N(1)-Pd(1)-O(1)	82.93(13)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	174.75(10)
N(1)-Pd(1)-P(1)	91.95(10)	O(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.91(10)
O(1)-Pd(1)-P(1)	169.89(9)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.30(5)
C(20)-P(1)-Pd(1)	121.88(15)	C(7)-N(1)-Pd(1)	129.6(3)
C(14)-P(1)-Pd(1)	107.00(15)	C(6)-N(1)-Pd(1)	109.6(3)
C(13)-P(1)-Pd(1)	110.68(14)	C(1)-O(1)-Pd(1)	109.6(3)

La estructura consta de un átomo de paladio en una geometría aproximadamente plana-cuadrada (se desvía 7.05°, apéndice I, página 259) unido a un átomo de cloro Cl(1) y a los átomos P(1), N(1) y O(1) del ligando (2-difenilfosfanil-benciliden)-(2-fenol)-amina (**L3**) desprotonado en el átomo de oxígeno fenólico.

La longitud del enlace C(7)-C(8) es 1.449 Å. Esta distancia es más corta que lo encontrado en CSD^{46,47} (versión 5.29, noviembre 2007) para enlaces sencillos (≈ 1.5 Å) pero más larga que la encontrada para enlaces C-C aromáticos (≈ 1.4 Å), lo que es indicativo de cierto grado de deslocalización.

Al observar la estructura vemos la no planaridad del anillo quelato (ángulo de torsión 13.95°, apéndice II, página 260) introduciendo, igual que en el caso de **C6**, la posibilidad de isomería conformacional λ , δ siendo responsable de la quiralidad en el complejo cristalizado.

⁴⁶ Allen, F.H., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 380-388

⁴⁷ Orpen, A.G., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 398-406

En la celda unidad nos encontramos con ambos enantiómeros siéndoles asignada la nomenclatura correspondiente que puede verse en la figura 13.

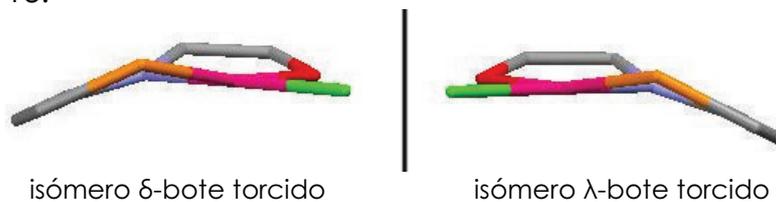


Figura 13. Posibles enantiómeros para el complejo (C4)

En la celda unidad hay dos moléculas del complejo **C4** y una molécula de hexano.

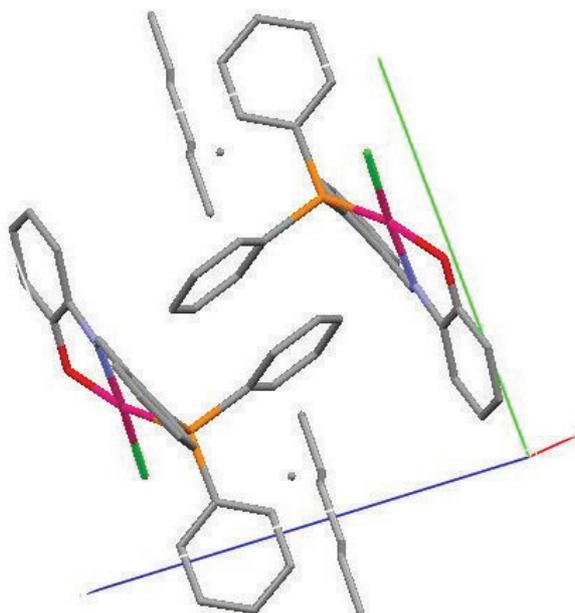


Figura 14. Empaquetamiento de la celda unidad para el complejo (C4) donde se han eliminado los átomos de hidrógeno para una mejor visualización.

El estudio de las interacciones que determinan el empaquetamiento en estado sólido de este complejo muestra la existencia de las siguientes interacciones intermoleculares (apéndice III, página 261):

a.- Enlaces de hidrógeno, para los que se midió ángulo y distancia.

b.- Interacciones π - π intermoleculares, para las que se midió la distancia entre el centroide de los anillos, así como el ángulo de desplazamiento.

c.- Interacciones C-H \cdots π intermoleculares, para las que se midió la distancia entre el hidrógeno y el centroide del anillo, así como el ángulo de desplazamiento.

Las distancias y ángulos medidos se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 10. Distancias (Å) y ángulos (°) que determinan las interacciones en el empaquetamiento de (**C4**).

Enlaces de hidrógeno	
$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(11)) = 2.752$	$d(\text{O}(1)\text{-H}(10)) = 2.619$
$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(11)) = 3.523$	$d(\text{O}(1)\text{-C}(10)) = 3.474$
$\alpha(\text{Cl}(1)\text{-H}(11)\text{-C}(11)) = 135.23$	$\alpha(\text{O}(1)\text{-H}(10)\text{-C}(10)) = 164.53$
$d(\text{O}(1)\text{-H}(17)) = 2.586$	
$d(\text{O}(1)\text{-C}(17)) = 3.434$	
$\alpha(\text{O}(1)\text{-H}(17)\text{-C}(17)) = 151.83$	
Interacciones $\pi\text{-}\pi$	
$\text{C}_{(\text{C}(1)\text{-C}(6))} - \text{C}_{(\text{C}(8)\text{-C}(13))}$	$\text{C}_{(\text{C}(1)\text{-C}(6))} - \text{C}_{(\text{Pd}(1)\text{-C}(7))}$
$d(\text{C-C}) = 4.380$	$d(\text{C-C}) = 3.358$
$\alpha(\text{C-C}) = 18.63$	$\alpha(\text{C-C}) = 18.16$
Interacciones $\text{C-H} \cdots \pi$	
$\text{C}_{(\text{C}(1)\text{-C}(6))} - \text{H}(21)$	$\text{C}_{(\text{Pd}(1)\text{-C}(7))} - \text{H}(2)$
$d(\text{C-H}(21)) = 3.319$	$d(\text{C-H}(2)) = 2.937$
$d(\text{C-C}(21)) = 4.077$	$d(\text{C-C}(2)) = 3.419$
$\alpha(\text{C-H}(21)\text{-C}(21)) = 140.10$	$\alpha(\text{C-H}(2)\text{-C}(2)) = 113.76$

Todos estos enlaces parecen ser determinantes en el modo en que se disponen las moléculas en la red cristalina para llegar al ordenamiento mostrado en las figuras siguientes.

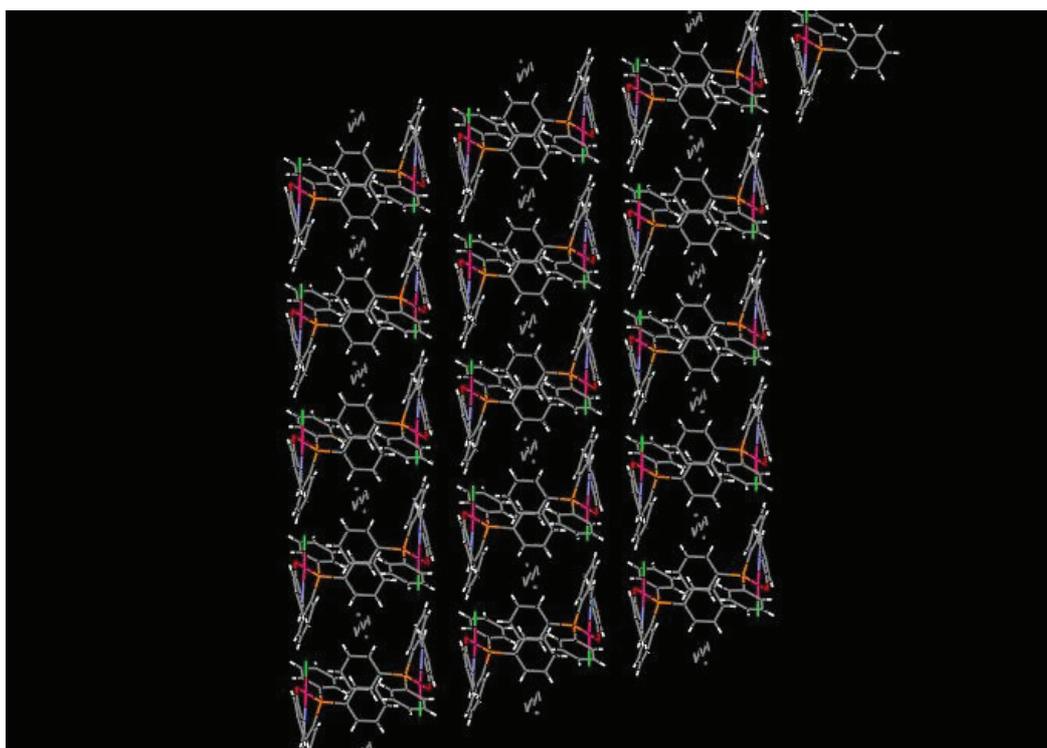


Figura 15. Red cristalina del complejo (**C4**).

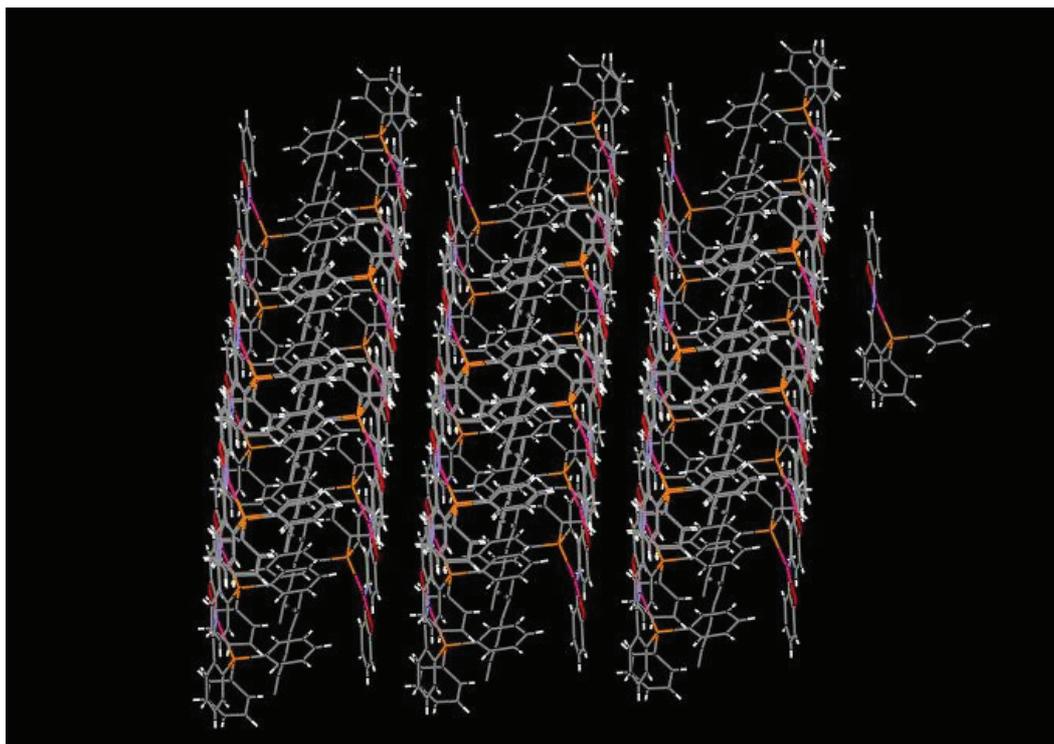


Figura 16. Red cristalina del complejo (C4).

1.5. EXPERIMENTOS ADICIONALES

1.5.1 ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN / DESHIDROGENACIÓN DE IMINAS A AMINAS

El hidrógeno es un vector de energía limpia para el futuro que debería reducir la dependencia de combustibles fósiles y la emisión de gases con efecto invernadero. Su obtención a gran escala se realiza principalmente desde los combustibles fósiles por lo que romper las moléculas de agua utilizando energía solar es una meta deseable. Para ello, se han desarrollado sistemas que generan hidrógeno fotocatalíticamente y suelen consistir en un electrón-dador, un fotosensor, un mediador de electrones y un catalizador para la generación de hidrógeno, como se puede ver en la figura 17.^{48,49}

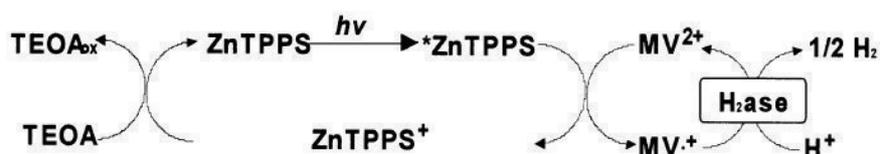


Figura 17. Ejemplo de un sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno donde se pueden ver los cuatro componentes: electrón-dador (TEOA), fotosensibilizador (ZnTPPS), mediador de electrones (MV^{2+}) y centro catalítico (H_2ase).

⁴⁸ Amao, Y.; Tomonou, Y.; Okura, I., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2003**, 79, 103-111

⁴⁹ Kotani, H.; Ono, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 1487-1492

Algunos grupos, han sintetizado estos sistemas fotocatalíticos basándose en procesos fotosintéticos naturales.⁵⁰ El proceso central en la fotosíntesis es la transferencia de los electrones gracias a la luz desde un cromóforo hasta el aceptor primario, con la consecuente separación de cargas para reducir el sustrato. Los principios de este proceso natural son muy útiles a la hora de diseñar sistemas catalíticos artificiales multicomponentes para la reducción fotocatalítica de CO₂ y para la producción de hidrógeno. Rau *et al.*⁵¹ han desarrollado sistemas fotocatalíticos en los que el complejo del metal (rutenio e iridio), que es activo a la luz, y el catalizador red-ox (complejos de cobalto o paladio), están separados para facilitar directamente la transferencia fotoinducida de los electrones, estando limitada la efectividad del proceso por la inestabilidad de los fotocatalizadores reducidos.

Ozawa *et al.*⁵² han desarrollado un dispositivo molecular capaz de romper, inducido por la luz, una molécula de agua produciendo hidrógeno y oxígeno. Este sistema se basa en un derivado de [Ru(bpy)₃]²⁺ y un catalizador de platino (II), siendo un importante progreso al lograr sistemas de conversión de energía solar basados en moléculas. También realizaron estudios con complejos mono y dinucleares de platino (II) utilizando EDTA y MV²⁺ (metil viológeno, derivado de la piridina) como sacrificial, siendo inefectivos fotoquímicamente para la generación de hidrógeno. Pero los complejos que tenían *cis*-Pt(II)Cl₂ sí que mostraron una alta actividad, quizás debido a la desestabilización de los electrones de los orbitales *d*_{z² del platino (II) producida por la carga negativa del cloruro.⁵³}

La fotoevolución de hidrógeno desde agua también es catalizada por varios sistemas sólidos basados en semiconductores inorgánicos de titanio como el TiO₂.⁵⁴ Otros trabajos recogen que polímeros semiconductores π -conjugados como el poli(*p*-fenileno) y poli(piridin-2,5-diilo), en combinación con RuCl₃, también catalizan la evolución fotoinducida de hidrógeno a partir de disoluciones acuosas de metanol conteniendo trietilamina como sacrificial.⁵⁵

Otro enfoque de obtención de hidrógeno es la deshidrogenación de aminas secundarias a iminas. Los complejos amina preparados por el grupo AMIDO en trabajos anteriores,⁵⁶ podían ser oxidados a iminas por el

⁵⁰ Rau, S.; Walther, D.; Vos, J.G., *Dalton Transactions* **2007**, 915-919

⁵¹ Rau, S.; Schäfer, B.; Gleich, D.; Anders, E.; Rudolph, M.; Friedrich, M.; Görls, H.; Henry, W.; Vos, J.G., *Angewandte Chemistry International Edition* **2006**, *45*, 6215-6218

⁵² Ozawa, H.; Haga, M.; Sakai, K., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4926-4927

⁵³ Ozawa, H.; Yokoyama, Y.; Haga, M.; Sakai, K., *Dalton Transactions* **2007**, 1197-1206

⁵⁴ Zhang, J.; Du, P.; Schneides, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7726-7727

⁵⁵ Maruyama, T.; Yamamoto, T., *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3806-3810 y referencias incluidas en el artículo

⁵⁶ Gómez, J.; García-Herbosa, G.; Cuevas, J.V.; Arnáiz, A.; Carbayo, A.; Muñoz, A.; Falvello, L.; Franwick, P.E., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 2483-2493

oxígeno molecular mediante una catálisis básica. Este mecanismo era una alternativa al propuesto por Keene para la deshidrogenación oxidativa de aminas coordinadas.⁵⁷

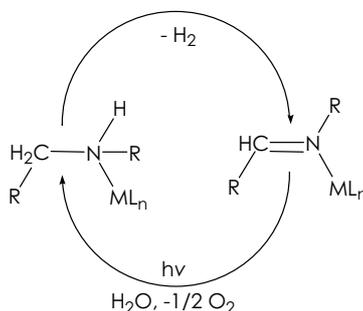


Figura 18. Esquema conceptual de un posible ciclo de deshidrogenación / hidrogenación.

Lo que nos proponemos al intentar iluminar las muestras es la hidrogenación del doble enlace C=N mediante la activación con luz y la presencia de agua como fuente de hidrógeno. De este modo se cerraría un ciclo y se podría almacenar hidrógeno en dicho enlace para disponer de él cuando fuera necesario, o se tendría un catalizador capaz de obtener hidrógeno a partir de agua.⁵⁸

La forma que se utiliza en esta parte experimental para determinar si los complejos sintetizados catalizan la reacción de fotorreducción de agua son análisis de RMN de ¹H. Para ello, veremos si en el espectro de los complejos iluminados aparecen señales en torno a 5 ppm, la cual correspondería a la hidrogenación del doble enlace C=N.

Los tubos de RMN con la muestra de los diferentes complejos fueron irradiados con una lámpara halógena de 50 W a temperatura ambiente y con agitación de manera que la intensidad de la iluminación fuera lo más parecida posible a la solar ($\approx 1000 \text{ W/m}^2$).

C1: La muestra en el tubo de RMN se iluminó durante 1 hora sin observar cambios en el espectro.

C2: Se realizaron tres experiencias diferentes:

A.- Se pretende ver como le afecta la luz. Se combina la iluminación con tiempos de reposo: se iluminó la muestra durante 1 hora haciendo el análisis de RMN al día siguiente. Esa misma muestra se iluminó 6 horas más haciendo también el RMN un día más tarde. Seis días más tarde se hizo otro análisis de RMN. Sí que se observan diferencias en los espectros pero no se obtienen los resultados deseados, es decir, no ha habido hidrogenación del enlace C=N. Las diferencias observadas

⁵⁷ Keene, F.R., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 187, 121-149

⁵⁸ Kohl, S.W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L.J.W.; Ben-David, Y.; Iron, M.A.; Milstein, D., *Science* **2009**, 324, 74-77

pueden deberse a la evolución de **C2** hasta **C1** con la salida del Me en forma de CH₄ y la consiguiente inserción del cloro perteneciente al disolvente (CDCl₃), ya que éste se puede descomponer liberando entre otras especies HCl.⁵⁹ Las dos experiencias siguientes se realizan a partir de los datos observados en ésta.

B.- Se pretende ver como le afecta el paso del tiempo. Se combinan tiempos largos de reposo con iluminación: se preparó la muestra en CDCl₃ y se hizo el RMN de ¹H. Esa misma muestra se dejó 12 días de reposo y se hizo el análisis de RMN. Se iluminó 1.5 horas y se volvió a realizar el análisis espectroscópico. Se observan diferencias en los espectros pero tampoco se obtienen los resultados deseados. Las diferencias observadas pueden deberse al mismo proceso de la experiencia anterior, paso de **C2** a **C1** con eliminación de CH₄, se han comparado estos espectros con los obtenidos en la experiencia A.

C.- Se pretende ver como le afecta la temperatura. Para ello se prepara una disolución de **C2** en cloroformo y se calienta a reflujo durante 24 horas llevándolo después a sequedad. Se hace el RMN de ¹H del sólido obtenido, sin observar grandes diferencias. Se iluminó la muestra durante 5.75 horas y se hizo el RMN. Los cambios observados sugieren la descomposición de **C2** hacia **C1**, mediante la comparación de los espectros.

C3: La muestra en el tubo de RMN se iluminó durante 1 y 1.5 horas en experiencias paralelas sin observar cambios en el espectro.

C4: La muestra en el tubo de RMN se iluminó durante 1.5 horas sin observar cambios en el espectro.

C5: La muestra en el tubo de RMN se iluminó durante 1 hora sin observar cambios en el espectro.

C6: Se iluminó la muestra durante 1 hora haciendo el análisis de RMN. Al día siguiente, esa misma muestra se iluminó 6 horas más haciendo también el RMN. Sí que se observan diferencias en los espectros pero no se obtienen los resultados deseados. Las diferencias observadas pueden deberse a tres posibilidades:

A.- El isómero *cis* está evolucionando hacia el isómero *trans*, lo que explicaría la presencia de dos señales distintas para los -OMe e H_{imínicos}, no obstante la no aparición de una nueva señal correspondiente al Pd-Me nos hizo descartar esta posibilidad.

⁵⁹ Semeluk, G.P.; Bernstein, R.B., *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 3793-3796

B.- Posible rotación del anillo aromático de la imina en los isómeros λ y δ . El análisis de la estructura de este complejo con modelos moleculares mostraba que la rotación en torno al enlace N-C_{Ar} estaba dificultada por el impedimento estérico del sustituyente -OMe en posición *orto*. La orientación a distintos lados del plano de coordinación del centro metálico daría origen a dos rotámeros diastereómeros (figura 19). Para este caso se esperarían señales duplicadas, sin embargo para el Pd-Me no se observa esta duplicidad lo que podía interpretarse en términos de solapamiento de señales (isocronía). Además, el hecho de que la interconversión λ - δ sea un proceso de baja energía⁶⁰⁻⁶⁴ nos llevaría a una situación en la que el anillo quelato adopta la disposición termodinámicamente más estable en función de la posición del grupo -OMe y de esta forma observaríamos siempre el diastereoisómero más estable. Por todo ello, esta opción es también poco probable.

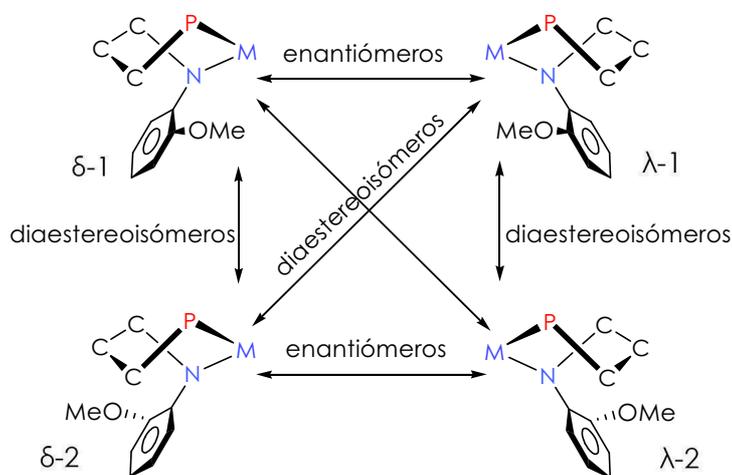


Figura 19. Posibles rotámeros diastereómeros para el complejo (**C6**) debidos a las rotación (son modelos simplificados, la nomenclatura 1 se refiere al -OMe orientado hacia el anillo quelato, el 2 se refiere al -OMe en la orientación alejada del anillo quelato).

C.- Fotodescomposición del cloroformo.⁶⁵ La descomposición del disolvente originaría, entre otras especies, HCl, el cual puede provocar la salida de CH₄. Sobre la base de las integrales del RMN de ¹H y la comparación de desplazamientos químicos de la nueva especie que se forma en este ensayo y los desplazamientos químicos de **C5** nos decantamos por esta última explicación (figura 20).

⁶⁰ Diez, V.; Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Aullón, G.; Charman, J.P.H.; Carbayo, A.; Muñoz, A., *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 568-577

⁶¹ Casares, J.A.; Espinet, P.; Soulantica, K.; Pascual, I.; Orpen, A.G., *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 5251-5256

⁶² Kapteijn, G.M.; Spee, M.P.R.; Grove, D.M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Koten, G., *Organometallics* **1996**, 15, 1405-1413

⁶³ Schulz, V.; Frick, A.; Huttner, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 3111-3128

⁶⁴ Frick, A.; Schulz, V.; Huttner, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 3129-3147

⁶⁵ Semeluk, G.P.; Bernstein, R.B., *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 3793-3796

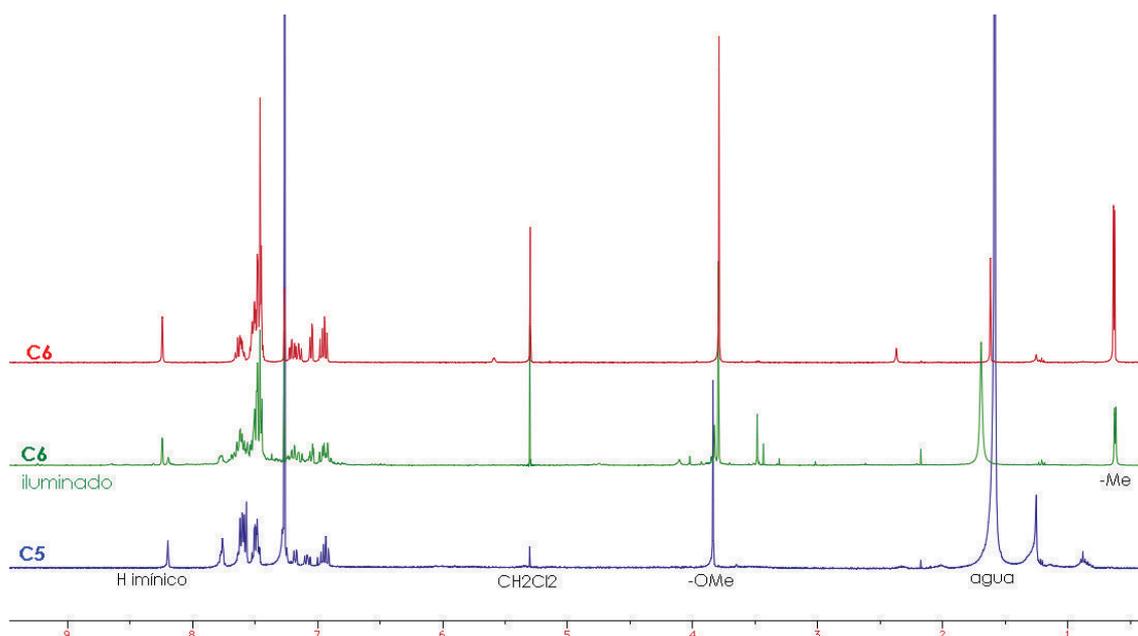


Figura 20. Comparación de los RMN de ^1H realizados en CDCl_3 para las muestras **C5** (azul), **C6** (rojo) y **C6** iluminado 6 horas (verde).

C7: La muestra en el tubo de RMN se iluminó durante 1 hora observando cambios en el espectro. Se ve una evolución del espectro un tanto complicada, teniendo varias especies en disolución, asignando la que aparece en torno a 10 ppm a un grupo aldehído. Dado que no se llega a la reactividad esperada se desistió en la caracterización de las especies que formaban la mezcla.

C8: La muestra en el tubo de RMN se iluminó durante 1 y 2.5 horas sin observar cambios en el espectro. En un experimento paralelo se añadió una pequeña cantidad de PPh_3 a la muestra del tubo de RMN para atrapar el oxígeno (en el caso de que se formara) y se iluminó durante 1.5 horas sin cambio alguno.

1.5.2 HIDROAMINACIÓN

La hidroaminación, que es la adición de enlace N-H a una insaturación entre carbonos, ofrece una ruta eficiente, con economía atómica, hacia moléculas que contienen nitrógeno, las cuales son muy importantes en química fina, industria farmacéutica o útiles como “chiral building blocks”. Estas características convierten a la hidroaminación en una de las transformaciones más deseadas en química.^{66,67} En las últimas décadas ha habido un gran esfuerzo en desarrollar catalizadores selectivos y eficientes en esta simple pero “cambiante” transformación. Dentro de todos esos estudios los compuestos organometálicos de metales del final de las series de transición, ofrecen la ventaja de poseer

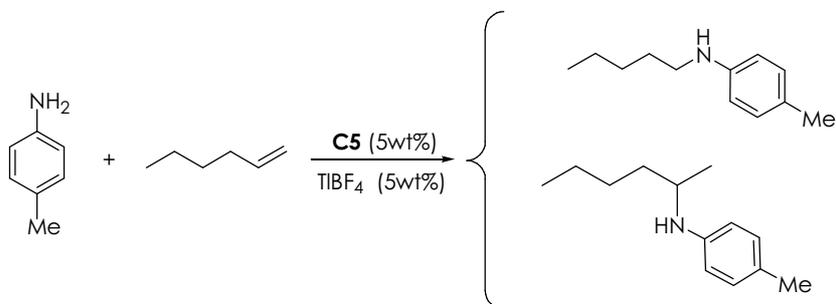
⁶⁶ Hong, S.; Marks, T.J., *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 673-686

⁶⁷ Pohlki, F.; Doye, S., *Chemical Society Reviews* **2003**, 32, 104-114

tolerancia a grupos funcionales polares. Quizás, la corta vida del catalizador debido al envenenamiento por los sustratos amina, limitado alcance, modesta selectividad, y lentas velocidades de reacción, son sus desventajas. Pero se observan importantes ventajas utilizando aditivos ácidos así como sustratos activados como estirenos y 1,3-dienos, que mejoran la velocidad y el tiempo de vida de estos catalizadores.

A pesar de que los desarrollos más importantes se han centrado en la hidroaminación de alquinos, 1,3-dienos y estirenos, así como para hidroaminaciones intramoleculares de alquenos, la hidroaminación intermolecular de alquenos no funcionalizados aún es un desafío para los químicos.⁶⁸ Desde que se llevó a cabo la primera hidroaminación de etileno con aminas secundarias, catalizada por rodio o iridio en 1971, sólo unos pocos sistemas catalíticos, basados en los mismos metales, han mostrado una actividad catalítica similar a ésta. Se conoce desde hace tiempo que los alquenos coordinados a platino (II) son susceptibles de ataque nucleofílico.

Lo que se pretende en este apartado experimental es determinar la posible actividad catalítica de **C5** en reacciones de hidroaminación. La selección de **C5** se hizo sobre la base de la posibilidad de extraer un halógeno creando en torno al metal una vacante de coordinación que eventualmente puede ser ocupada de forma lábil por el átomo de oxígeno del grupo -OMe del ligando (hemilabilidad).



Esquema 9. Proceso de hidroaminación.

Una vez mezclados los reactivos y el catalizador se realizó el RMN de ¹H a tiempo cero de la muestra. A continuación se procedió a calentar a 65°C durante 15.5 horas. Transcurrido este tiempo se extrajo otra muestra para hacer otro RMN de ¹H. No se observó ningún cambio y por lo tanto se desistió profundizar en este tipo de estudios.

⁶⁸ Brunet, J.J.; Cadena, M.; Chau Chu, N.; Diallo, O.; Jacob, K.; Mothes, E., *Organometallics* **2004**, 23, 1264-1268

1.5.3 APLICACIÓN DEL COMPLEJO C8 COMO DOSÍMETRO QUÍMICO. SÍNTESIS DEL COMPLEJO C12

Existen compuestos metálicos o iones que afectan a nuestra salud al consumir comida o bebida contaminada. Dentro de la lista de metales pesados, el mercurio y sus compuestos están entre los más importantes ya que se usan en agricultura como fungicidas. Este metal y sus compuestos afectan al sistema nervioso central y se requiere un método sensible para detectarlos. Muchos de los métodos que ya se conocen tienen limitaciones, incluyendo la interferencia con otros metales y el uso necesario de disolventes orgánicos.^{69,70} Así, se pretende crear sensores que sean selectivos de mercurio (II) y que se perciba a simple vista, mediante un cambio de color. Además, estos sensores deben ser receptores estables y que se unan de forma selectiva y reversible al mercurio.⁷¹

Los dosímetros químicos no son sensores propiamente dichos, ya que implican una reacción química en presencia del analito. Así, mientras que en las interacciones de tipo no-covalente la selectividad frente a un analito depende de interacciones electrostáticas, de Van der Waals o interacciones hidrofóbicas, las interacciones de tipo covalente permiten discriminar analitos por su reactividad química (nucleofilia, electrofilia). Como consecuencia de los cambios estructurales que provoca la reacción con el analito de interés, se detectan cambios en el color de la disolución, modificaciones en la absorbancia en UV-Visible o variaciones en la intensidad emisora fluorescente, lo que de algún modo nos permite la detección del analito.

En general, este tipo de detección es útil cuando la reacción química que ocurre es reversible, lo que permite recuperar el reactivo inicial y usarlo repetidas veces en los análisis. Sin embargo, aunque la reacción química no sea reversible, este tipo de moléculas es útil en la industria, por ejemplo para la obtención de papeles o películas de PVC indicadoras, que permitan la detección de los analitos de manera muy rápida, sencilla y sin la necesidad de ningún equipo complementario.

La mayoría de los dosímetros químicos capaces de detectar mercurio (II) en medio acuoso son moléculas orgánicas y forman especies fluorescentes al reaccionar con este analito.⁷²⁻⁷⁵

⁶⁹ Fragueiro, S.; Lavilla, I.; Bendicho, C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2004**, 19, 250-254

⁷⁰ Saber-Tehrani, M.; Hashemi-Moghaddam, H.; Givianrad, M.H.; Abroomand-Azar, P., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 386, 1407-1412

⁷¹ Nazeeruddin, M.K.; di Censo, D.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M., *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 189-194

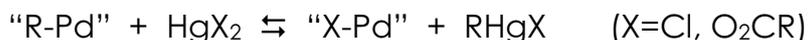
⁷² Liu, B.; Tian, H., *Chemical Communications* **2005**, 3156-3158

⁷³ Ros-Lis, J.V.; Marcos, M.D.; Martínez-Mañez, R.; Rurack, K.; Soto, *Journal of Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 4405-4407

⁷⁴ Song, K.C.; Kim, J.S.; Park, S.M.; Chung, K-C.; Ahn, S.; Chang, S-K., *Organic Letter*, **2006**, 8, 3413-3416

⁷⁵ Ko, S-K.; Yang, Y-K.; Tae, J.; Shin, I., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 14150-14155

Por otro lado, también se han encontrado estudios sobre sistemas en los que se ve la participación de compuestos organometálicos de paladio (II) que reaccionan con compuestos de mercurio, en muy pocos casos de forma reversible, mediante reacciones de transferencia de restos alquílicos o arílicos entre el átomo de paladio y el átomo de mercurio, produciéndose la ruptura del enlace σ entre el paladio y el carbono.⁷⁶⁻⁷⁸



Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, y en colaboración con el grupo de investigación del Profesor Tomás Torroba del Área de Química Orgánica de la Universidad de Burgos, se hizo un estudio del comportamiento como sensores específicos de especies de mercurio (II), y de otros metales pesados, con alguno de los compuestos que presentan enlaces σ Pd-C y cuya síntesis se describe en la primera parte de esta memoria.

Los mejores resultados se obtuvieron con el compuesto **C8**.⁷⁹

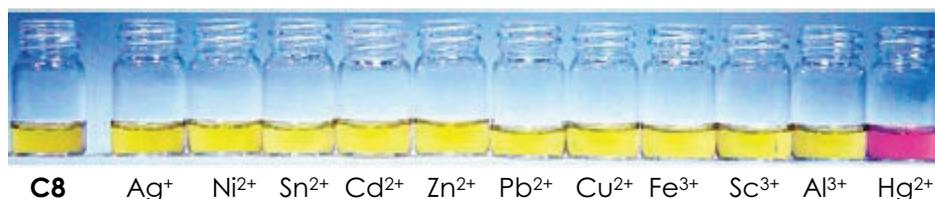
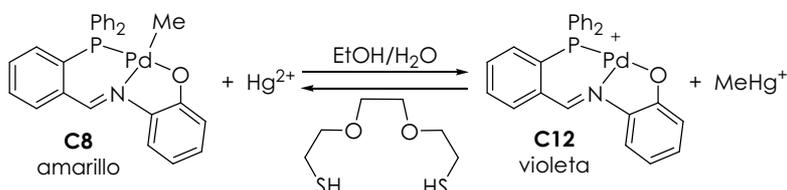


Figura 21. Cambios de color observados en la disolución 10^{-4} M de (**C8**) en EtOH-H₂O 1:1 en presencia de 1 equivalente de cada catión.

Cuando a este compuesto, disuelto en una mezcla etanol-agua 1:1, se le colocaba en presencia de mercurio (II) (1 o más equivalentes) no sólo se observaba un cambio de color de amarillo a violeta sino que se observaba reversibilidad en el proceso al añadir 3,6-dioxo-1,8-octanoditiol, el cual es un buen reactivo complejante de mercurio (II).



Esquema 10. Metilación/desmetilación de Hg^{2+} por el complejo (**C8**).

⁷⁶ van der Ploeg, A.F.M.J.; van Koten, G.; Vrieze, K., *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, 222, 155-174

⁷⁷ Forniés, J.; Martín, A.; Sicilia, V.; Villarroja, P., *Organometallics* **2000**, 19, 1107-1114

⁷⁸ Falvello, L.R.; Forniés, J.; Martín, A.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Villarroja, P., *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 6166-6171

⁷⁹ del Campo, O.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; Muñoz, A.; García-Herbosa, G.; Moreno, D.; Ballesteros, E.; Basurto, S.; Gómez, T.; Torroba, T., *Chemical Communications* **2008**, 4576-4578

Nuestra parte del trabajo consistió en el intento de síntesis y caracterización de las especies surgidas de la interacción entre el mercurio (II) y el complejo **C8**, posibles causantes del cambio de color observado. Para ello, se mezcla el complejo **C8** con $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ en relación 1:1.13 en MeOH como disolvente, obteniendo un sólido cristalino de color granate.

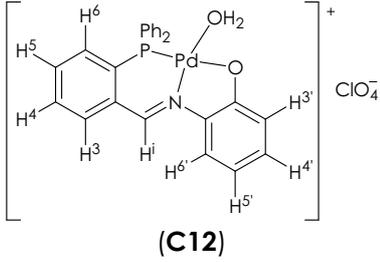
Se realizan los RMN de ^1H y de ^{31}P y se comparan con los espectros de las valoraciones que obtiene el grupo de investigación del Profesor Tomás Torroba. Se ve gran similitud entre ellos por lo que se puede decir que el sólido obtenido en esta síntesis corresponde a la misma especie que se ve en las valoraciones.

Su análisis elemental es consistente con la fórmula propuesta.

El espectro de IR de este complejo, realizado en pastilla de KBr, se caracteriza por tener la banda correspondiente a $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ en torno a 1630 cm^{-1} , la banda asignada al agua de coordinación alrededor de 3400 cm^{-1} y la asignada a $\bar{\nu}_{\text{Cl-O}}$ alrededor de 1100 cm^{-1} .⁸⁰

Los espectros de RMN de ^1H en CD_3OD y CD_3CN del complejo mencionado son consistentes con la formulación propuesta.

Tabla 11. Datos más significativos de IR y de RMN de ^1H del complejo (**C12**).

Complejo	IR (cm^{-1})	RMN de ^1H (ppm)
 <p style="text-align: center;">(C12)</p>	$\bar{\nu}_{\text{Cl-O}} 1103.08$ $\bar{\nu}_{\text{C=N}} 1633.41$ $\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}} 3402 \text{ y } 3536$	a 6.62 (t, 1H) 6.82 (d, 1H) 7.17 (t, 1H) 7.72 (m, 13H) 7.94 (t, 1H) 8.22 (m, 1H) 8.89 (s, 1H)
		b 6.43 (d, 1H) 6.60 (d, 1H) 7.05 (m, 1H) 7.70 (m, 13H) 7.95 (m, 1H) 8.27 (m, 1H) 8.89 (s, 1H)

^a Espectros de RMN de ^1H realizados en CD_3OD a t.a., 400 MHz

^b Espectros de RMN de ^1H realizados en CD_3CN a t.a., 400 MHz

⁸⁰ Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, Wiley, New York, 1997

1.5.3.1 RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO C12

A partir de una mezcla el complejo **C8** con $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ en relación 1:1.13 en MeOH como disolvente y tras una cristalización por difusión en éter, se obtienen cristales del complejo **C12** aptos para su análisis en rayos X.

La estructura molecular obtenida es la siguiente:

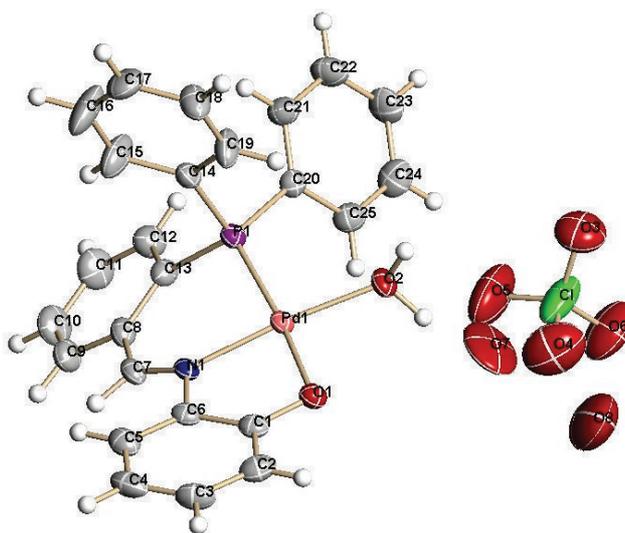


Figura 22. Estructura molecular del complejo $[\text{Pd}\{2-(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C12**).

Tabla 12. Valores seleccionados de distancias (Å) y ángulos (°) para (**C12**).

Pd(1)-N(1)	1.994(4)	Pd(1)-O(1)	2.065(4)
Pd(1)-O(2)	2.048(4)	Pd(1)-P(1)	2.2088(14)
N(1)-Pd(1)-O(2)	174.73(16)	N(1)-Pd(1)-O(1)	83.42(16)
O(2)-Pd(1)-O(1)	91.97(15)	N(1)-Pd(1)-P(1)	90.65(13)
O(2)-Pd(1)-P(1)	94.32(12)	O(1)-Pd(1)-P(1)	168.49(11)
C(13)-P(1)-Pd(1)	109.85(18)	C(7)-N(1)-Pd(1)	129.4(4)
C(20)-P(1)-Pd(1)	117.34(18)	C(6)-N(1)-Pd(1)	109.8(3)
C(14)-P(1)-Pd(1)	107.82(18)	C(1)-O(1)-Pd(1)	108.9(3)
Pd(1)-O(2)-H(2A)	118(4)	Pd(1)-O(2)-H(2B)	123(4)

Es una especie iónica, en donde el catión se deriva del compuesto **C12** y el anión es el ClO_4^- que se ve en la estructura.

La estructura del catión consta de un átomo de paladio en una geometría aproximadamente plana cuadrada (se desvía 9.11° , apéndice I, página 259) unido a los átomos P(1), N(1) y O(1) del ligando (2-difenilfosfanil-benciliden)-(2-fenol)-amina (**L3**) y a un átomo de oxígeno O(2) de una molécula de agua.

La longitud del enlace C(7)-C(8) es 1.451 Å. Esta distancia es más corta que lo encontrado en CSD^{81,82} (versión 5.29, noviembre 2007) para

⁸¹ Allen, F.H., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 380-388

enlaces sencillos ($\approx 1.5 \text{ \AA}$) pero más larga que la encontrada para enlaces C-C aromáticos ($\approx 1.4 \text{ \AA}$), lo que es indicativo de cierto grado de deslocalización, al igual que en estructuras anteriores.

La longitud del enlace Pd(1)-O(2) es 2.048 \AA . Este dato se encuentra entre los valores más pequeños del intervalo encontrado en la CSD^{81,82} (versión 5.29, noviembre 2007).

Al observar la estructura vemos la no planaridad del anillo quelato (ángulo de torsión 9.64° , apéndice II, página 260) introduciendo, igual que en el caso de **C4** y de **C6**, la posibilidad de isomería conformacional λ/δ siendo responsable de la quiralidad en el complejo cristalizado.

En la celda unidad nos encontramos con ambos enantiómeros asignándoles la nomenclatura correspondiente que puede verse en la figura 23.

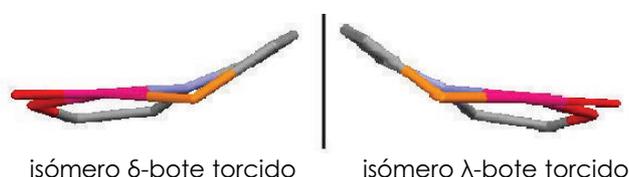


Figura 23. Posibles enantiómeros para el complejo (**C12**).

Por otra parte, la celda unidad presenta ocho unidades del complejo con su correspondiente contraión, apareciendo por cada enantiómero dos moléculas de agua.

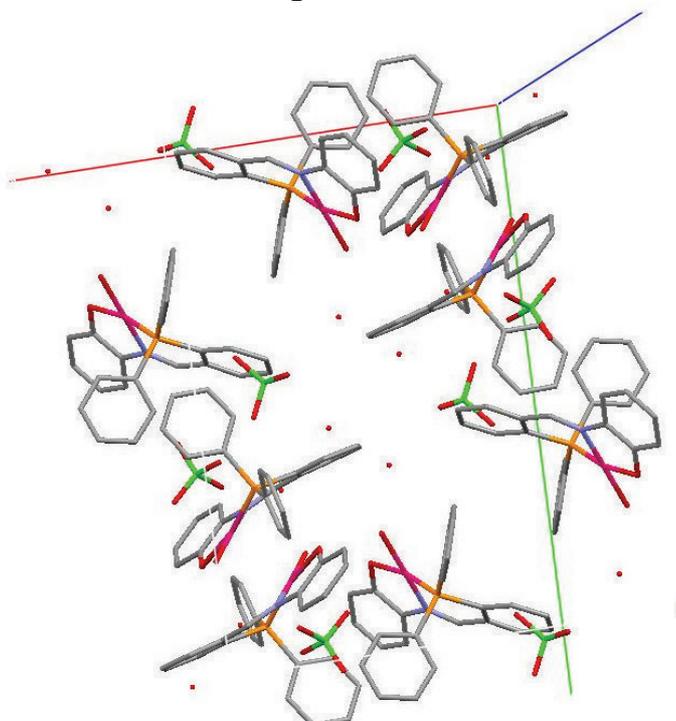


Figura 24. Empaquetamiento de la celda unidad para el complejo (**C12**) donde se han eliminado los átomos de hidrógeno para una mejor visualización.

⁸² Orpen, A.G., *Acta Crystallographica, Section B-Structural Science* **2002**, 58, 398-406

Las interacciones que determinan el empaquetamiento en estado sólido de este complejo muestran la existencia de las siguientes interacciones intermoleculares (apéndice III, página 261):

a.- Enlaces de hidrógeno, para los que se midió ángulo y distancia.

b.- Interacciones π - π intermoleculares, para las que se midió la distancia entre el centroide de los anillos, así como el ángulo de desplazamiento.

c.- Interacciones C-H $\cdots\pi$ intermoleculares, para las que se midió la distancia entre el hidrógeno y el centroide del anillo, así como el ángulo de desplazamiento.

Las distancias y ángulos medidos se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos (°) que determinan las interacciones en el empaquetamiento de (C12).

Enlaces de hidrógeno	
d(O(1)-H(2B)) = 1.609	d(O(3)-H(11)) = 2.618
d(O(1)-O(2)) = 2.566	d(O(3)-C(11)) = 3.259
α (O(1)-H(2B)-O(2)) = 169.69	α (O(3)-H(11)-C(11)) = 125.05
d(O(3)-H(10)) = 2.547	d(O(5)-H(24)) = 2.663
d(O(3)-C(10)) = 3.355	d(O(5)-C(24)) = 3.548
α (O(3)-H(10)-C(10)) = 142.94	α (O(5)-H(24)-C(24)) = 155.15
d(O(6)-H(7)) = 2.623	
d(O(6)-C(7)) = 2.918	
α (O(6)-H(7)-C(7)) = 98.41	
Interacciones π-π	
C _{(C(20)-C(25))} - C _{(C(20)-C(25))}	
d(C-C) = 4.484	
α (C-C) = 17.19	
Interacciones C-H$\cdots\pi$	
C _{(C(8)-C(13))} - H(2)	C _{(C(11)-C(6))} - H(25)
d(C-H(2)) = 2.862	d(C-H(25)) = 3.437
d(C-C(2)) = 3.404	d(C-C(25)) = 4.309
α (C-H(2)-C(2)) = 117.32	α (C-H(25)-C(25)) = 153.94

Todos estos enlaces parecen ser determinantes en el modo en que se disponen las moléculas en la red cristalina.

1.5.4 PERSPECTIVAS FUTURAS

En el futuro se podrán completar algunos de los resultados que se han presentado en esta memoria y que indican interesantes reactividades. Además se pretende utilizar los compuestos sintetizados en este trabajo para su estudio como posibles catalizadores en hidrogenaciones, polimerización de olefinas (tipo Brookhart), copolimerización de olefinas y CO.

PARTE EXPERIMENTAL

1.6. PARTE EXPERIMENTAL

1.6.1 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Únicamente las reacciones con reactivos sensibles al aire se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno seco.

Los disolventes que se emplearon para síntesis fueron previamente destilados bajo atmósfera de nitrógeno sobre hidruro cálcico o sobre sodio hilado.

1.6.2 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro Nicolet Impact 410 con software OMNIC versión 3.1^a con rango de frecuencias de 4000 a 400 cm^{-1} del Área de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos.

Todos los espectros, que fueron de materiales sólidos, se realizaron en pastillas de bromuro potásico.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron en los equipos Varian Mercury-300 y Varian Unity Inova-400 de la Universidad de Burgos.

Los disolventes empleados fueron $\text{DMSO-}d_6$, CDCl_3 , CD_3OD y CD_3CN . Los valores de los desplazamientos químicos están expresados en ppm tomando como referencia la señal del TMS o la de protones residuales del disolvente utilizado. Las constantes de acoplamiento ($J_{\text{X-X}'}$) se expresan en Hz.

Análisis elemental C, H y N

Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador LECO CHNS-932 con una unidad VTF900 por el SCAI de la Universidad de Burgos.

Difracción de rayos X

La resolución de estructuras mediante difracción de rayos X ha sido realizada en colaboración con la Doctora Arancha Carbayo Martín

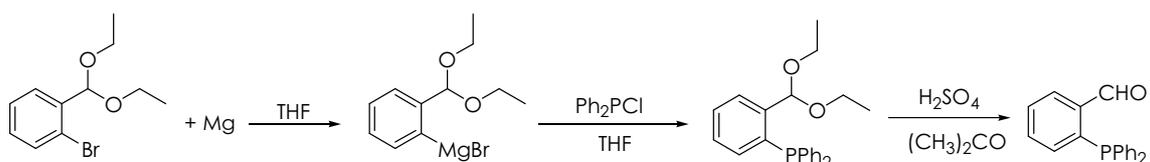
y la Doctora Virginia Díez Gómez de la Universidad de Burgos. El equipo empleado consta del difractor de rayos X de monocristal BRUKER, un detector de área SMART APEX CCD, un generador de rayos X Kristalloflex K760-80 y de los programas SMART, COSMO/ASTRO, SAINT+, SADABS, RLATT, GEMINI, y SHELXTL: que incluye XPREP, XM, XS, XPS, XSHELL, XL, XP, XPRO, XWAT y XCIF. La resolución de las estructuras y el refinamiento de los datos se llevaron a cabo con el programa SHELXTL V5.

Detalles computacionales del cálculo teórico

Los cálculos mecanocuánticos fueron llevados a cabo utilizando el software Gaussian 03 (Revisión B.04).⁸³ Las optimizaciones geométricas se llevaron a cabo mediante cálculos DFT utilizando el funcional híbrido B3LYP, que consiste en el funcional híbrido de intercambio de Becke,⁸⁴ y el de correlación de Lee, Yang y Parr.⁸⁵ Los átomos de paladio y los de fósforo fueron descritos utilizando un potencial de core efectivo para los electrones internos (LANL2DZ)^{86,87} añadiendo una polarización para los electrones *f* del paladio ($\xi_f=1.472$)⁸⁸ y una polarización para los electrones *d* del fósforo ($\xi_d=0.387$).⁸⁹ Las bases utilizadas para el C, el N, el Cl y el H fueron de valencia desdoblada e incluyen funciones de polarización en todos los átomos (abreviado como 6-31G(d,p)).⁹⁰

1.6.3 PREPARACIÓN DEL 2-DIFENILFOSFANIL-BENZALDEHIDO

El producto de partida fue sintetizado de forma análoga al método descrito en la bibliografía.⁹¹ Se recogieron 10.5539 g (36.356 mmol, 56%).



Esquema 11. Síntesis del 2-difenilfosfanil-benzaldehído.

⁸³ Frisch, M.J. et al., Gaussian 03, Revision B.04, Vol. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**

⁸⁴ Becke, A.D., *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648-5652

⁸⁵ Lee, C.T.; Yang, W.T.; Parr, R.G., *Physical Review B* **1988**, 37, 785-789

⁸⁶ Hay, P.J.; Wadt, W.R., *Journal of Chemical Physics* **1985**, 82, 299-310

⁸⁷ Wadt, W.R.; Hay, P.J., *Journal of Chemical Physics* **1985**, 82, 284-298

⁸⁸ Ehlers, A.W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K.F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G., *Chemical Physics Letters* **1993**, 208, 111-114

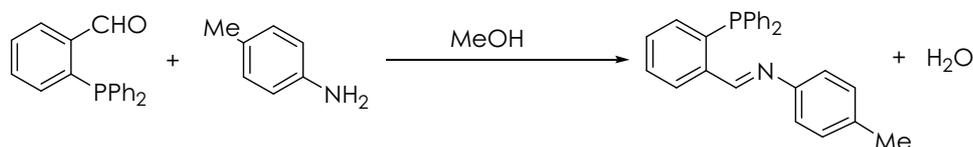
⁸⁹ Hollwarth, A.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A.W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Kohler, K.F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G., *Chemical Physics Letters* **1993**, 208, 237-240

⁹⁰ Harihara, P.C.; Pople, J.A., *Theoretica Chimica Acta* **1973**, 28, 213-222

⁹¹ John P. Fackler, Jr., *INORGANIC SYNTHESSES Vol. XXI* **1982**, 176-178

1.6.4 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

Síntesis de (2-difenilfosfanil-benciliden)-*p*-tolil-amina 2-(4-CH₃C₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂), L1.

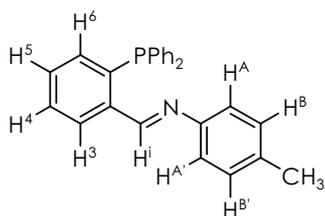


Esquema 12. Síntesis del ligando (L1).

Tras la comparación de diferentes artículos⁹²⁻⁹⁵ donde se sintetizaban derivados análogos, se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.⁹⁵

En un matraz de fondo redondo se colocan 40 mL de MeOH desoxigenado. Se añade primero la *p*-toluidina (0.9070 g, 8.46 mmol) y después 2-difenilfosfanil-benzaldehído (1.0825 g, 3.70 mmol). Se deja agitando 10-12 horas a temperatura ambiente. Se enfría a -18°C y se mantiene así durante 2 horas. Aparece un precipitado que se recoge por filtración a vacío y se lava con MeOH frío obteniendo un sólido fino amarillo (L1) (1.0539 g, 2.76 mmol, 75.09%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{C=N}$ 1621.84 cm⁻¹.



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 2.32 (s, 3H, -CH₃), 6.85 (d, 2H, $J_{A-A'} = 8.40$ Hz, H^A+H^{A'}), 6.92 (m, 1H, H⁴), 7.09 (d, 2H, $J_{B-B'} = 8.1$ Hz, H^B+H^{B'}), 7.32 (m, 11H, -Ph₂+ H⁵), 7.44 (m, 1H, H³), 8.20 (m, 1H, H⁶), 9.08 (d, 1H, $J_{H-P} = 5.2$ Hz, Hⁱ).

RMN de ¹³C (100.58 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 21.23, 76.94, 77.26, 77.57, 109.99, 115.47, 121.14, 128.16, 128.20, 128.85, 128.92, 128.99, 129.15, 129.18, 129.34, 129.83, 129.97, 130.96, 130.97, 133.72, 134.18, 134.21, 134.38, 134.42, 136.03, 136.59, 138.55, 138.74, 139.44, 139.61, 149.29, 158.16, 158.37.

RMN de ³¹P (161.92 MHz, CDCl₃, t.a.) δ -12.28.

⁹² Song, H.B.; Zhang, Z.Z.; Mak, T.C.W., *Polyhedron* **2002**, 21, 1043-1050

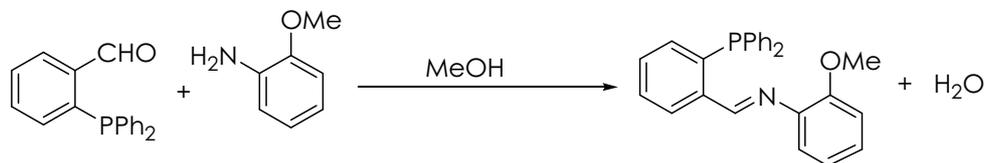
⁹³ Chen, X.; Femia, F.J.; Babich, J.W.; Zubietta, J., *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 315, 147-152

⁹⁴ Antonaroli, S.; Crociani, B., *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, 560, 137-146

⁹⁵ Rajender Reddy, K.; Tsai, W-W.; Surekha, K.; Lee, G-H.; Peng, S-M.; Chen, J-T.; Liu, S-T., *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 1776-1782

Análisis elemental: C₂₆H₂₂NP. Teórico (%): C, 82.3; H, 5.84; N, 3.69. Encontrado: C, 81.99; H, 5.55; N, 3.88.

**Síntesis de (2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-metoxi-fenil)-amina
2-(2-CH₃OC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂), L2.**

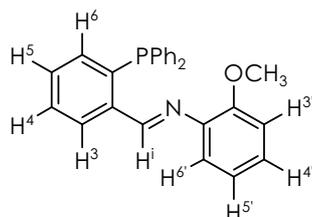


Esquema 13. Síntesis del ligando (L2).

Se sintetizó de forma análoga a L1.

Se partió de 0.9632 g (3.29 mmol) de 2-difenilfosfanil-benzaldehído y 0.8 mL (7.09 mmol) de o-anisidina, obteniéndose un sólido fino amarillo (L2) (0.7955 g, 2.01 mmol, 61%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{C=N}$ 1608.34 cm⁻¹.

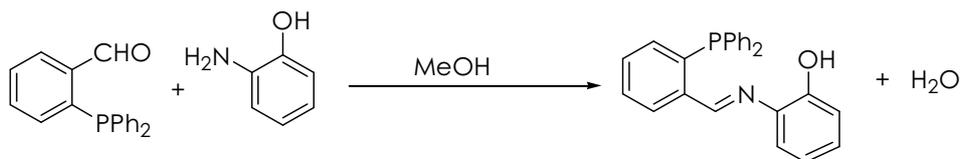


RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 3.78 (s, 3H, -OCH₃), 6.62 (dd, 1H, $J_{H-H} = 1.6, 7.7$ Hz, H^{5'}), 6.89 (m, 3H, H⁴+H^{4'}+H^{6'}), 7.13 (m, 1H, H³), 7.33 (m, 1H, -Ph₂+H^{3'}), 7.45 (m, 1H, H⁵), 8.33 (m, 1H, H⁶), 9.19 (d, 1H, $J_{H-P} = 5.58$ Hz, Hⁱ).

RMN de ³¹P (161.92 MHz, CDCl₃, t.a.) δ -13.49.

Análisis elemental: C₂₆H₂₂NOP. Teórico (%): C, 78.97; H, 5.61; N, 3.54. Encontrado: C, 78.42; H, 5.40; N, 3.74.

**Síntesis de (2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-fenol)-amina
2-(2-HOC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂), L3.**

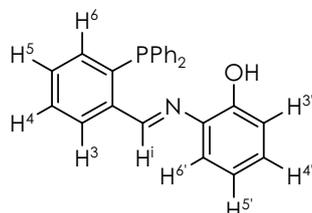


Esquema 14. Síntesis del ligando (L3).

Se sintetizó de forma análoga a L1.

Se partió de 0.96 g (3.30 mmol) de 2-difenilfosfanil-benzaldehído y 0.7824 g (7.17 mmol) de *o*-amino-fenol, obteniéndose un sólido fino amarillo (**L3**) (0.99 g, 2.60 mmol, 79%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1633.41 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$ 3286.11 cm^{-1} .



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 6.82 (m, 1H, H^5), 6.94 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.4, 8.2$ Hz, $\text{H}^{3'}$), 7.00 (m, 1H, (dd en el RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $J_{\text{H-H}} = 1.2, 7.8$ Hz), H^3), 7.08 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.4, 8$ Hz, $\text{H}^{6'}$), 7.13 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.20 (s br, 1H, -OH), 7.32 (m, 11H, - Ph_2 + H^4), 7.49 (ddd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.2, 7.4$ Hz, (td en el RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $J_{\text{H-H}} = 1.2, 1.4, 7.4, 7.6$ Hz), H^5), 7.99 (m, 1H, (dd en el RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $J_{\text{H-H}} = 1.3, 7.7$ Hz), H^6), 9.04 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 3.9$ Hz, H^i).

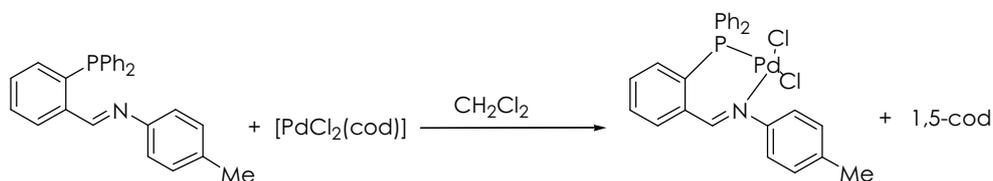
RMN de ^{13}C (100.58 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 115.32, 116.31, 120.12, 128.88, 129.01, 129.13, 130.93, 131.05, 134.02, 134.22, 134.763, 136.04, 137.17, 138.46, 139.80, 152.35, 156.73.

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ -8.87.

Análisis elemental: $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NOP}$. Teórico (%): C, 78.73; H, 5.29; N, 3.67. Encontrado: C, 78.11; H, 5.07; N, 3.86.

1.6.5 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

**Síntesis de $[\text{Pd}\{2-[(2\text{-difenilfosfanil-benciliden})\text{-}p\text{-tolil-amina}]\text{Cl}_2\}$
 $[\text{Pd}\{2-(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N=CHC}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{Cl}_2]$, **C1**.**



Esquema 15. Síntesis del complejo (**C1**).

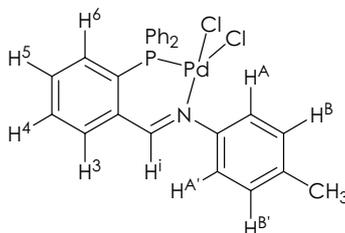
Se sintetizó siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la literatura.⁹⁶

En un erlenmeyer se disuelve $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ ⁹⁷ (0.1040 g, 3.64 mmol) y **L1** (0.1404 g, 3.70 mmol) en 15 mL de diclorometano. Se agita a

⁹⁶ Koprowski, M.; Sebastián, R.M.; Maraval, V.; Zablocka, M.; Cadierno, V.; Donnadieu, B.; Igau, A.; Caminade, A.M.; Majoral, J.P., *Organometallics* **2002**, 21, 4680-4687

temperatura ambiente. Se concentra a vacío, se añade hexano como agente precipitante, se recoge por filtración a vacío y se lava con éter obteniendo un sólido cristalino de color amarillo (**C1**) (0.2056 g, 3.69 mmol, 86%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1616.06 cm^{-1} .

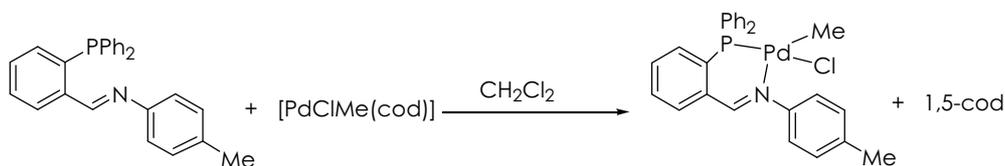


RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , t.a.) δ 2.30 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 7.03 (m, 1H, H^6), 7.16 (d, 2H, $J_{\text{B-B}'} = 8.7$ Hz, $\text{H}^{\text{B}+\text{H}^{\text{B}'}}$), 7.35 (d, 2H, $J_{\text{A-A}'} = 8.3$ Hz, $\text{H}^{\text{A}+\text{H}^{\text{A}'}}$), 7.58 (m, 10H, $-\text{Ph}_2$), 7.80 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, H^5), 7.95 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, H^4), 8.17 (m, 1H, H^3), 8.64 (s, 1H, H^i).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, DMSO- d_6 , t.a.) δ 30.31.

Análisis elemental: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NPPd}$. Teórico (%): C, 56.09; H, 3.98; N, 2.52. Encontrado: C, 55.97; H, 3.89; N, 2.71.

Síntesis de [Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-p-tolil-amina]ClMe}][Pd{2-(4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N=CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)ClMe}, **C2**.



Esquema 16. Síntesis del complejo (**C2**).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo al descrito en la literatura.⁹⁸

En un erlenmeyer se disuelve $[\text{PdClMe}(\text{cod})]$ ⁹⁹ (0.1055 g, 3.98 mmol) y **L1** (0.1546 g, 4.05 mmol) en 15 mL de diclorometano. Se agita a temperatura ambiente durante 5 días. No se observa la aparición de ningún sólido. Se concentra a vacío y se añade una pequeña cantidad de hexano, apareciendo un precipitado. Se recoge por filtración a vacío, se lava con las aguas madres y después con

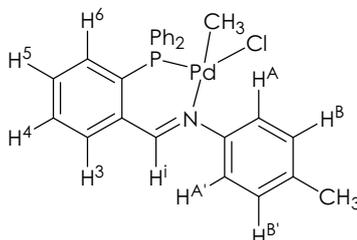
⁹⁷ Robert J. Angelici, *INORGANIC SYNTHESSES* Vol. XXVIII **1990**, 348-349

⁹⁸ Koprowski, M.; Sebastián, R.M.; Maraval, V.; Zablocka, M.; Cadierno, V.; Donnadieu, B.; Igau, A.; Caminade, A.M.; Majoral, J.P., *Organometallics* **2002**, 21, 4680-4687

⁹⁹ Rulke, R.E.; Ernsting, J.M.; Spek, A.L.; Elsevier, C.J.; Vanleeuwen, P.; Vrieze, K., *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 5769-5778

hexano obteniendo un sólido de color amarillo (**C2**) (0.1906 g, 3.55 mmol, 89%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{C=N}$ 1616.06 cm^{-1} .

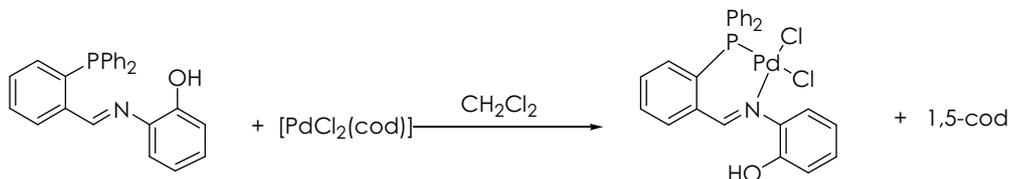


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 0.70 (d, 3H, $J_{\text{H-P}} = 3.3$ Hz, Pd- CH_3), 2.33 (s, 3H, - CH_3), 7.14 (m, 5H, $\text{H}^6 + \text{H}^A + \text{H}^A' + \text{H}^B + \text{H}^B'$), 7.49 (m, 11H, - $\text{Ph}_2 + \text{H}^5$), 7.62 (m, 2H, $\text{H}^3 + \text{H}^4$), 8.19 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 2$ Hz, H^i).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 38.408.

Análisis elemental: $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NPPd}$. Teórico (%): C, 60.46; H, 4.7; N, 2.61. Encontrado: C, 59.99; H, 4.50; N, 2.84.

Síntesis de [Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-fenol)-amina]Cl₂} [Pd{2-(2-HOC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)}Cl₂], **C3.**

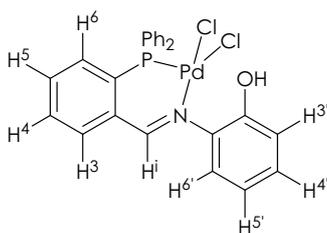


Esquema 17. Síntesis del complejo (**C3**).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C1**.

Se partió de 0.1060 g (3.71 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ y 0.1452 g (3.807 mmol) de **L3**. Se precipita el compuesto con hexano. Al añadir HCl (gas) a la disolución, ésta cambia su color rojo en amarillo, precipitando más compuesto. Se obtiene un sólido de color amarillo (**C3**) (0.1992 g, 3.56 mmol, 96%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{C=N}$ 1616.05 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$ 3226.33 cm^{-1} .

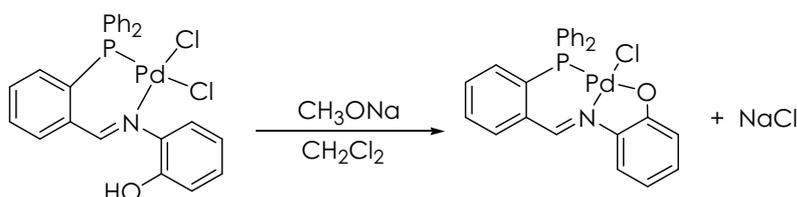


RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, t.a.) δ 6.71 (m, 1H, $\text{H}^{5'}$), 6.85 (m, 1H, $\text{H}^{3'}$), 7.10 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.21 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.95$ Hz, H^5), 7.35 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $\text{H}^{6'}$), 7.60 (m, 10H, $-\text{Ph}_2$), 7.80 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, H^6), 7.94 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, H^4), 8.21 (m, 1H, (d) $J_{\text{H-P}} = 8$ Hz, H^3), 8.80 (s, 1H, H^i), 9.22 (br, 17H, $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}+-\text{OH}$).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, t.a.) δ 30.903.

Análisis elemental: $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NOPPd}$. Teórico (%): C, 53.74; H, 3.61; N, 2.51. Encontrado: C, 53.53; H, 3.52; N, 2.66.

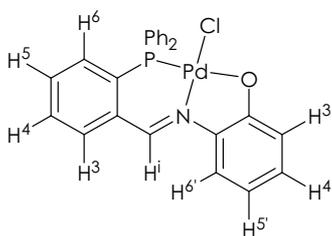
Síntesis de $[\text{Pd}\{2-\text{[(2-difenilfosfanil-benciliden)-amin-(o-fenolato)]Cl}\}] \text{Cl}$, **C4.**



Esquema 18. Síntesis del complejo (**C4**).

En un erlenmeyer se disuelve **C3** (0.0993g, 1.77 mmol) en 10 mL de diclorometano formándose una disolución naranja. Se añaden 0.6 mL de una disolución de NaMeO/MeOH 0.29 M (1.7 mmol) con agitación y se obtiene una disolución roja. Se elimina el disolvente por concentración a vacío, el residuo resultante se disuelve en diclorometano y se filtra con Kieselgur. Se concentra a vacío y se precipita con hexano. Se recoge el precipitado por filtración a vacío y se lava con éter obteniendo un sólido cristalino de color granate, con cierto brillo (**C4**) (0.0821 g, 0.1571 mmol, 90%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1101.15 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1650.77 cm^{-1} .



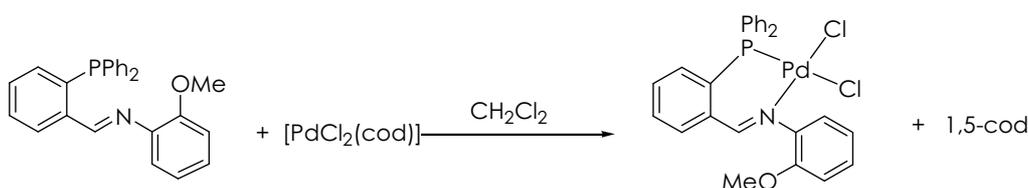
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 6.43 (ddd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.4, 6.9$ Hz, $\text{H}^{5'}$), 6.96 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.4, 8.4$ Hz, $\text{H}^{3'}$), 7.08 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.33 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.3, 8.7$ Hz, $\text{H}^{6'}$), 7.36 (s, 1H, H^6), 7.42 (m, 4H, $-\text{m-Ph}_2$), 7.51 (m, 2H, $-\text{p-Ph}_2$), 7.55 (m, 1H, H^5), 7.65 (m, 4H, (d en el RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz), $-\text{o-Ph}_2$), 7.73 (m, 1H, H^4), 7.83 (m, 1H, (d en el RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $J = 7.2$ Hz), H^3), 8.50 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 2.9$ Hz, H^i).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 33.55.

Análisis elemental: $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClNOPPd}$. Teórico (%): C, 57.49; H, 3.67; N, 2.68. Encontrado: C, 53.18; H, 3.59; N, 2.63.

RX: Se consiguieron crecer monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X mediante lenta difusión acetona/hexano de una disolución del complejo en acetona (apéndice IV, página 265).

Síntesis de $[\text{Pd}\{2-[(2\text{-difenilfosfanil-benciliden})-(o\text{-metoxi-fenil})\text{-amina}]\text{Cl}_2]$
 $[\text{Pd}\{2-(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\text{Cl}_2]$, **C5.**

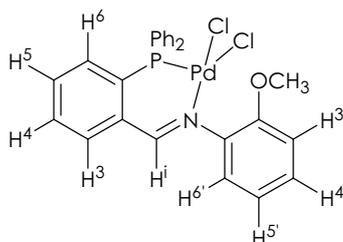


Esquema 19. Síntesis del complejo (**C5**).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C1**.

Se partió de 0.1092 g (3.82 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ y 0.1542 g (3.90 mmol) de **L2**. Se obtiene un sólido de color amarillo (**C5**) (0.2069 g, 3.612 mmol, 94%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ 1625.69 cm^{-1} .

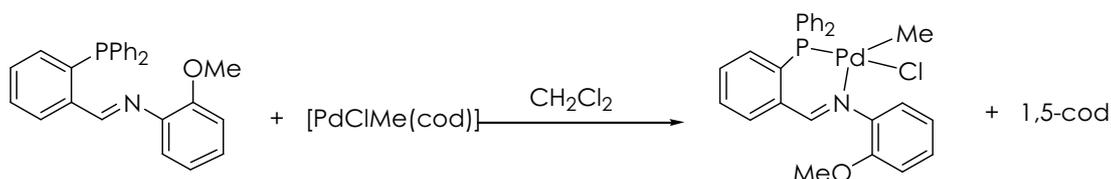


RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6 , t.a.) δ 3.79 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7.00 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.45$ Hz, $\text{H}^{5'}$), 7.09 (m, 1H, $\text{H}^{3'}$), 7.14 (m, 1H, H^6), 7.27 (m, 1H, $\text{H}^{6'}$), 7.33 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.65 (m, 10H, $-\text{Ph}_2$), 7.86 (m, 1H, H^5), 7.99 (m, 1H, H^4), 8.20 (m, 1H, H^3), 8.72 (s, 1H, H^i).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, DMSO-d_6 , t.a.) δ 30.672.

Análisis elemental: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NOPPd}$. Teórico (%): C, 54.25; H, 3.87; N, 2.45. Encontrado: C, 54.35; H, 3.81; N, 2.38.

Síntesis de [Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-metoxi-fenil)-amina]CMe}ClMe], **C6.**
[Pd{2-(2-CH₃OC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)CMe}ClMe], **C6.**

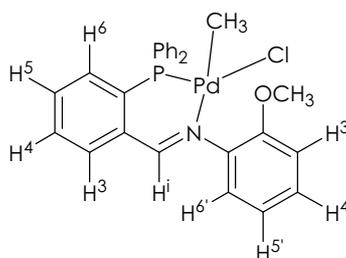


Esquema 20. Síntesis del complejo (**C6**).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C2**.

Se partió de 0.1019 g (3.84 mmol) de [PdClMe(cod)] y 0.153 g (3.87 mmol) de **L2**. Se obtiene un sólido de color amarillo (**C6**) (0.2123 g, 3.844 mmol, 93%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1625.70 cm^{-1} .



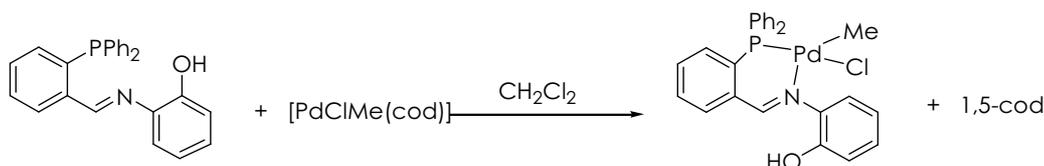
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 0.63 (d, 3H, $J_{\text{H-P}} = 3.4$ Hz, Pd-CH₃), 3.79 (s, 3H, -OCH₃), 6.93 (m, 1H, H⁵), 6.97 (m, 1H, H^{3'}), 7.05 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.85, 7.6$ Hz, H^{6'}), 7.15 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, H⁶), 7.20 (td, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.9, 7.9$ Hz, H^{4'}), 7.49 (m, 12H, -Ph₂+H⁴+H^{5'}), 7.62 (m, 1H, H³), 8.24 (s, 1H, Hⁱ).

RMN de ³¹P (161.92 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 37.42.

Análisis elemental: C₂₇H₂₅ClN₁OP₁Pd. Teórico (%): C, 58.71; H, 4.56; N, 2.54. Encontrado: C, 58.34; H, 4.48; N, 2.52.

RX: Se consiguieron crecer monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X a partir de la disolución en CDCl₃ del tubo de RMN y por lenta evaporación del disolvente (apéndice V, página 268).

Síntesis de [Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-fenol)-amina]ClMe} [Pd{2-(2-HOC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)}ClMe], C7.

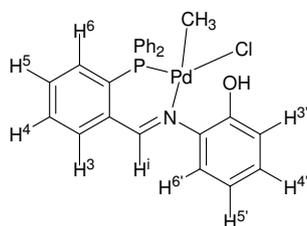


Esquema 21. Síntesis del complejo (C7).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C2**.

Se partió de 0.1301 g (4.90 mmol) de [PdClMe(cod)] y 0.1877 g (4.92 mmol) de **L3**. Se obtiene un sólido de color amarillo (**C7**) (0.2233 g, 4.148 mmol, 85%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{C=N}$ 1621.84 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{O-H}$ 3606.23 cm^{-1} .

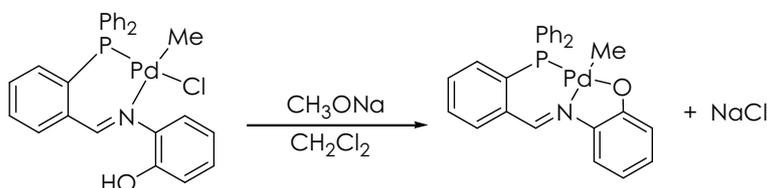


RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 0.71 (d, 3H, J_{H-P} = 2.7 Hz, Pd-CH₃), 6.79 (br, -OH), 7.14 (m, 2H, H^{3'} + H^{6'}), 7.19 (m, 1H, H^{5'}), 7.46 (m, 10H, -Ph₂), 7.54 (m, 3H, H⁴+H⁵+H^{4'}), 7.65 (m, 2H, H³+H^{6'}), 8.31 (br, 1H, Hⁱ).

RMN de ³¹P (400 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 39.38.

Análisis elemental: C₂₆H₂₃ClN₁OP₁Pd. Teórico (%): C, 58.01; H, 4.31; N, 2.6. Encontrado: C, 57.84; H, 4.50; N, 2.59.

Síntesis de [Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-amin-(o-fenolato)]Me} [Pd{2-(2-OC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)}Me], C8.

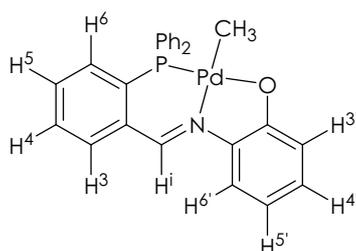


Esquema 22. Síntesis del complejo (C8).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C4**.

Se partió de 0.1012 g (1.88 mmol) de **C7** y 0.65 mL de una disolución de NaMeO/MeOH 0.29 M (1.885 mmol). Se obtiene un sólido de color rojo (**C8**) (0.0581 g, 1.157 mmol, 62%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1099.263 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1652.70 cm^{-1} .

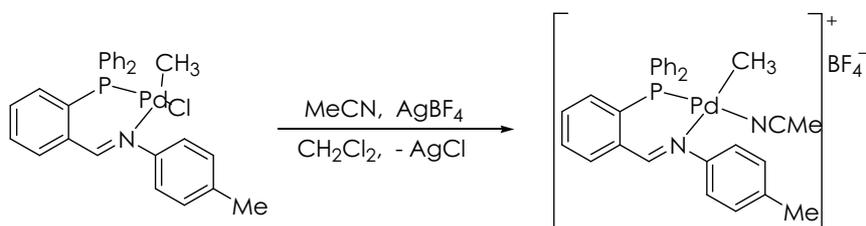


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 0.60 (d, 3H, $J_{\text{H-P}} = 2.7$ Hz, $-\text{CH}_3$), 6.47 (ddd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.4, 6.9$ Hz, H^5), 7.02 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.5, 8.4$ Hz, $\text{H}^{3'}$), 7.12 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.43 (m, 9H, $-\text{m-Ph}_2 + \text{p-Ph}_2 + \text{H}^5 + \text{H}^6 + \text{H}^{6'}$), 7.55 (m, 4H, $-\text{o-Ph}_2$), 7.61 (m, 1H, H^4), 7.66 (m, 1H, H^3), 8.63 (s, 1H, H^i).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 41.35.

Análisis elemental: $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClINOPPd}$. Teórico (%): C, 62.23; H, 4.42; N, 2.79. Encontrado: C, 62.09; H, 4.23; N, 2.72.

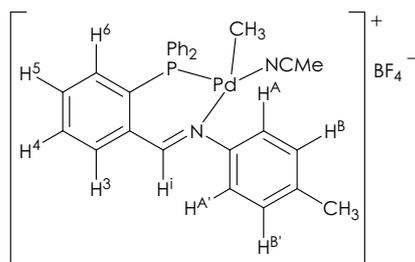
Síntesis de $\text{Pd}\{2-[(2\text{-difenilfosfanil-benciliden})\text{-p-tolil-amina}]\text{Me}(\text{MeCN})\}$ tetrafluoroborato
 $[\text{Pd}\{2-(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{Me}(\text{MeNC})](\text{BF}_4)$, **C9.**



Esquema 23. Síntesis del complejo (**C9**).

En un erlenmeyer se disuelve **C2** (0.0446 g, 0.083 mmol) en 30 mL de diclorometano. Se añaden 2 mL de MeCN y 0.0198 g de AgBF_4 (0.1017 mmol). Se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se filtra con Kieselgur para retirar el AgCl . Se concentra a vacío y se precipita con hexano. Se recoge el sólido por filtración a vacío y se lava con éter obteniendo un sólido cristalino de color amarillo muy pálido (**C9**) (0.0405 g, 0.0644 mmol, 90%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{B-F}}$ 1058.73 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1623.77 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2323.80 cm^{-1} .

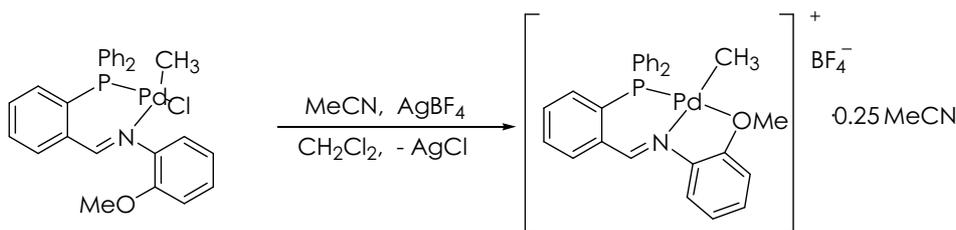


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 0.46 (d, 3H, $J_{\text{H-P}} = 1.8$ Hz, Pd- CH_3), 1.93 (m, 3H, NCMe), 2.36 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 7.15 (m, 3H, $\text{H}^6 + \text{H}^A + \text{H}^A'$), 7.25 (m, 2H, $\text{H}^B + \text{H}^B'$), 7.42 (m, 4H, Ph_2), 7.52 (m, 4H, $-\text{Ph}_2$), 7.58 (m, 3H, $-\text{Ph}_2 + \text{H}^5$), 7.77 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, H^4), 7.90 (m, 1H, H^3), 8.37 (s, 1H, H^i).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 40.13.

Análisis elemental: $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{N}_2\text{PPd}$. Teórico (%): C, 55.40; H, 4.49; N, 4.46. Encontrado: C, 54.72; H, 4.65; N, 3.98.

Síntesis de Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-metoxi-fenilo)-amina]Me} tetrafluoroborato
[Pd{2-(2- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)Me}](BF_4), C10.

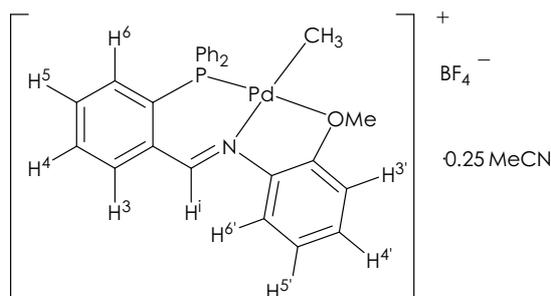


Esquema 24. Síntesis del complejo (C10).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C9**.

Se partió de 0.0674 g (0.125 mmol) de **C6**, 2 mL de MeCN y 0.0275 g (0.141 mmol) de AgBF_4 . Se obtiene un sólido de color amarillo (**C10**) (0.0308 g, 0.0502 mmol, 44%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{B-F}}$ 1083.80 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1616.06 cm^{-1} .

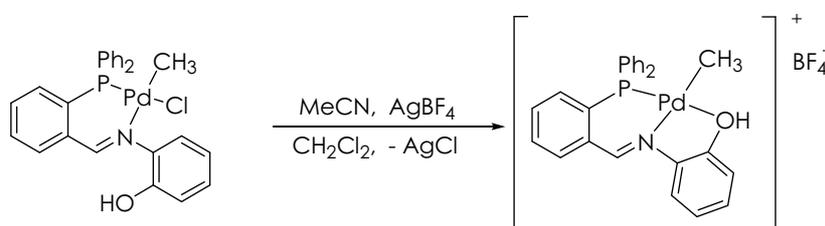


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 0.56 (s, 3H, Pd- CH_3), 4.22 (s, 3H, - OCH_3), 7.26 (m, 3H, $\text{H}^6+\text{H}^5'+\text{H}^3'$), 7.38 (m, 1H, H^4'), 7.44 (m, 8H, - Ph_2), 7.58 (m, 3H, - Ph_2+H^5), 7.83 (m, 1H, H^4), 7.91 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz, H^6'), 8.35 (m, 1H, H^3), 9.20 (s, 1H, H^1).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 44.12.

Análisis elemental: $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{NOPPd}\cdot 0.25\cdot(\text{NC}_2\text{H}_3)$. Teórico (%): C, 53.80; H, 4.23; N, 2.85. Encontrado: C, 53.95; H, 4.28; N, 2.78. Tiene un cuarto de molécula de MeCN en su estructura que se ve en el RMN de ^1H .

Síntesis de Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-fenol)-amina]Me} tetrafluoroborato [Pd{2-(2-HOC $_6$ H $_4$ N=CHC $_6$ H $_4$ P(C $_6$ H $_5$) $_2$)}Me](BF $_4$), C11.

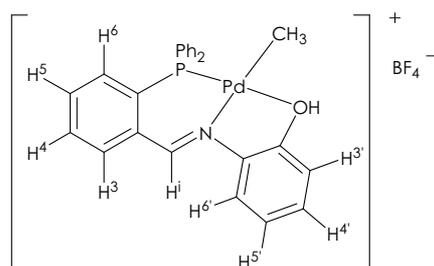


Esquema 25. Síntesis del complejo (C11).

Se sintetizó siguiendo el procedimiento análogo a **C9**.

Se partió de 0.0519 g (0.0964 mmol) de **C7**, 2 mL de MeCN y 0.0202 g (0.1037 mmol) de AgBF_4 . Se obtiene un sólido de color amarillo (**C11**) (0.0356 g, 0.0604 mmol, 68%).

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{B-F}}$ 1083.80 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1616.06 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$ 3465.46 cm^{-1} .



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) δ 0.61 (s, 3H, Pd- CH_3), 6.74 (br, 1H, -OH), 7.15 (m, 2H, - $\text{Ph}_2+\text{H}^3'$), 7.42 (m, 5H, - $\text{Ph}_2+\text{H}^5'+\text{H}^6$), 7.50 (m, 8H, - $\text{Ph}_2+\text{H}^5+\text{H}^4'$), 7.58 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=8.2$ Hz, H^6'), 7.70 (t, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.7$ Hz, H^4), 7.87 (m, 1H, H^3), 8.31 (br, 1H, H^1).

RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, t.a.) δ 0.37 (s, 3H, Pd- CH_3), 3.88 (br, -OH), 6.64 (t, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.6$ Hz, H^5'), 6.84 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=8$ Hz H^3'), 7.16 (t, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.6$ Hz H^4'), 7.49 (t, 1H, $J_{\text{H-H}}=9$ Hz H^6), 7.60 (m, 10H, - Ph_2), 7.71 (t, 1H,

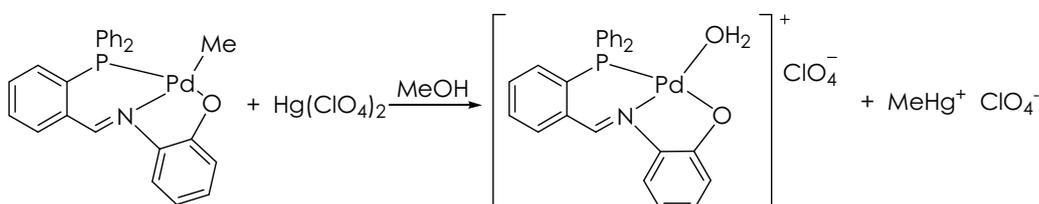
$J_{H-H} = 7.5$ Hz H⁵), 7.77 (d, 1H, $J_{H-H} = 8.3$ Hz H⁶'), 7.85 (t, 1H, $J_{H-H} = 7.4$ Hz H⁴), 8.16 (m, 1H, H³), 9.17 (s, 1H, Hⁱ).

RMN de ³¹P (161.92 MHz, CDCl₃, t.a.) δ 42.45.

RMN de ³¹P (161.82 MHz, DMSO-*d*₆, t.a.) δ 40.77.

Análisis elemental: C₂₆H₂₃BF₄NOPPd·0.25·(NC₂H₃). Teórico (%): C, 52.96; H, 3.93; N, 2.38. Encontrado: C, 52.17; H, 4.19; N, 2.00.

Síntesis de [Pd{2-[(2-difenilfosfanil-benciliden)-(o-fenolato)-amina]}H₂O]ClO₄
[Pd{2-(2-OC₆H₄N=CHC₆H₄P(C₆H₅)₂)}H₂O]ClO₄, C12.

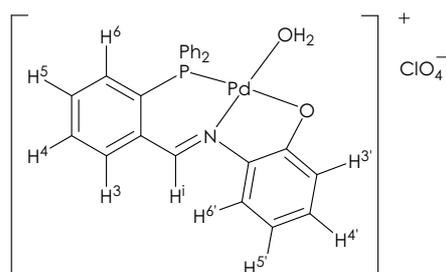


Esquema 26. Síntesis del complejo (C12).

En un erlenmeyer se disuelve **C8** (0.8209 g, 1.6359 mmol) en MeOH. En CAMPANA, se añade gota a gota una disolución de Hg(ClO₄)₂ (0.6616 g, 1.6566 mmol) en MeOH. Se deja varios días en reposo, se elimina el disolvente por concentración a vacío, se recoge el sólido por filtración a vacío y se lava con éter obteniendo un sólido cristalino de color granate, con cierto brillo (**C12**) (0.9366 g, 1.5499 mmol, 94.7%).

Se realizan los RMN de ¹H y de ³¹P (400 MHz, CD₃COCD₃, t.a.) y se comparan con los espectros de las valoraciones que obtiene el Ldo. Daniel Moreno en la colaboración con el grupo del Área de Química Orgánica de la Universidad de Burgos del Profesor Tomás Torroba. Se ve gran similitud entre ellos por lo que se puede decir que los cristales obtenidos en esta síntesis corresponden a la misma especie que se ve en las valoraciones.

IR (KBr) $\bar{\nu}_{C-O}$ 1103.08 cm⁻¹, $\bar{\nu}_{C=N}$ 1633.41 cm⁻¹, $\bar{\nu}_{H_2O}$ 3402, 3536 cm⁻¹.



RMN de ^1H (400 MHz, CD_3OD , t.a.) δ 8.89 (s, 1H), 8.22 (m, 1H), 7.94 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz), 7.72 (m, 13H), 7.17 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz), 6.82 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz), 6.62 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz).

RMN de ^1H (400 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 8.89 (s, 1H), 8.27 (m, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.70 (m, 13H), 7.05 (m, 1H), 6.60 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz), 6.43 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz).

RMN de ^{31}P (161.92 MHz, CD_3OD , t.a.) δ 32.26.

Análisis elemental: $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClNO}_6\text{PPd} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. Teórico (%): C, 46.89; H, 3.94; N, 2.19. Encontrado: C, 46.68; H, 4.12; N, 2.06.

RX: Se consiguieron crecer monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X mediante lenta difusión éter/MeOH de una disolución del complejo en MeOH (apéndice VI, página 271).

1.6.6 HIDROAMINACIÓN

En un vial se coloca **C5** (0.0272 g, 0.0475 mmol), TIBF_4 (0.016 g, 0.0549 mmol), *p*-toluidina (0.1028 g, 0.9589 mmol) y *n*-hexeno (0.12 mL, 0.9497 mmol). Se agita bien y se hace un análisis de RMN de ^1H a tiempo cero. Se calienta a 60°C (punto de ebullición del hexano: $60\text{-}65^\circ\text{C}$) durante 15.5 horas. Se realiza un RMN de ^1H de una alícuota de la muestra. Se comparan ambos RMN con los reactivos de partida.

CONCLUSIONES

1.7. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos en la primera parte de esta Tesis Doctoral conduce a las siguientes conclusiones:

1.- Los ligandos bidentados N-dadores y P-dadores de fórmula general $2-(ArN=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)$ han permitido sintetizar complejos de paladio (II) de fórmula general $Pd\{2-(ArN=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)\}ClR]$ donde $R=Cl, Me$ y $Ar=p$ -tolil, *o*-metoxifenil, *o*-hidroxifenil.

2.- La naturaleza asimétrica de los ligandos bidentados $2-(ArN=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)$ da lugar a los complejos de fórmula general $Pd\{2-(ArN=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)\}ClMe]$ obteniendo únicamente el isómero *cis* teniendo en cuenta la posición relativa de los enlaces $Me-Pd$ y $Pd-P$. La asignación de este isómero se ha llevado a cabo por técnicas espectroscópicas y por el análisis cristalográfico de uno de estos compuestos (**C6**). Esta preferencia isomérica se ha interpretado mediante cálculos mecanocuánticos y se ha interpretado como una consecuencia del Principio de Máxima Dureza de Pearson.¹⁰⁰

3.- Se sintetizaron compuestos derivados de los complejos de fórmula general $Pd\{2-(ArN=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)\}ClMe]$ donde $Ar=p$ -tolil, *o*-metoxifenil, *o*-hidroxifenil extrayendo el halógeno e intentando cubrir la vacante de coordinación del centro metálico con MeCN. Únicamente en el complejo **C9** tuvo lugar la coordinación del MeCN al paladio. En los otros complejos, el átomo de oxígeno en posición *orto* del arilo del ligando dificulta la entrada del acetonitrilo, llevando a una situación de posible hemilabilidad. Se pretende estudiar la posible actividad catalítica en la polimerización de olefinas por un mecanismo análogo al de los catalizadores tipo Brookhart en estos complejos con ligandos hemilábiles.

4.- Mediante la desprotonación con una base de los complejos de fórmula general $Pd\{2-(2-HOC_6H_4N=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)\}X]$ donde $X=Cl, Me$ se han conseguido sintetizar complejos de paladio (II) de fórmula general $Pd\{2-(2-OC_6H_4N=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)\}X]$ donde $X=Cl, Me$ en los cuales los ligandos actúan como ligandos tridentados $P^{\wedge}N^{\wedge}O$.

5.- En la caracterización estructural de los complejos **C4**, **C6** y **C12** se han encontrado interacciones débiles. En el estudio de éstas se ve que son determinantes en el empaquetamiento en estado sólido, favoreciendo la asociación de las moléculas de estos complejos. Se muestra la existencia de: *Enlaces de hidrógeno*, para los que se midió ángulo y distancia; *Interacciones π - π intermoleculares*, para las que se midió la distancia entre el centroide de los anillos, así como el ángulo de

¹⁰⁰ del Campo, O.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Muñoz, A., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2254-2260

desplazamiento, e; *Interacciones C-H... π intermoleculares*, para las que se midió la distancia entre el hidrógeno y el centroide del anillo, así como el ángulo de desplazamiento. En el complejo **C4** se observa la formación de canales.

6.- **C5** se ha utilizado en un ensayo de hidroaminación, con resultados donde no se observa actividad catalítica.

7.- El compuesto **C8** ha sido y está siendo objeto de estudio como sensor (dosímetro) para la detección de mercurio en agua por el Ldo. Daniel Moreno, perteneciente al grupo del Área de Química Orgánica que dirige el Profesor Tomás Torroba con muy buenos resultados en cuanto a selectividad y límite de detección.¹⁰¹

¹⁰¹ del Campo, O.; Carbayo, A.; Cuevas, J.V.; Muñoz, A.; García-Herbosa, G.; Moreno, D.; Ballesteros, E.; Basurto, S.; Gómez, T.; Torroba, T., *Chemical Communications* **2008**, 4576-4578

PARTE II

INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA SUMINISTRO DE HIDRÓGENO

APÉNDICES

APÉNDICES

APÉNDICE I: Criterio seguido para el estudio de la planaridad del entorno plano cuadrada del paladio en los complejos C4, C6 y C12

El estudio se ha realizado mediante el uso del programa cristalográfico Mercury 1.3.

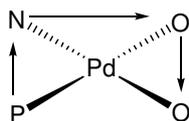


Figura 85. Criterio seguido para medir el ángulo de torsión.

En el dibujo se representa el orden de selección de los átomos a la hora de medir el ángulo de torsión y poder observar de una forma cuantitativa la desviación del plano en el entorno plano cuadrado del paladio en los diferentes complejos cristalizados.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 84. Ángulos de torsión.

Complejo	Ángulo de torsión
C4	7.05°
C6	9.62°
C12	9.11°

APÉNDICE II: Criterio seguido para el estudio de la planaridad del anillo quelato en los complejos C4, C6 y C12

El estudio se ha realizado mediante el uso del programa cristalográfico Mercury 1.3.

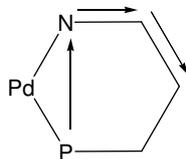


Figura 86. Criterio seguido para medir el ángulo de torsión.

En el dibujo se representa el orden de selección de los átomos a la hora de medir el ángulo de torsión y poder observar de una forma cuantitativa la no planaridad del anillo quelato en los diferentes complejos cristalizados.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 85. Ángulos de torsión.

Complejo	Ángulo de torsión
C4	13.95°
C6	17.66°
C12	9.64°

APÉNDICE III: Interacciones débiles presentes en sólido

Enlaces de Hidrógeno

La definición del enlace de hidrógeno como una interacción X-A...H cuya distancia es menor a la suma de radios de Van der Waals de H y A es demasiado restrictiva, ya que el enlace de hidrógeno puede ser detectado a mayores distancias. Si acotamos el enlace de hidrógeno, para interacciones del tipo X-A...H, todas las distancias H...A entre 3.0 y 3.2 Å se consideran potencialmente enlaces de hidrógeno.^{472,473} En cuanto al ángulo se pueden considerar ángulos mayores de 90° o incluso de 110°. Los ángulos cercanos a 180° son los que más favorecen al enlace de hidrógeno, visto como una incipiente reacción de transferencia de protones de X a A.⁴⁷⁴

Jeffrey⁶¹ clasificó los enlaces de hidrógeno en débil, moderado o fuertes según se muestra en la tabla 87.

Tabla 86. Clasificación de los enlaces según Jeffrey.

	fuerte	moderado	débil
Interacción X-A...H	principalmente covalente	principalmente electrostática	electrostática
d(H...A) (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	> 2.2
Elongación de X-H	0.08-0.25	0.02-0.08	< 0.02
X-H vs. H...A	X-H ~ H...A	X-H < H...A	X-H > H...A
d(X...A) (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	> 3.2
Direccionalidad	alta	moderada	débil
Ángulo de enlace (°)^a	175-180	130-180	90-180
E de enlace (kcal/mol)	15-40	4-15	< 4
IR (ν) desplazamiento	> 25 %	5-25 %	< 5 %

^a Desiraju, G.R.; Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press. **1999**

Interacciones entre anillos aromáticos

Las interacciones entre anillos aromáticos pueden contribuir en el autoensamblaje de las moléculas o en procesos de reconocimiento molecular cuando se forman estructuras extensas a partir de subestructuras que poseen fragmentos aromáticos.⁴⁷⁵⁻⁴⁷⁷

En el área de los compuestos de coordinación, normalmente la atención se dirige a las distancias de enlace metal-ligando y los ángulos en los que participa el metal, perdiéndose así la información adicional que nos proporciona el empaquetamiento de las moléculas en el cristal. Mientras que el enlace de hidrógeno se estudia habitualmente en la estructura del cristal, la posibilidad de interacciones entre anillos aromáticos no está normalmente bien descrita. Sin embargo, recientemente se ha observado un creciente número de referencias a las interacciones entre anillos aromáticos.

En la disposición espacial de dos anillos aromáticos se puede distinguir entre la situación de apilamiento y la "T-shaped", como se muestra en la figura 87.

⁴⁷² Jeffrey, G.A., *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer, Berlin, **1991**

⁴⁷³ Jeffrey, G.A., *Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, **1997**

⁴⁷⁴ Steiner, T.; Desiraju, G.R., *Chemical Communications* **1998**, 891-892

⁴⁷⁵ Amabilino, D.B.; Stoddart, J.F., *Chemical Reviews* **1995**, 95, 2725-2828

⁴⁷⁶ Claesens, C.G.; Stoddart, J.F., *Journal of Physical Organic Chemistry* **1997**, 10, 254-272

⁴⁷⁷ Hirsch, K.A.; Wilson, S.R.; Moore, J.S., *Chemistry European Journal* **1997**, 3, 765-771

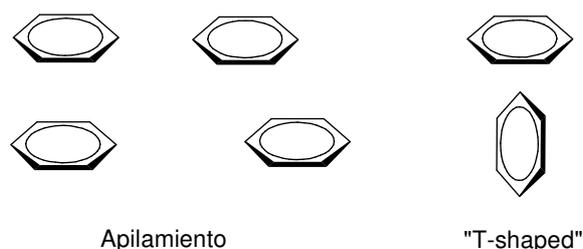


Figura 87. Posibles disposiciones espaciales de los anillos aromáticos.

La conformación en T es una interacción del tipo C-H... π .⁴⁷⁸⁻⁴⁸¹ Por su parte el apilamiento no tiene porqué ser un alineamiento "face-to-face" perfecto sino que pueden estar desplazados el uno respecto del otro. Normalmente se usa el término interacción π - π para apilamientos de grupos aromáticos con los planos moleculares prácticamente paralelos separados por distancias entre planos entre 3.3 y 3.8 Å.

Las propiedades del benceno, que sin duda parece el sistema π ideal, lo han convertido en objeto de estudios teóricos para explicar las interacciones entre anillos aromáticos.⁴⁸²⁻⁴⁸⁹

El aumento del anillo del areno hace que sea cada vez más favorable la situación de apilamiento.^{506,490}

Hunter y Sanders⁴⁹¹ describieron una serie de reglas basadas en un modelo de distribución de cargas en un sistema π donde se separan el fragmento σ y los electrones π , y se asume que las interacciones σ - π son resultado de atracciones π - π que se convierten en repulsiones. Dichas reglas permiten estudiar cualitativamente las interacciones π - π .

Estas reglas son las siguientes para sistemas no polarizados:

- 1.- La repulsión π - π domina en el alineamiento "face to face".
- 2.- La atracción σ - π domina en la estructura σ - π .
- 3.- La atracción σ - π domina en la estructura de alineamiento desplazada.

⁴⁷⁸ Nishio, M.; Hirota, M.; Umezama, Y., *The CH- π interaction (Evidence, Nature and Consequences)*, Wiley-VCH, New York, **1998**

⁴⁷⁹ Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Honda, K.; Uzawa, J.; Nishio, M., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1998**, 71, 1207-1213

⁴⁸⁰ Calhorada, M.J., *Chemical Communications* **2000**, 801-809

⁴⁸¹ Desiraju, G.R.; Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond (IUCr Monograph on Crystallography 9)*, Oxford Science Publ. **1999**

⁴⁸² Chipot, C.; Jaffe, R.; Maigret, B.; Pearman, D.A.; Kollman, P.A., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 11217-11224

⁴⁸³ Hunter, C.A., *Chemical Society Reviews* **1994**, 23, 101-109

⁴⁸⁴ Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P., *Chemical Reviews* **2000**, 100, 143-168

⁴⁸⁵ Williams, D.E.; Xiao, Y., *Acta Crystallographica Section A* **1993**, 49, 1-10

⁴⁸⁶ Williams, D.E., *Acta Crystallographica Section A* **1996**, 52, 326-328

⁴⁸⁷ Shoda, T.; Yamahara, K.; Okazaki, K.; Williams, D.E., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1994**, 313, 321-334

⁴⁸⁸ Xiao, Y.; Williams, D.E., *Chemical Physics Letters* **1993**, 215, 17-24

⁴⁸⁹ Williams, D.E., *Chemical Physics Letters* **1992**, 192, 538-543

⁴⁹⁰ Goddard, R.; Haenel, M.W.; Herndon, W.C.; Krüger, C.; Zander, M., *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 30-41

⁴⁹¹ Hunter, C.A.; Sanders, K.M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 5525-5534

Para los sistemas polarizados es necesario introducir otras tres reglas:

4.- En la interacción entre átomos muy cargados, domina la interacción entre las cargas.

5.- Una interacción "face to face" favorable con la participación de sitios neutros o ligeramente polarizados, requiere para la polarización π un átomo con una deficiente densidad electrónica π en el anillo aromático.

6.- Una interacción "face to face" favorable con la participación de sitios neutros o ligeramente polarizados, requiere para la polarización σ un átomo cargado positivamente en el anillo aromático.

Los estudios experimentales muestran que los sustituyentes electrón atractores o los heteroátomos conducen a las interacciones π - π más fuertes. El apilamiento "face to face" se favorece cuando ambas partes son pobres en electrones, mientras que los grupos dadores de electrones desfavorecen esta geometría.

Resumiendo, el orden de estabilidad de dos sistemas π que interactúan es:



Las distancias son medidas entre los centroides de los dos anillos aromáticos y el ángulo de desplazamiento se mide por el ángulo formado entre el vector centroide-centroide y la normal a uno de los planos aromáticos.

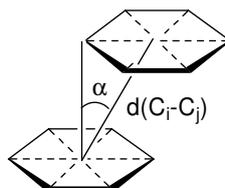


Figura 88. Criterio seguido para medir la distancia y el ángulo entre dos anillos aromáticos.

Las distancias centroide-centroide entre 3.4 y 3.8 Å son habitualmente consideradas como interacciones π - π .⁴⁹²

Para una distancia centroide-centroide de 3.8 Å y un ángulo de desplazamiento de 20° aproximadamente, corresponde con un desplazamiento horizontal de 1.3 Å, donde un átomo de hidrógeno de un anillo aromático se encuentra encima del centro del otro anillo y su átomo de hidrógeno está sobre un átomo de carbono de este segundo anillo.⁶¹

Interacciones CH- π

La interacción CH- π es un tipo débil de enlace de hidrógeno,⁴⁹³ tratándose de una interacción entre un ácido y una base débiles, en contra del enlace de hidrógeno típico que se considera se forma entre un ácido y una base fuertes.

Aunque débil, la interacción CH- π juega un papel muy importante en el empaquetamiento cristalino, demostrando que esta interacción es algo más que una fuerza de dispersión.

⁴⁹² Janiak, C.J., *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2000**, 3885-3896

⁴⁹³ Desiraju, G.R.; Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**

Okawa *et al.*^{494,495} fueron los primeros en subrayar la importancia de la interacción CH- π en la formación estereoselectiva de complejos con metales de transición.

La relevancia de estas interacciones⁴⁹⁶ en la estructura de los complejos de coordinación y organometálicos ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas.⁴⁹⁷

Hay que tener en cuenta que la energía de este tipo de enlaces es menor que la de los enlaces de hidrógeno convencionales, aunque dentro de la misma magnitud. Este hecho hace que estos enlaces no puedan competir con enlaces de hidrógeno de tipo X-H \cdots O/N. Sin embargo, en este tipo de interacción cualquier parte del anillo aromático puede servir como aceptor, lo que hace q estos enlaces C-H \cdots π puedan formarse en condiciones estéricas adversas para otro tipo de enlaces de hidrógeno.⁴⁹⁸

⁴⁹⁴ Okawa, H.; Numata, A.; Mio, A.; Kida, S., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1980**, 53, 2248-2251

⁴⁹⁵ Okawa, H.; Ueda, K.; Kida, S.; *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 1594-1598

⁴⁹⁶ Nishio, M.; Hirota, M.; Umezama, Y., *The CH- π Interaction-Evidence, Nature and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**

⁴⁹⁷ Suezawa, H.; Yoshida, T.; Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Nishio, M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 3148-3155

⁴⁹⁸ Desiraju, G.R.; Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press. **1999**

APÉNDICE IV: Datos cristalográficos del complejo C4

C(26), C(27) y C(28) fueron refinados con restricciones posicionales. C(27) está desordenado (desplazado) entre dos posiciones con ocupación 0.25, C26 y C(28) se refinaron con un factor de ocupación de 0.5. A todos los átomos (exceptuando los de hidrógeno) se les asignaron parámetros de desplazamiento anisotrópicos y se refinaron sin restricciones de posicionamiento. Los átomos de hidrógeno fueron restringidos a posiciones ideales y refinados con parámetros de desplazamiento isotópicos fijos.

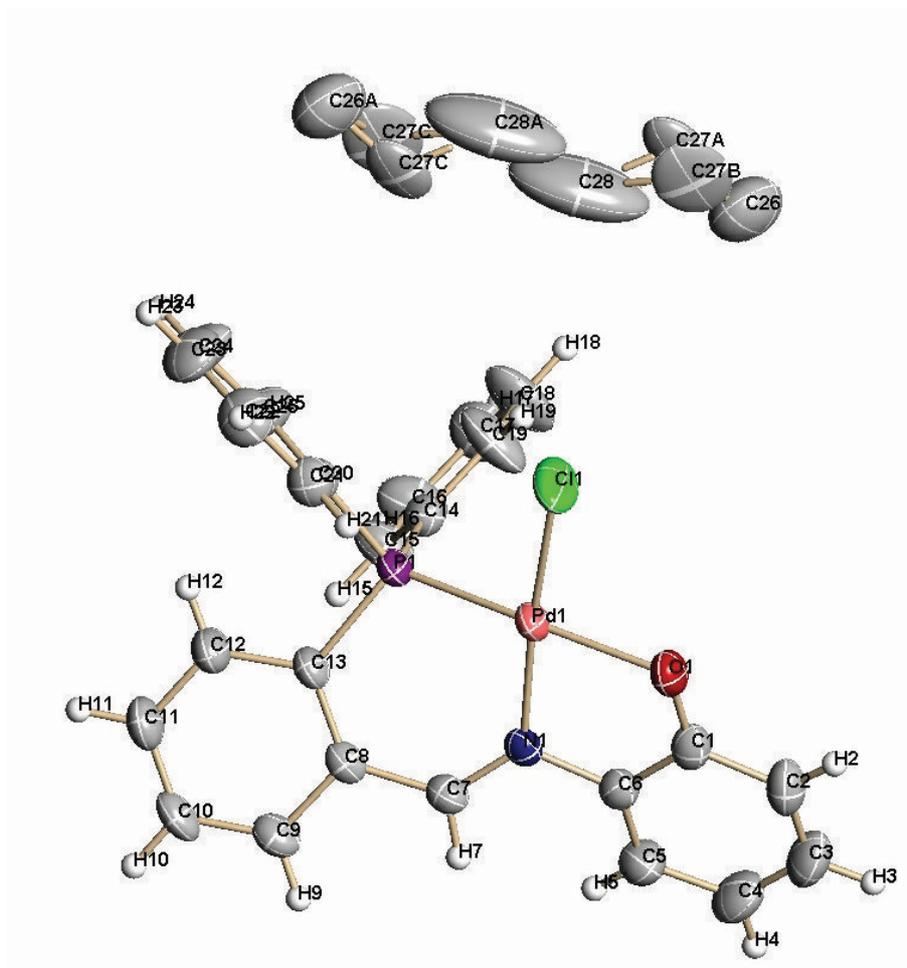


Figura 89. Estructura molecular del complejo $[\text{Pd}\{2-(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{Cl}]\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**C4**).

Tabla 87. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo (**C4**).

Fórmula empírica	C ₅₃ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Pd ₂	
Peso molecular	1080.49	
Temperatura	293(2) K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda	a = 10.4716(9) Å	α = 79.939(2)°
	b = 10.7759(10) Å	β = 74.7020(10)°
	c = 12.1189(11) Å	γ = 70.8850(10)°
Volumen	1240.46(19) Å ³	
Z	1	
Densidad calculada	1.446 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.938 mm ⁻¹	
F(000)	542	
Tamaño del cristal	0.50 x 0.20 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.75 a 25.00°	
Índices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones recogidas	11781	
Reflexiones independientes	4281 [R _{int} = 0.0260]	
Método de refinamiento	mínimos cuadrados en F ² , matriz completa	
Datos / parámetros	4281 / 307	
GOF en F ²	1.203	
Índices R finales [I > 2σ > I]	R ₁ = 0.0356, wR ₂ = 0.1200	
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0406, wR ₂ = 0.1330	
Densidad electrónica residual	1.013 y -0.587 eÅ ⁻³	

Tabla 88. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo (**C4**).

Pd(1)-N(1)	2.007(4)	Pd(1)-O(1)	2.046(3)
Pd(1)-P(1)	2.1972(11)	Pd(1)-Cl(1)	2.2730(13)
P(1)-C(20)	1.804(4)	P(1)-C(14)	1.806(4)
P(1)-C(13)	1.815(4)	N(1)-C(7)	1.282(6)
N(1)-C(6)	1.431(6)	O(1)-C(1)	1.315(6)
C(1)-C(2)	1.406(7)	C(1)-C(6)	1.413(6)
C(2)-C(3)	1.345(8)	C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.381(9)	C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.391(7)	C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.373(6)	C(5)-H(5)	0.9300
C(7)-C(8)	1.449(6)	C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(13)	1.396(6)	C(8)-C(9)	1.402(6)
C(9)-C(10)	1.369(7)	C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.367(7)	C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.373(7)	C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-C(13)	1.389(6)	C(12)-H(12)	0.9300
C(14)-C(15)	1.363(7)	C(14)-C(19)	1.391(7)
C(15)-C(16)	1.381(7)	C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.353(9)	C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.353(9)	C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-C(19)	1.373(8)	C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-H(19)	0.9300	C(20)-C(25)	1.379(6)
C(20)-C(21)	1.380(6)	C(21)-C(22)	1.400(7)
C(21)-H(21)	0.9300	C(22)-C(23)	1.337(8)
C(22)-H(22)	0.9300	C(23)-C(24)	1.376(9)
C(23)-H(23)	0.9300	C(24)-C(25)	1.374(7)
C(24)-H(24)	0.9300	C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-C(27A)	1.444(18)	C(26)-C(27B)	1.482(19)
C(27A)-C(28)	1.43(5)	C(27B)-C(28)	1.66(5)
C(28)-C(28)#1	1.53(7)		
N(1)-Pd(1)-O(1)	82.93(13)	N(1)-Pd(1)-P(1)	91.95(10)
O(1)-Pd(1)-P(1)	169.89(9)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	174.75(10)
O(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.91(10)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.30(5)
C(13)-P(1)-Pd(1)	110.68(14)	C(7)-N(1)-C(6)	120.4(4)
C(7)-N(1)-Pd(1)	129.6(3)	C(6)-N(1)-Pd(1)	109.6(3)
C(1)-O(1)-Pd(1)	109.6(3)	O(1)-C(1)-C(2)	122.7(4)
O(1)-C(1)-C(6)	120.8(4)	C(2)-C(1)-C(6)	116.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(5)	C(3)-C(2)-H(2)	118.9
C(1)-C(2)-H(2)	118.9	C(2)-C(3)-C(4)	120.4(5)

C(2)-C(3)-H(3)	119.8	C(4)-C(3)-H(3)	119.8
C(3)-C(4)-C(5)	120.1(5)	C(3)-C(4)-H(4)	120.0
C(5)-C(4)-H(4)	120.0	C(6)-C(5)-C(4)	119.4(5)
C(6)-C(5)-H(5)	120.3	C(4)-C(5)-H(5)	120.3
C(5)-C(6)-C(1)	121.4(4)	C(5)-C(6)-N(1)	124.2(4)
C(1)-C(6)-N(1)	114.4(4)	N(1)-C(7)-C(8)	128.7(4)
N(1)-C(7)-H(7)	115.7	C(8)-C(7)-H(7)	115.7
C(13)-C(8)-C(9)	118.1(4)	C(13)-C(8)-C(7)	126.5(4)
C(9)-C(8)-C(7)	115.3(4)	C(10)-C(9)-C(8)	121.9(4)
C(10)-C(9)-H(9)	119.0	C(8)-C(9)-H(9)	119.0
C(11)-C(10)-C(9)	119.4(4)	C(11)-C(10)-H(10)	120.3
C(9)-C(10)-H(10)	120.3	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(5)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(11)-C(12)-C(13)	121.7(5)	C(11)-C(12)-H(12)	119.1
C(13)-C(12)-H(12)	119.1	C(12)-C(13)-C(8)	118.8(4)
C(12)-C(13)-P(1)	119.5(3)	C(8)-C(13)-P(1)	121.7(3)
C(15)-C(14)-C(19)	117.7(5)	C(15)-C(14)-P(1)	123.9(4)
C(19)-C(14)-P(1)	118.4(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.0(5)
C(14)-C(15)-H(15)	119.5	C(16)-C(15)-H(15)	119.5
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(5)	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(18)-C(17)-C(16)	119.9(5)
C(18)-C(17)-H(17)	120.1	C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(17)-C(18)-C(19)	120.3(6)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(19)-C(18)-H(18)	119.8	C(18)-C(19)-C(14)	120.7(6)
C(18)-C(19)-H(19)	119.7	C(14)-C(19)-H(19)	119.7
C(25)-C(20)-C(21)	119.0(4)	C(25)-C(20)-P(1)	121.0(4)
C(21)-C(20)-P(1)	119.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)	119.3(5)
C(20)-C(21)-H(21)	120.3	C(22)-C(21)-H(21)	120.3
C(23)-C(22)-C(21)	120.5(5)	C(23)-C(22)-H(22)	119.8
C(21)-C(22)-H(22)	119.8	C(22)-C(23)-C(24)	121.0(5)
C(22)-C(23)-H(23)	119.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.5
C(25)-C(24)-C(23)	119.1(5)	C(25)-C(24)-H(24)	120.5
C(23)-C(24)-H(24)	120.5	C(24)-C(25)-C(20)	121.0(5)
C(24)-C(25)-H(25)	119.5	C(20)-C(25)-H(25)	119.5
C(27A)-C(26)-C(27B)	28.7(11)	C(28)-C(27A)-C(26)	110(2)
C(26)-C(27B)-C(28)	97(2)	C(27A)-C(28)-C(28)#1	117(2)
C(27A)-C(28)-C(27B)	25.8(13)	C(28)#1-C(28)-C(27B)	119(3)

APÉNDICE V: Datos cristalográficos del complejo C6

A todos los átomos (exceptuando los de hidrógeno) se les asignaron parámetros de desplazamiento anisotrópicos y se refinaron sin restricciones de posicionamiento. Los átomos de hidrógeno fueron restringidos a posiciones ideales y refinados con parámetros de desplazamiento isotópicos fijos.

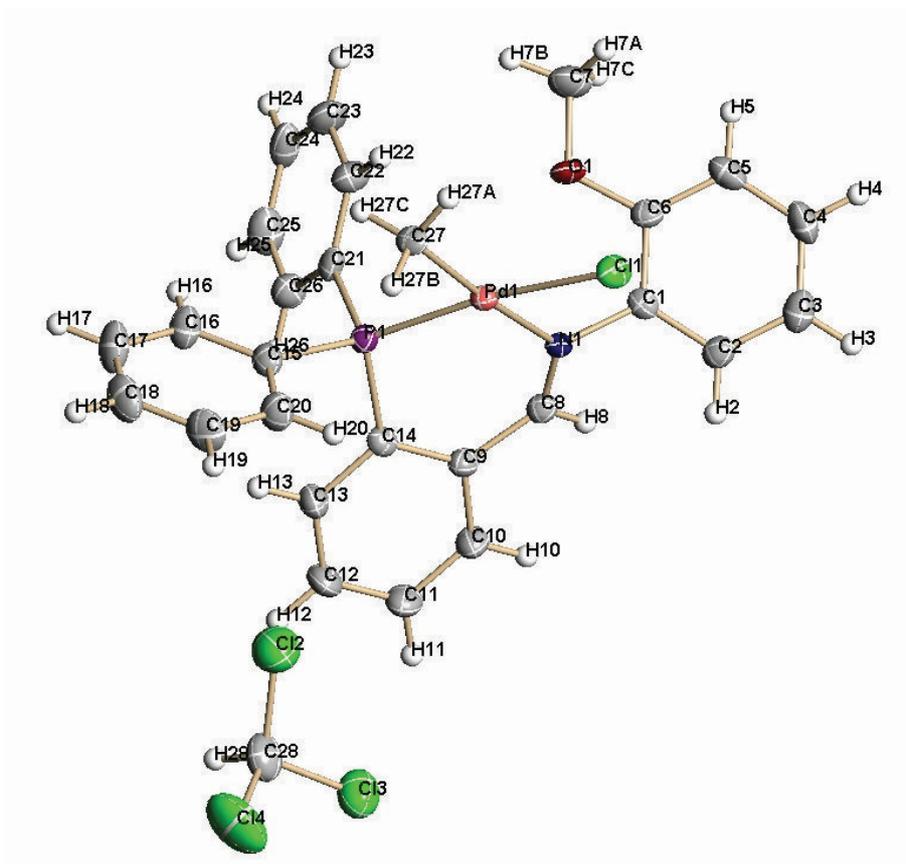


Figura 90. Estructura molecular del complejo $[Pd\{2-(2-OMeC_6H_4N=CHC_6H_4P(C_6H_5)_2)\}CIME] \cdot CHCl_3$ (**C6**).

Tabla 89. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo (**C6**).

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₆ Cl ₄ NOPPd	
Peso molecular	671.67	
Temperatura	173(2) K	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/c	
Dimensiones de la celda	a = 11.436(3) Å	α = 90°
	b = 14.400(3) Å	β = 90.810(4)°
	c = 17.133(4) Å	γ = 90°
Volumen	2821.2(11) Å ³	
Z	4	
Densidad calculada	1.581 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.116 mm ⁻¹	
F(000)	1352	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.10 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.78 a 25.00°	
Índices	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflexiones recogidas	26641	
Reflexiones independientes	4947 [R _{int} = 0.0499]	
Método de refinamiento	mínimos cuadrados en F ² , matriz completa	
Datos / parámetros	4947 / 327	
GOF en F ²	1.149	
Índices R finales [I > 2σ > I]	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0807	
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.1008	
Densidad electrónica residual	0.510 y -0.467 eÅ ⁻³	

Tabla 90. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo (**C6**).

Pd(1)-C(27)	2.054(3)	Pd(1)-N(1)	2.159(3)
Pd(1)-P(1)	2.1861(10)	Pd(1)-Cl(1)	2.3843(10)
P(1)-C(21)	1.813(4)	P(1)-C(14)	1.818(4)
P(1)-C(15)	1.820(4)	N(1)-C(8)	1.270(4)
N(1)-C(1)	1.446(4)	O(1)-C(6)	1.366(4)
O(1)-C(7)	1.436(4)	C(1)-C(6)	1.375(5)
C(1)-C(6)	1.397(5)	C(1)-C(6)	1.397(5)
C(2)-C(3)	1.379(5)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.373(6)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.383(6)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.378(5)	C(5)-H(5)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800	C(8)-C(9)	1.463(5)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.397(5)
C(9)-C(14)	1.411(5)	C(10)-C(11)	1.379(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.372(6)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.389(5)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.400(5)
C(13)-H(13)	0.9500	C(15)-C(16)	1.382(5)
C(15)-C(20)	1.392(5)	C(16)-C(17)	1.382(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.372(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.375(6)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.377(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.381(5)	C(21)-C(26)	1.382(5)
C(22)-C(23)	1.383(5)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.375(6)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.362(6)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.380(5)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
Cl(2)-C(28)	1.756(5)	Cl(3)-C(28)	1.740(5)
Cl(4)-C(28)	1.726(5)	C(28)-H(28)	1.0000
C(27)-Pd(1)-N(1)	173.91(12)	C(27)-Pd(1)-P(1)	90.49(11)
N(1)-Pd(1)-P(1)	89.09(8)	C(27)-Pd(1)-Cl(1)	89.31(11)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.94(8)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	172.00(3)
C(21)-P(1)-C(14)	104.88(17)	C(21)-P(1)-C(15)	106.53(16)

APÉNDICES

C(14)-P(1)-C(15)	103.13(16)	C(21)-P(1)-Pd(1)	112.47(12)
C(14)-P(1)-Pd(1)	109.99(12)	C(15)-P(1)-Pd(1)	118.64(13)
C(8)-N(1)-C(1)	116.6(3)	C(8)-N(1)-Pd(1)	128.7(2)
C(1)-N(1)-Pd(1)	114.4(2)	C(6)-O(1)-C(7)	116.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	120.5(3)	C(2)-C(1)-N(1)	120.0(3)
C(6)-C(1)-N(1)	119.3(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.8(4)
C(1)-C(2)-H(2)	120.1	C(3)-C(2)-H(2)	120.1
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(4)	C(4)-C(3)-H(3)	120.2
C(2)-C(3)-H(3)	120.2	C(3)-C(4)-C(5)	121.2(4)
C(3)-C(4)-H(4)	119.4	C(5)-C(4)-H(4)	119.4
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(4)	C(6)-C(5)-H(5)	120.3
C(4)-C(5)-H(5)	120.3	O(1)-C(6)-C(5)	124.9(3)
O(1)-C(6)-C(1)	115.7(3)	C(5)-C(6)-C(1)	119.4(3)
O(1)-C(7)-H(7A)	109.5	O(1)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	O(1)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
N(1)-C(8)-C(9)	127.3(3)	N(1)-C(8)-H(8)	116.3
C(9)-C(8)-H(8)	116.3	C(10)-C(9)-C(14)	119.1(3)
C(10)-C(9)-C(8)	114.9(3)	C(14)-C(9)-C(8)	126.0(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121.7(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.2
C(9)-C(10)-H(10)	119.2	C(12)-C(11)-C(10)	119.7(4)
C(12)-C(11)-H(11)	120.2	C(10)-C(11)-H(11)	120.2
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(13)-C(12)-H(12)	120.0	C(12)-C(13)-C(14)	121.6(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.2	C(14)-C(13)-H(13)	119.2
C(13)-C(14)-C(9)	118.1(3)	C(13)-C(14)-P(1)	119.9(3)
C(9)-C(14)-P(1)	122.0(3)	C(16)-C(15)-C(20)	118.9(3)
C(16)-C(15)-P(1)	123.7(3)	C(20)-C(15)-P(1)	117.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.7(4)	C(15)-C(16)-H(16)	119.6
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(18)-C(17)-C(16)	119.6(4)
C(18)-C(17)-H(17)	120.2	C(16)-C(17)-H(17)	120.2
C(17)-C(18)-C(19)	120.4(4)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(19)-C(18)-H(18)	119.8	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(4)
C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(20)-C(19)-H(19)	119.9
C(19)-C(20)-C(15)	120.1(4)	C(19)-C(20)-H(20)	119.9
C(15)-C(20)-H(20)	119.9	C(22)-C(21)-C(26)	119.0(3)
C(22)-C(21)-P(1)	118.5(3)	C(26)-C(21)-P(1)	122.6(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.4(4)	C(21)-C(22)-H(22)	119.8
C(23)-C(22)-H(22)	119.8	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(4)
C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(25)-C(24)-C(23)	119.4(4)	C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(23)-C(24)-H(24)	120.3	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(4)
C(24)-C(25)-H(25)	119.5	C(26)-C(25)-H(25)	119.5
C(25)-C(26)-C(21)	119.9(4)	C(25)-C(26)-H(26)	120.0
C(21)-C(26)-H(26)	120.0	Pd(1)-C(27)-H(27A)	109.5
Pd(1)-C(27)-H(27B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
Pd(1)-C(27)-H(27C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	Cl(4)-C(28)-Cl(3)	111.1(3)
Cl(4)-C(28)-Cl(2)	110.2(3)	Cl(3)-C(28)-Cl(2)	111.3(2)
Cl(4)-C(28)-H(28)	108.0	Cl(3)-C(28)-H(28)	108.0
Cl(2)-C(28)-H(28)	108.0		

APÉNDICE VI: Datos cristalográficos del complejo C12

A todos los átomos (exceptuando los de hidrógeno) se les asignaron parámetros de desplazamiento anisotrópicos y se refinaron sin restricciones de posicionamiento. Los átomos de hidrógeno H(2A) y H(2B) fueron localizados en el mapa de diferencia de densidad electrónica, se les asignaron parámetros de desplazamiento isotrópico y se refinaron sin restricciones posicionales. El resto de átomos de hidrógeno fueron restringidos a posiciones ideales y refinados con parámetros de desplazamiento isotrópicos fijos. Los átomos de oxígeno O(7) y O(8) fueron refinados sin los átomos de hidrógeno. Se usaron factores de dispersión de complejos con átomos neutros.

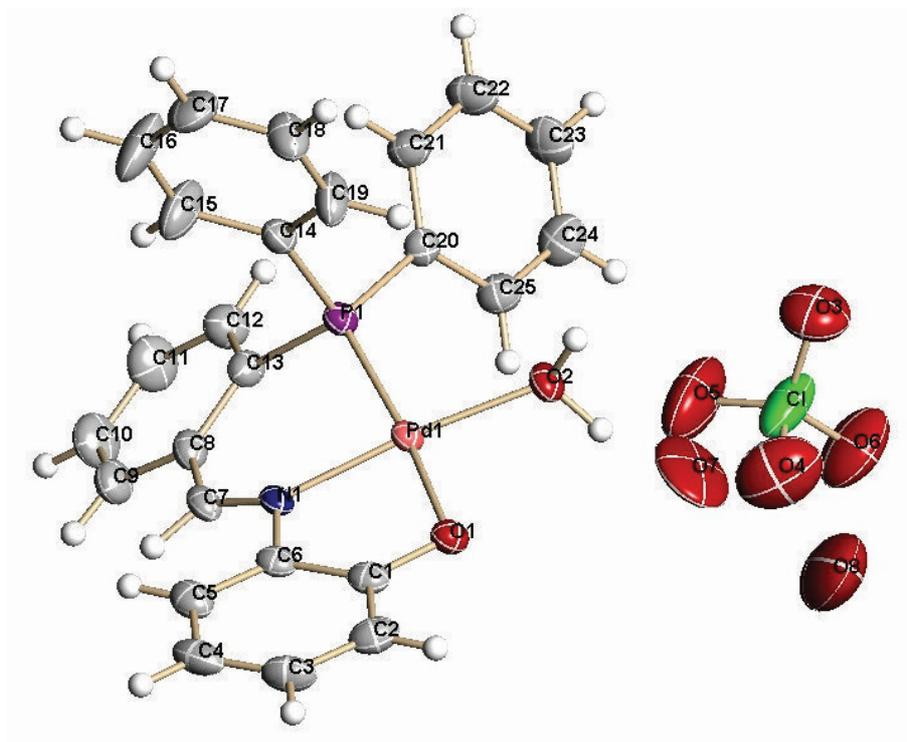


Figura 91. Estructura molecular del complejo $[\text{Pd}\{2-(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\}\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C12).

Tabla 91. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo (**C12**).

Fórmula empírica	C ₂₅ H ₂₁ ClNO _{7.5} PPd	
Peso molecular	628.25	
Temperatura	173(2) K	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensiones de la celda	a = 18.345(2) Å	α = 90°
	b = 22.576(3) Å	β = 122.192(2)°
	c = 14.7100(17) Å	γ = 90°
Volumen	5155.7(11) Å ³	
Z	8	
Densidad calculada	1.619 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.933 mm ⁻¹	
F(000)	2528	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.20 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.59 a 25.00°	
Índices	-21 ≤ h ≤ 21, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones recogidas	24303	
Reflexiones independientes	4531 [R _{int} = 0.0428]	
Método de refinamiento	mínimos cuadrados en F ² , matriz completa	
Datos / parámetros	4531 / 336	
GOF en F ²	1.104	
Índices R finales [I > 2σ > I]	R ₁ = 0.0482, wR ₂ = 0.1334	
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0596, wR ₂ = 0.1529	
Densidad electrónica residual	2.440 y -1.069 eÅ ⁻³	

Tabla 92. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo (**C12**).

O(4)-Cl	1.511(8)	Pd(1)-N(1)	1.994(4)
Pd(1)-O(2)	2.048(4)	Pd(1)-O(1)	2.065(4)
Pd(1)-P(1)	2.2088(14)	P(1)-C(13)	1.804(5)
P(1)-C(20)	1.809(5)	P(1)-C(14)	1.812(5)
N(1)-C(7)	1.287(7)	N(1)-C(6)	1.441(7)
O(1)-C(1)	1.355(6)	O(2)-H(2A)	1.00(2)
O(2)-H(2B)	0.97(2)	O(3)-Cl	1.421(6)
O(5)-Cl	1.387(7)	O(6)-Cl	1.358(6)
C(1)-C(2)	1.398(8)	C(1)-C(6)	1.403(8)
C(2)-C(3)	1.386(9)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.378(10)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.392(9)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.393(8)	C(5)-H(5)	0.9500
C(7)-C(8)	1.451(8)	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.395(7)	C(8)-C(13)	1.416(8)
C(9)-C(10)	1.371(9)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.375(10)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.394(9)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.393(8)	C(12)-H(12)	0.9500
C(14)-C(19)	1.376(8)	C(14)-C(15)	1.394(8)
C(15)-C(16)	1.381(10)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.360(10)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.355(9)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.390(8)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.373(8)
C(20)-C(25)	1.412(8)	C(21)-C(22)	1.386(9)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.388(10)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.379(10)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.373(9)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-H(25)	0.9500
N(1)-Pd(1)-O(2)	174.73(16)	N(1)-Pd(1)-O(1)	83.42(16)
O(2)-Pd(1)-O(1)	91.97(15)	N(1)-Pd(1)-P(1)	90.65(13)
O(2)-Pd(1)-P(1)	94.32(12)	O(1)-Pd(1)-P(1)	168.49(11)
C(13)-P(1)-C(20)	107.8(2)	C(13)-P(1)-C(14)	106.3(2)
C(20)-P(1)-C(14)	107.3(2)	C(13)-P(1)-Pd(1)	109.85(18)
C(20)-P(1)-Pd(1)	117.34(18)	C(14)-P(1)-Pd(1)	107.82(18)
C(7)-N(1)-C(6)	120.1(4)	C(7)-N(1)-Pd(1)	129.4(4)
C(6)-N(1)-Pd(1)	109.8(3)	C(1)-O(1)-Pd(1)	108.9(3)

Pd(1)-O(2)-H(2A)	118(4)	Pd(1)-O(2)-H(2B)	123(4)
H(2A)-O(2)-H(2B)	104(5)	O(6)-Cl-O(5)	114.0(5)
O(6)-Cl-O(3)	114.2(5)	O(5)-Cl-O(3)	109.5(5)
O(6)-Cl-O(4)	105.5(5)	O(5)-Cl-O(4)	106.6(6)
O(3)-Cl-O(4)	106.3(4)	O(1)-C(1)-C(2)	121.6(5)
O(1)-C(1)-C(6)	119.5(5)	C(2)-C(1)-C(6)	119.0(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(6)	C(3)-C(2)-H(2)	120.2
C(1)-C(2)-H(2)	120.2	C(4)-C(3)-C(2)	121.6(6)
C(4)-C(3)-H(3)	119.2	C(2)-C(3)-H(3)	119.2
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(6)	C(3)-C(4)-H(4)	120.3
C(5)-C(4)-H(4)	120.3	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(6)
C(4)-C(5)-H(5)	120.1	C(6)-C(5)-H(5)	120.1
C(5)-C(6)-C(1)	120.6(5)	C(5)-C(6)-N(1)	123.4(5)
C(1)-C(6)-N(1)	115.9(5)	N(1)-C(7)-C(8)	129.1(5)
N(1)-C(7)-H(7)	115.5	C(8)-C(7)-H(7)	115.5
C(9)-C(8)-C(13)	118.7(5)	C(9)-C(8)-C(7)	115.9(5)
C(13)-C(8)-C(7)	125.4(5)	C(10)-C(9)-C(8)	121.6(6)
C(10)-C(9)-H(9)	119.2	C(8)-C(9)-H(9)	119.2
C(9)-C(10)-C(11)	119.6(6)	C(9)-C(10)-H(10)	120.2
C(11)-C(10)-H(10)	120.2	C(10)-C(11)-C(12)	120.6(6)
C(10)-C(11)-H(11)	119.7	C(12)-C(11)-H(11)	119.7
C(13)-C(12)-C(11)	120.3(6)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(12)-C(13)-C(8)	119.0(5)
C(12)-C(13)-P(1)	120.4(4)	C(8)-C(13)-P(1)	120.6(4)
C(19)-C(14)-C(15)	119.0(5)	C(19)-C(14)-P(1)	118.2(4)
C(15)-C(14)-P(1)	122.9(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.1(6)
C(16)-C(15)-H(15)	120.4	C(14)-C(15)-H(15)	120.4
C(17)-C(16)-C(15)	121.3(6)	C(17)-C(16)-H(16)	119.4
C(15)-C(16)-H(16)	119.4	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(6)
C(18)-C(17)-H(17)	119.9	C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(6)	C(17)-C(18)-H(18)	120.0
C(19)-C(18)-H(18)	120.0	C(14)-C(19)-C(18)	120.6(6)
C(14)-C(19)-H(19)	119.7	C(18)-C(19)-H(19)	119.7
C(21)-C(20)-C(25)	119.5(5)	C(21)-C(20)-P(1)	121.3(4)
C(25)-C(20)-P(1)	119.1(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(6)
C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(22)-C(21)-H(21)	119.8
C(21)-C(22)-C(23)	119.6(6)	C(21)-C(22)-H(22)	120.2
C(23)-C(22)-H(22)	120.2	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(6)
C(24)-C(23)-H(23)	119.8	C(22)-C(23)-H(23)	119.8
C(25)-C(24)-C(23)	120.1(6)	C(25)-C(24)-H(24)	119.9
C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(24)-C(25)-C(20)	119.9(6)
C(24)-C(25)-H(25)	120.1	C(20)-C(25)-H(25)	120.1